

**ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA PIRÓLISIS INTERMEDIA DE CAUCHO DE  
LLANTA USADA PARA PRODUCCIÓN DE COMBUSTIBLES LÍQUIDOS**

**YENNY MILENA SÁNCHEZ RODRÍGUEZ**

**DIEGO FERNANDO VILLAMIZAR RINCÓN**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS**

**ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**BUCARAMANGA**

**2014**

**ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA PIRÓLISIS INTERMEDIA DE CAUCHO DE  
LLANTA USADA PARA PRODUCCIÓN DE COMBUSTIBLES LÍQUIDOS**

**YENNY MILENA SÁNCHEZ RODRÍGUEZ**

**DIEGO FERNANDO VILLAMIZAR RINCÓN**

**Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al  
título de: Ingeniero Químico**

**Director:**

**María Paola Maradei García, PhD.**

**Codirector:**

**Ing. Claudia Patricia Tavera Ruiz**

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

**2014**

*Dedicado a,*

*A Dios, por ser mi guía, fortaleza y por permitirme cumplir un  
sueño más.*

*A mis padres, Ramiro y Gloria quienes a lo largo de mi vida siempre  
han velado por mi bienestar, felicidad y educación siendo mi apoyo  
y el motor de mi vida en todo momento.*

*A mi hermano, Sergio por su confianza, apoyo en todo momento y  
por animarme siempre a seguir adelante con mis sueños.*

*A mis tías, Isabel y Mercedes, por su amor y apoyo incondicional en  
cada momento de mi vida.*

*A mis colegas y amigos, por su acompañamiento en esta etapa de mi  
vida y por brindarme su valiosa amistad.*

*A mi familia, por su cariño, sus enseñanzas y por brindarme su  
amor incondicional.*

*Yenny Milena Sánchez R.*

## Dedicado

A *Dios* por darme salud y bendiciones en mi vida, y en especial mi hermosa familia.

A mi *madre María Isabel*, quien con todo mi cariño y mi amor para la persona que hizo todo en la vida para verme cumplir mis sueños, por motivarme y brindarme ese apoyo incondicional cuando sentía que la luz se apagaba, a ti eternamente mi corazón y mi agradecimiento.

A mis *nonos Fidel y Elsa*, quienes son mis otros padres, gracias a esa sabiduría que me brindaron, influyeron en mí la madurez para lograr todos los objetivos en la vida, por esta razón este triunfo es para ustedes, infinitas gracias por todo ese amor.

A mi *tio Juan Carlos*, por ser ese motivador incansable día a día recordándome frases que alivian y reparan el espíritu luchador '*keep walking*'. Gracias por tus inagotables deseos de colaboración y asesorías en todos los ámbitos de la vida, esta tesis es para ti. Gracias.

A mi *hermano Luis*, tú que has sabido alegrar los días con esos chistes súbitos y pensar de forma diferente a todos, este triunfo te lo dedico con todo mi amor y cariño.

A mi compañera de lucha, *Erika*, por brindarme amor, comprensión, estabilidad y en especial por ser ese ejemplo de lucha incansable e inquebrantable, esta tesis lleva mucho de ti. Gracias

Gracias a todas esas personas importantes en mi vida, que siempre estuvieron ahí para brindarme toda su ayuda, con todo mi cariño esta tesis también se las dedico a ustedes.

**DIEGO FERNANDO VILLAMIZAR RINCÓN**

## **AGRADECIMIENTOS**

A la profesora María Paola Maradei García, por permitirnos hacer parte de este proyecto, compartir con nosotros sus conocimientos y por la constante orientación y dedicación que nos brindó durante la realización de este proyecto.

A la ingeniera Claudia Patricia Tavera Ruiz, por su paciencia, colaboración, dedicación y acompañamiento en todas las etapas que comprendió este proyecto.

Al grupo de investigación INTERFASE, por su colaboración en el desarrollo de este proyecto de investigación.

Al Centro Integrado de Laboratorios de Ingeniería Química, por permitirnos llevar a cabo parte de nuestra investigación en sus instalaciones.

A la Universidad Industrial de Santander y a la Escuela de Ingeniería Química por darnos la oportunidad de formarnos como profesionales integrales.

## TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	17
<b>1. METODOLOGÍA</b> .....	21
1.1. DESCRIPCIÓN DE LA UNIDAD PILOTO DE PIRÓLISIS .....	21
1.2. ACTIVIDADES PRELIMINARES .....	23
1.2.1. CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA .....	23
1.3. PUESTA EN MARCHA .....	24
1.3.1. VERIFICACIÓN DE LA REPRODUCIBILIDAD Y CIERRE DE BALANCE .....	24
1.4. DESARROLLO EXPERIMENTAL .....	25
1.5. CARACTERIZACIÓN DEL ACEITE DE PIRÓLISIS .....	26
<b>2. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS</b> .....	<b>27</b>
2.1. CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA .....	27
2.2. PRUEBAS EXPERIMENTALES .....	28
2.3. ANÁLISIS VARIANZA ANOVA .....	29
2.4. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA Y EL FLUJO DE NITRÓGENO EN EL RENDIMIENTO DE ACEITE .....	30
2.5. TENDENCIA DEL RENDIMIENTO DE ACEITE .....	33
2.6. CARACTERIZACIÓN DEL ACEITE .....	33
2.7. CUANTIFICACIÓN DE AROMÁTICOS EN EL ACEITE .....	37
<b>3. CONCLUSIONES</b> .....	<b>41</b>
<b>4. RECOMENDACIONES</b> .....	<b>42</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>43</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>48</b>
<b>ANEXOS</b> .....	<b>53</b>

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
<b>Figura 1.</b> Metodología desarrollada para la realización del proyecto. ....	21
<b>Figura 2.</b> Unidad piloto para pirólisis intermedia de llanta usada. ....	22
<b>Figura 3.</b> Influencia de la temperatura y el flujo de nitrógeno sobre el rendimiento de aceite. ....	31
<b>Figura 4.</b> Diagrama de pareto del modelo de rendimiento de aceite teniendo en cuenta las interacciones de las variables. ....	32
<b>Figura 5.</b> Tendencia del rendimiento de aceite. ....	33
<b>Figura 6.</b> Comportamiento de la densidad a las diferentes condiciones de operación. ....	35
<b>Figura 7.</b> Comportamiento del PCS a las diferentes condiciones de operación. ....	36
<b>Figura 8.</b> Comportamiento de la acidez a las diferentes condiciones de operación. ....	37
<b>Figura 9.</b> Influencia de la temperatura y el flujo de nitrógeno en el rendimiento total de aromáticos. ....	39
<b>Figura 10.</b> Influencia de la temperatura en el rendimiento de aromáticos y limoneno para el flujo de nitrógeno de 155 Nml/min. ....	40

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
<b>Tabla 1.</b> Condiciones de operación a evaluar en el plan experimental.....	25
<b>Tabla 2.</b> Concentración en peso de NR, SBR y BR en la llanta. ....	27
<b>Tabla 3.</b> Resultados de pirólisis intermedia de llanta.....	28
<b>Tabla 4.</b> Análisis de varianza ANOVA para el rendimiento de aceite. ....	30
<b>Tabla 5.</b> Intervalos de confianza del 95,0% de los coeficientes estimados con interacciones entre las variables.....	32

## LISTA DE ANEXOS

Pág.

<b>ANEXO A.</b> PROTOCOLOS DE OPERACIÓN DE LA UNIDAD PILOTO DE PIRÓLISIS .....	53
<b>ANEXO B.</b> FORMATO           BITÁCORA           EXPERIMENTAL .....	59
<b>ANEXO C.</b> RESUMEN DE RESULTADOS PRUEBAS DEL PLAN EXPERIMENTAL .....	60
<b>ANEXO D.</b> ANÁLISIS PRÓXIMO DE CAUCHO DE LLANTA, NR, BR, SR Y SBR .....	62
<b>ANEXO E.</b> CÁLCULOS Y CURVAS DE CALIBRACIÓN PARA HALLAR LA CONCENTRACIÓN (%P) DE NR, SBR Y BR EN LA LLANTA.....	67
<b>ANEXO F.</b> ANÁLISIS DE VARIANZA ANOVA PARA EL RENDIMIENTO DE ACEITE .....	82
<b>ANEXO G.</b> INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA Y EL FLUJO DE NITRÓGENO, SOBRE LOS RENDIMIENTOS INDIVIDUALES DE LOS AROMÁTICOS OBTENIDOS.....	87

## RESUMEN

**TITULO:** ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA PIRÓLISIS INTERMEDIA DE CAUCHO DE LLANTA USADA PARA PRODUCCIÓN DE COMBUSTIBLES LÍQUIDOS \*

**AUTORES:** YENNY MILENA SÁNCHEZ RODRÍGUEZ Y DIEGO FERNANDO VILLAMIZAR RINCÓN \*\*

**PALABRAS CLAVES:** Rendimiento, aceite, llanta usada, temperatura, flujo de nitrógeno, compuestos aromáticos.

### DESCRIPCIÓN:

En el presente trabajo se dan a conocer los resultados del estudio experimental de la pirólisis intermedia de caucho de llanta usada para producción de combustibles líquidos y la composición de los principales compuestos presentes en el aceite de pirolisis (Benceno, Tolueno, Xilenos, Etilbenceno y Limoneno). Para ello se realizó un diseño experimental 4x3 y se definieron de acuerdo a la literatura las condiciones de operación para las variables de estudio: temperatura y flujo de nitrógeno. Se llevaron a cabo 12 pruebas experimentales por duplicado, con el fin de analizar la influencia de las variables de estudio en el rendimiento de aceite. Se obtuvo un rendimiento máximo de aceite de 42,6 %p bajo las condiciones de operación: temperatura 600°C, flujo de nitrógeno 233 Nml/min y tamaño de partícula inferior a 1mm. En cuanto a los principales compuestos del aceite, se encontró un rendimiento máximo de aromáticos (Benceno, Tolueno, Xilenos y Etilbenceno) a 466°C y flujo de nitrógeno de 155 Nml/min, para cuyas condiciones el rendimiento de limoneno disminuía, indicando de esta forma que el limoneno conlleva a reacciones que favorecen la producción de aromáticos. El ANOVA realizado indicó, que la temperatura es la variable más influyente sobre el modelo de rendimiento de aceite, mientras que el flujo de nitrógeno no presentó ninguna significancia estadística sobre éste. En promedio se obtuvo un aceite con una densidad de 850,80 kg/m<sup>3</sup>, un poder calorífico superior de 42,12 MJ/kg, y una acidez de 0,789 mg de KOH/g.

---

\* Trabajo de grado

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: María Paola Maradei García, PhD. Codirector: Ing. Claudia Patricia Tavera Ruiz.

## ABSTRACT

**HEADLINE:** EXPERIMENTAL STUDY OF USED TIRE INTERMEDIATE PYROLYSIS FOR PRODUCTION OF LIQUID FUELS\*.

**AUTHORS:** YENNY MILENA SÁNCHEZ RODRÍGUEZ AND DIEGO FERNANDO VILLAMIZAR RINCÓN\*\*

**KEYWORDS:** Yield, oil, used tire, temperature, nitrogen flow, aromatics compounds.

### DESCRIPTION:

The present report shows the results of the experimental study of pyrolysis of used tire intermediate rubber to be used in the production of liquid fuels and the composition of the major compounds present in oil pyrolysis (*benzene, toluene, xylenes, ethylbenzene and limonene*). An experimental design 4x3 was performed and It was defined the variables for the study according to literature: temperature and nitrogen flow. Twelve (12) experimental tests were carried out in duplicate to analyze the influence of the variables studied in the oil yield. The maximum oil yield obtained was 42,6 wt% under operation conditions as follow: temperature at 600°C, 233 Nml/min nitrogen flow and size particle lower than 1 mm. Regarding the main compounds of the oil, a maximum yield of aromatics (*benzene, toluene, xylenes and ethylbenzene*) was obtained at 466°C and 155 Nml/min of nitrogen flow, and under this conditions the limonene yield decreased, indicating that exist some reactions that leads to favor the production of aromatics. The ANOVA performed indicated that the temperature is the most influential variable on the performance model oil with a confidence level of 95%, while the nitrogen flow did not show any statistical significance on the model. On average, the oil was obtained with a density of 850.80 kg/m<sup>3</sup>, a higher calorific value of 42.12 MJ/kg, and an acidity of de 0,789 mg de KOH/g.

---

\* Undergraduate thesis

\*\* Physicochemical Faculty of Engineering. School of Chemical Engineering. Director: María Paola Maradei García, PhD. Co: Mr. Ruiz Claudia Patricia Tavera.

## INTRODUCCIÓN

Cerca de 61 mil toneladas de llantas salen de circulación en Colombia anualmente representando un problema creciente para el medio ambiente, ya que estas llantas en desuso son depositadas en basureros y vertederos sin ningún tratamiento adecuado pese a que su periodo de descomposición supera los 500 años [1].

Años atrás, ante la problemática creciente de la acumulación de este material, se empezó a usar la técnica de incineración no controlada, ya sea a cielo abierto o bajo techo, generando emisiones contaminantes como, material particulado, monóxido de carbono (CO), óxidos de azufre (SO<sub>x</sub>), óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), compuestos orgánicos volátiles (COV<sub>s</sub>), hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAH<sub>s</sub>), dioxinas, furanos, cloruro de hidrógeno, benceno, bifenilos policlorados (PCB<sub>s</sub>), y metales pesados como arsénico, cadmio, níquel, zinc, mercurio, cromo y vanadio [2].

Estas emisiones, además de causar un impacto ambiental considerable, afectan directamente la salud humana ocasionando daños agudos y crónicos, como irritación de la piel, ojos y membranas mucosas, depresión del sistema nervioso central, efectos respiratorios y cáncer (efectos mutagénicos).

Debido a estos problemas ambientales y de salud pública generados con este desecho, se han estudiado e implementado diferentes alternativas de aprovechamiento, tales como el coprocesamiento en la industria cementera, fabricación de canchas sintéticas, tapetes y modificación de asfaltos. El coprocesamiento, es usado principalmente en la industria cementera y consiste en el aprovechamiento del poder calorífico de la llanta para producir energía e incorporar el acero obtenido en el Clinker<sup>2</sup> [3].

La trituración mecánica es un proceso que permite la disminución del tamaño de la llanta y la separación del caucho de los otros elementos, como acero y textil, para

---

<sup>2</sup> Clíinker o Clinker Portland: es el principal componente del cemento Portland, el cemento más común.

ser utilizado en la fabricación de nuevos productos orientados a la manufactura de canchas sintéticas y tapetes, entre otros. Actualmente, es aplicado en la industria MUNDO LIMPIO, ubicada en el kilómetro 6 vía a Rio Negro, Antioquia [4].

Los asfaltos modificados son el resultado de una técnica que se emplea para disminuir fisuras y hundimientos en la capa de rodadura<sup>3</sup>, y consiste en adicionar a los asfaltos caucho en polvo con el fin de mejorar sus propiedades. Aplicado actualmente en Bogotá D.C [5,6].

En el ámbito industrial existen gran cantidad de productos que pueden ser fabricados a partir de llantas usadas, algunos de los productos elaborados son baldosas, pistas deportivas y recubrimientos antideslizantes. De otro lado, los usos artesanales representan una solución de inversión reducida, por ejemplo, bebederos, materas y parques infantiles [7].

Todos estos procesos aunque se presentan como posibles soluciones, no eliminan en su totalidad el problema. De acuerdo a un diagnóstico ambiental realizado en la ciudad de Bogotá, sólo el 30% de las llantas generadas son reutilizadas, y el 70% restante son incineradas o almacenadas en depósitos a cielo abierto. Esto implica que a pesar de las alternativas implementadas para su reutilización, ninguna de éstas ha sido tan efectiva y el problema sigue latente [8].

A raíz de la problemática no solucionada, son investigadas nuevas alternativas para aprovechamiento termoquímico, entre las cuales se encuentra la pirólisis. Este proceso se postula fuertemente como la mejor alternativa, ya que al realizarse en ausencia de oxígeno, se reducen considerablemente las emisiones de tipo COx, SOx y NOx. Además, se obtienen productos reutilizables a condiciones de reacción suaves [2].

El proceso de pirólisis consiste en descomponer la llanta usando calentamiento a temperaturas que oscilan entre 300 y 700°C, en ausencia de oxígeno, utilizando un

---

<sup>3</sup> Capa de rodadura: Es la capa superior del pavimento y sobre ella circulan los vehículos durante la vida útil de ésta. Debe ser resistente a la abrasión generada por el tráfico y a la agresión del medio ambiente.

gas inerte para el arrastre de los gases generados; comúnmente nitrógeno o helio. En este proceso, la materia sufre degradación térmica produciendo una descomposición de los elementos orgánicos volatilizables generando productos como gases, líquidos combustibles y componentes inorgánicos no volátiles. El líquido obtenido es una mezcla de hidrocarburos aromáticos, olefinas y parafinas con alto poder calorífico (42-44MJ/kg) que pueden usarse directamente como combustibles o ser usado para obtener otros productos derivados de interés en la industria petroquímica. Los gases son combustibles de alto poder calorífico y pueden ser reutilizables en el mismo proceso. El residuo sólido (char) es un candidato potencial como negro de humo<sup>4</sup> para la elaboración de nuevas llantas, o como precursor en la fabricación de carbón activado usado generalmente como absorbente en la industria del saneamiento de aguas y potabilización de aguas, eliminando contaminantes como metales pesados, componentes orgánicos y colorantes, entre otros [9,10].

En este proceso a temperaturas superiores a 550°C se ha evidenciado una ligera disminución en el rendimiento del residuo sólido, conocido como char, y del líquido y un aumento sustancial en la producción de gas; esta tendencia se conserva hasta los 1000°C donde la producción de líquido decrece hasta niveles despreciables. Se ha reportado de igual manera que la producción de char es baja a temperaturas altas y guarda esa tendencia hasta temperaturas por encima de 500°C. En cuanto a la producción de gas se ha evidenciado que a bajas temperaturas, tiempos prolongados de reacción y bajos flujos de nitrógeno, ésta es elevada. En resumen, en el proceso de pirólisis los productos obtenidos y sus características dependen estrictamente de las condiciones de operación (temperatura, presión, tamaño de partícula, tiempo de reacción, flujo de nitrógeno), alimentación y tipo de reactor. Con base en estas características, la pirólisis puede catalogarse como lenta, intermedia, rápida o flash favoreciéndose para cada una la producción de algún producto en especial [9,11].

---

<sup>4</sup> Negro de humo: es un material producido por la combustión incompleta de los productos derivados del petróleo, el uso más común es como pigmento y base de refuerzo en neumáticos para automóviles.

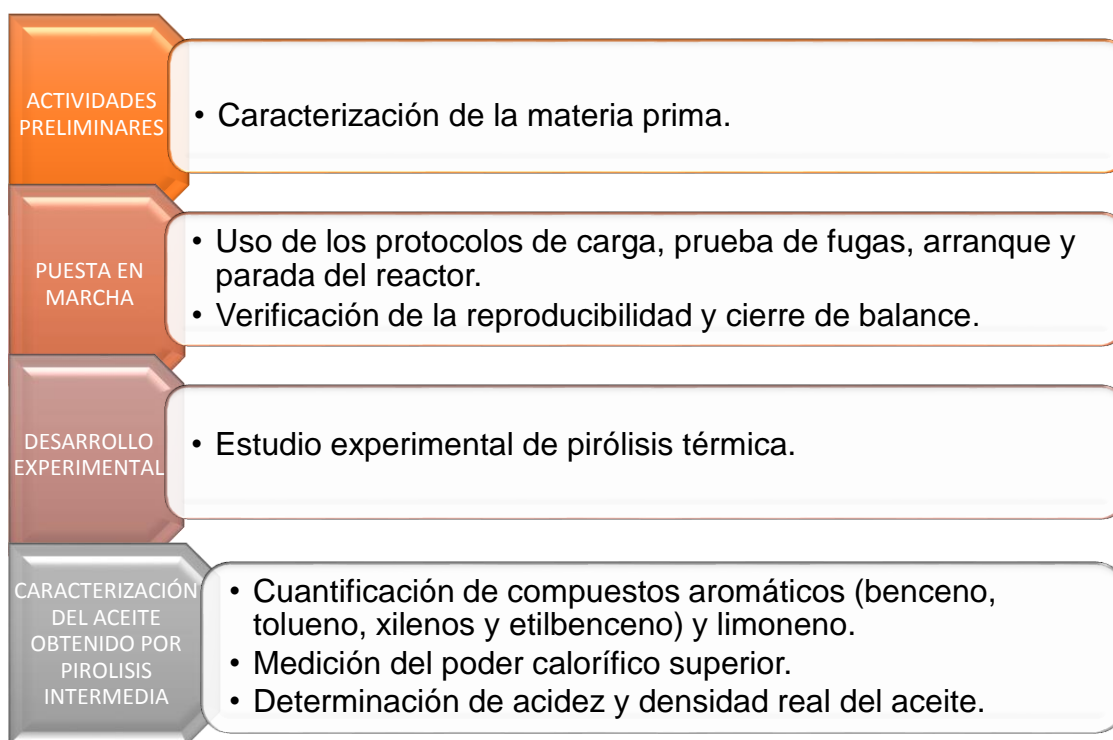
Este proyecto de investigación tiene como objetivo estudiar experimentalmente las condiciones de operación más favorables para la producción de aceite pirolítico a partir de caucho de llanta usada, y está centrando principalmente en los productos aromáticos contenidos en éste, los cuales cuentan con un alto valor agregado.

Con este proyecto se pretende entonces estudiar la producción de materiales valiosos a partir de llantas desechadas mediante el proceso de pirólisis mitigando a su vez, y en gran proporción, los problemas ambientales que acarrearán su disposición final al ambiente.

## 1. METODOLOGÍA

En este capítulo, se describe el procedimiento que se llevó a cabo para la realización del estudio experimental de pirólisis intermedia de caucho de llanta usada para producción de combustibles líquidos. En la Figura 1 se presentan las actividades realizadas para el cumplimiento de los objetivos planteados.

**Figura 1.** Metodología desarrollada para la realización del proyecto.

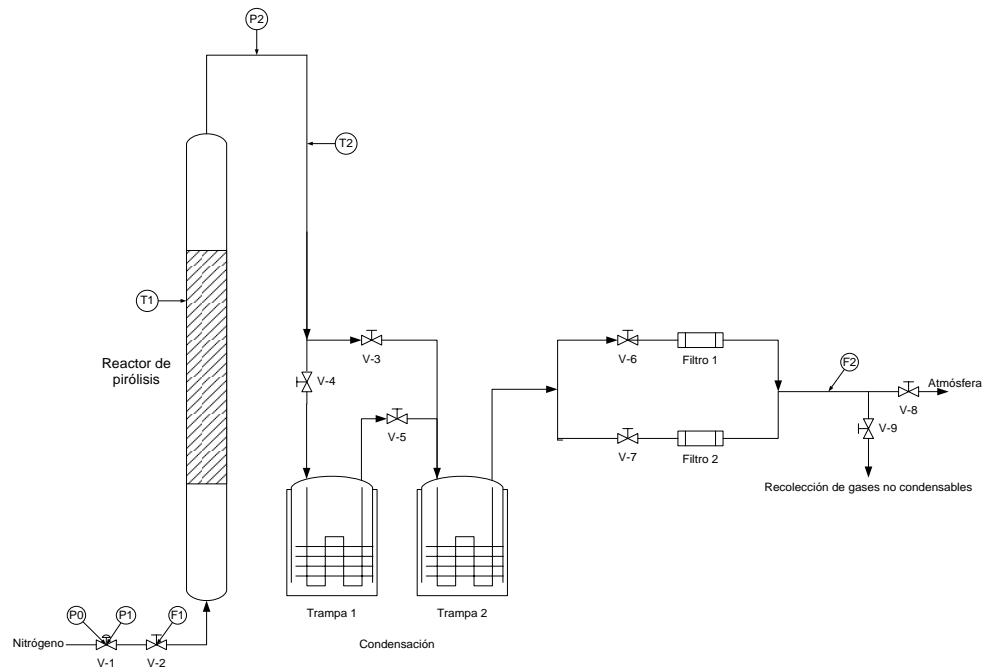


### 1.1. DESCRIPCIÓN DE LA UNIDAD PILOTO DE PIROLISIS

La unidad piloto de pirólisis utilizada en el desarrollo del proyecto se detalla en la Figura 2. Se utilizó el reactor y horno diseñado por Calderón M. y Torres A. [12]. El montaje se diseñó de tal forma que se garantizara la máxima recolección de aceite. La unidad piloto cuenta con un rotámetro que controla la entrada del gas de arrastre (Nitrógeno), un reactor, un horno, un sistema de enfriamiento de gases

compuesto por dos trampas de condensación, un manómetro, un flujómetro y un rotámetro a la salida para controlar y cuantificar el flujo de gases.

**Figura 2.** Unidad piloto para pirólisis intermedia de llanta usada.



El reactor empleado es un reactor de pirólisis tubular vertical, con una longitud de 54cm elaborado en acero inoxidable 316L, con diámetros interno y externo de 3,5 y 3,9 cm, respectivamente. Cuenta con dos rejillas, una de entrada y otra de salida para evitar el arrastre de material sólido y una termocupla que mide la temperatura en pared del reactor.

El calentamiento del reactor se realiza mediante un horno tubular elaborado en ladrillo refractario con carcasa de acero, y equipado con una resistencia eléctrica con potencia máxima de 2400W a 220V. La rampa de calentamiento generada es aproximadamente 30°C/min.

El nitrógeno, gas de arrastre, es alimentado por la parte inferior del reactor a una presión de trabajo de 1 barg, su entrada es controlada por un regulador de flujo marca Cole-Parmer (rango 0-140 Nml/min). En el interior del reactor, un lecho fijo

de 20 cm de alto conteniendo llanta triturada con diámetro de partícula inferior a 1mm, es calentado a temperaturas entre los 400°C y 600°C.

Los gases producto de la pirólisis son arrastrados por el gas inerte ( $N_2$ ) hacia la tubería de salida del reactor, la cual cuenta con un cordón de calentamiento que evita su condensación en la tubería y el retorno de éstos hacia el reactor. Posteriormente, son dirigidos al sistema de enfriamiento de gases, compuesto por dos trampas de enfriamiento elaboradas en acero inoxidable, selladas herméticamente, y cargadas; la primera con hielo y la segunda con hielo seco. En las trampas de enfriamiento se recupera el aceite producto de la condensación de los volátiles generados. Los gases no condensables, por su parte, son arrastrados hacia la salida, pasando por un filtro y un flujómetro digital para gases marca Cole-Parmer (rango 0-1280 Nml/min) antes de ser evacuados a la atmósfera.

## **1.2. ACTIVIDADES PRELIMINARES**

### **1.2.1. CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA**

La materia prima utilizada en el estudio experimental es caucho de llanta triturada con diámetro de partícula inferior a 1mm, adquirida en una empresa trituradora de la ciudad de Medellín, la cual generalmente es usada para el mantenimiento de canchas sintéticas.

Para la caracterización de la materia prima se calculó la densidad aparente y real. También se realizó una cuantificación de los componentes principales del caucho de llanta, para lo cual fue necesario conocer la composición de volátiles de los polímeros presentes en la llanta mediante análisis próximo. La densidad real de la llanta se realizó por gravimetría utilizando un balón aforado de 100 ml.

En cuanto a la composición del caucho de llanta, se realizó la caracterización teniendo en cuenta la distribución de los polímeros presentes en la llanta (caucho

natural (NR), caucho estireno-butadieno (SBR) y caucho butadieno (BR)). Se utilizó una piroprobeta acoplada a cromatógrafo de gases (Py-GC) con detector FID, y una columna HP-5 de 30 m x 0,320 mm de diámetro x 0,25  $\mu$ m.

Se realizaron curvas de calibración de los principales componentes de cada uno de estos polímeros utilizando cromatografía de gases y patrones de isopreno (para NR), 1,4-vinil-ciclohexeno (para SBR), estireno (para SR) y 1,3 butadieno (para BR) a diferentes concentraciones (1% - 99%). Posteriormente, se realizó Py-GC a muestras de 0,1 mg de NR, SBR, BR y SR, siguiendo el método reportado por Lee *et al.* [13].

Los análisis próximos del caucho de llanta, NR, SBR y BR (Anexo D) y la densidad aparente se tomaron de los resultados obtenidos por Acosta *et al.* [14], quienes trabajaron con el mismo lote de caucho que el usado en este estudio.

### **1.3. PUESTA EN MARCHA**

Para realizar la puesta en marcha de la unidad piloto de pirólisis, se estudiaron los protocolos de carga, prueba de fugas, arranque, parada y descarga del reactor. Estos protocolos se pueden observar detalladamente en el Anexo A.

#### **1.3.1. VERIFICACIÓN DE LA REPRODUCIBILIDAD Y CIERRE DE BALANCE**

Antes de dar inicio al desarrollo del plan experimental del proyecto, se realizó una serie de pruebas preliminares por duplicado bajo las mismas condiciones de temperatura, flujo de nitrógeno y altura de lecho con el fin de comprobar la reproducibilidad de los resultados, garantizar un cierre de balance de masa mayor al 90%p y evitar errores por desconocimiento de los protocolos de operación de la unidad piloto.

## 1.4 DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para la elaboración del plan experimental, se seleccionaron las condiciones de operación según lo que reportan varios autores en la literatura. Williams *et al.* [15], Li *et al.* [16] y Fernández *et al.* [17] realizaron estudios con temperaturas entre 450-600°C, obteniendo una mayor fracción líquida y compuestos aromáticos a estas temperaturas, Islam *et al.* [18] estudiaron la influencia del flujo de nitrógeno de 2-8 L/min.

Las condiciones de operación del plan experimental (4 x 3) para la realización de las pruebas experimentales fueron temperatura y flujo de gas de arrastre las cuales se encuentran especificadas en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Condiciones de operación a evaluar en el plan experimental.

<b>TEMPERATURA [°C]</b>	400	466	533	600
<b>FLUJO DE N<sub>2</sub> [Nml/min]</b>	233	155	116	

Se realizaron 12 pruebas en total (P1.0-P12.0) con sus respectivas réplicas (P1.1-P12.1), todas fueron desarrolladas a una presión de 1 barg siguiendo los protocolos de la unidad piloto de pirólisis.

Para el desarrollo de cada prueba, se registró cada 2 min los valores del flujo a la salida de la unidad piloto, la presión del sistema, la temperatura del reactor y la temperatura de salida de los gases del reactor.

Para el reporte de los datos obtenidos en cada prueba se usó una bitácora experimental, la cual se presenta en el Anexo B. En esta bitácora se registra la masa inicial de la llanta, lana del soporte superior e inferior y el peso de los platos de las trampas de condensación, al igual que los pesos del char, el aceite obtenido y la lana tanto del soporte superior como del inferior, una vez terminada la reacción de pirólisis; con estos datos se calcularon los rendimientos de char y aceite. La cantidad de gas, y su rendimiento, se determinó por cierre del balance de masa ya que no fue posible cuantificar la cantidad de gas producido durante la reacción, debido a la

inestabilidad en la medida del flujo de salida. El resumen de estos resultados puede ser apreciado de forma detallada en el Anexo C.

## 1.5 CARACTERIZACIÓN DEL ACEITE DE PIRÓLISIS

Se pudo apreciar que el aceite obtenido en todas las pruebas está constituido por 2 fases, siendo la fase superior la de mayor cantidad obtenida (aproximadamente 90% del aceite total), por ello las pruebas de caracterización del aceite se realizaron únicamente a esta fase después de realizar la separación de éstas mediante decantación.

Para la caracterización del aceite obtenido de la fase superior se determinó su poder calorífico superior (PCS), densidad real, acidez y la cuantificación de aromáticos presentes en el aceite. La determinación del PCS del aceite se llevó a cabo en una bomba calorimétrica marca Parr 6200 siguiendo la norma ASTM D4809. Se midió la densidad real del aceite por gravimetría utilizando un picnómetro de 1ml. La acidez del aceite se evaluó mediante una titulación ácido-base con hidróxido de potasio siguiendo el procedimiento referenciado en la norma UNE-EN ISO 660.

La identificación de los compuestos aromáticos se realizó mediante GC-MS. Algunos compuestos que no fue posible identificar por GC-MS se identificaron por GC-FID usando patrones. En los dos casos se utilizó una columna HP-5 de 30 m x 0,320 mm de diámetro x 0,25  $\mu\text{m}$ .

La cuantificación se realizó mediante GC-FID, utilizando la misma columna HP-5 y el método de estándar externo, empleando como estándar el n-heptano y los factores de respuesta relativos de los compuestos aromáticos (FRR) reportados por Katritzky *et al.* [20]. Para el caso del limoneno se calculó el FRR, de acuerdo al método y expresión utilizada por este mismo autor, obteniéndose un FRR de 1,22.

Se prepararon muestras de aceite diluidas al 20%p en n-hexano, las cuales se inyectaron empleando un Split 1:100 y utilizando como base el método reportado por Faix *et al.* [21]; temperatura del detector de 300 °C y una temperatura

programada de 50 °C (2 min) seguida de una rampa de calentamiento de 5°C/min hasta 290 °C (2min).

## 2. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

### 2.1 CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA

La densidad real obtenida para el tamaño de particular utilizada en la realización de este proyecto (<1mm) fue de  $511,86 \pm 0,06 \text{ kg/m}^3$  y la densidad aparente fue de  $347,7 \pm 0,01 \text{ kg/m}^3$ .

En cuanto a la cuantificación de los componentes de caucho mayoritarios en la llanta, primero se identificaron los tiempos de retención (tr) y las áreas del caucho natural (NR), caucho estireno-butadieno (SBR), caucho butadieno (BR). Los cromatogramas, las curvas de calibración y los cálculos realizados se presentan en el Anexo E.

En la Tabla 2 se reportan los resultados de las concentraciones en peso de NR, SBR y BR presentes en la llanta. El valor de negro de humo y aditivo se calculó a partir del análisis próximo, el cual se encuentra detallado en el Anexo D.

**Tabla 2.** Concentración en peso de NR, SBR y BR en la llanta.

COMPUESTO	CONCENTRACIÓN (%p)
NR	49,46
SBR	1,42
BR*	14,53
Negro de humo+aditivos	34,59
TOTAL	100,00

\* Se determinó por diferencia

De acuerdo a los resultados obtenidos en la cuantificación de la composición del caucho de llanta, se puede concluir que está compuesta principalmente por caucho

natural (NR). De acuerdo a la literatura este tipo de composición corresponde a una llanta de tractocamión [25-28].

## 2.2 PRUEBAS EXPERIMENTALES

Con el fin de identificar la influencia de las variables temperatura y flujo de nitrógeno en el rendimiento de aceite se realizaron 12 pruebas experimentales con un rango de temperatura entre 400-600 °C y flujos de nitrógeno de 116-233 Nml/min; estas condiciones de operación fueron establecidas según la revisión bibliográfica realizada. Los resultados de los rendimientos de los productos de la pirólisis intermedia de llanta obtenidos en las pruebas se muestran en la Tabla 3.

**Tabla 3.** Resultados de pirólisis intermedia de llanta.

PRUEBA	CONDICIONES DE OPERACIÓN		RENDIMIENTO		
	T* [°C]	Flujo N <sub>2</sub> [Nml/min]	Aceite [%p]	Char [%p]	Gas [%p]
P1.0	400	233	22±5	70±3	8,2±1,5
P2.0	466	233	24,6±0,3	62,5±1,2	13±1
P3.0	533	233	38±4	46,6±4,6	15,2±0,7
P4.0	600	233	<b>42,6±1</b>	37,8±0,6	19,6±0,6
P5.0	400	155	15,2±0,8	77,5±1	7,2±0,2
P6.0	466	155	25±2	62,0±0,3	12,8±1,6
P7.0	533	155	37±3	48±3	15,1±0,1
P8.0	600	155	41,9±0,3	38,0±0,1	19,9±0,1
P9.0	400	116	12,4±0,5	77,5±2,2	10,0±2,7
P10.0	466	116	22±1,7	64,1±2,1	13,9±0,4
P11.0	533	116	39,9±3,5	39,6±3,8	20,4±0,3
P12.0	600	116	39±1,2	39,9±0,5	21,0±0,6

\*T= Temperatura

Se observa que el mayor rendimiento (42,60 %p) de aceite se obtiene a una temperatura de 600°C y un flujo de nitrógeno de 233 Nml/min. El comportamiento del flujo de nitrógeno concuerda con lo reportado por Martínez *et al.* [29], quienes

encontraron que a altos flujos de nitrógeno se minimizan las reacciones secundarias y, de esta forma, se maximizaba la fracción líquida o aceite. En cuanto a la temperatura, algunos autores proponen una temperatura de 500°C (1barg) como aquella que permite obtener los mejores rendimientos de aceite como (Leung *et al.* [30], Islam *et al.* [18]). Esto se debe principalmente que a esta temperatura los principales compuestos de la llanta (NR, SBR y BR) logran descomponerse en casi su totalidad, de acuerdo con lo reportado por Betancur *et al.* [31].

Islam *et al.* [18] trabajaron un rango de temperaturas de 375-575°C en un reactor tubular de lecho fijo, con flujos de nitrógeno de 2-8 L/min y obtuvieron un rendimiento máximo de  $51 \pm 1,15\%$  p a una temperatura de 475°C y flujo de nitrógeno de 8 L/min. Por otro lado, William *et al.* [32] trabajaron a un rango de temperaturas de 500-720°C también en un reactor de lecho fijo, a una rampa de calentamiento de 5-80 °Cmin<sup>-1</sup> y obtuvieron un rendimiento de 58,8%p a una temperatura de 720 °C.

Si bien bajo las condiciones del plan experimental se presenta un rendimiento máximo menor a lo reportado por otros autores, también se reporta en [16] que a medida que la temperatura aumenta de 450 a 600 °C, la relación H/C disminuye de 1,55 a 1,26, lo cual indica según el autor, un mayor contenido de compuestos aromáticos. Por otro lado, Benallal *et al.* [33] sugiere que el aumento del contenido de aromáticos en el aceite permite que éste tenga mejores propiedades para ser utilizado como combustible.

### **2.3. ANÁLISIS VARIANZA ANOVA**

Para determinar la significancia y la influencia de las variables en el proceso sobre el rendimiento de aceite, se realizó un análisis de varianza ANOVA de las 12 pruebas experimentales (P1.0-P12.0) con sus respectivas replicas (P12.0-P12.1) empleando el software Statgraphics Centurion. La Tabla 4 presenta el resumen de los resultados del ANOVA.

En el análisis ANOVA se escogió un nivel de significancia del 5% y la suma de cuadrados tipo III; por tanto, la contribución individual de cada variable se midió eliminando los efectos de los demás.

**Tabla 4.** Análisis de varianza ANOVA para el rendimiento de aceite.

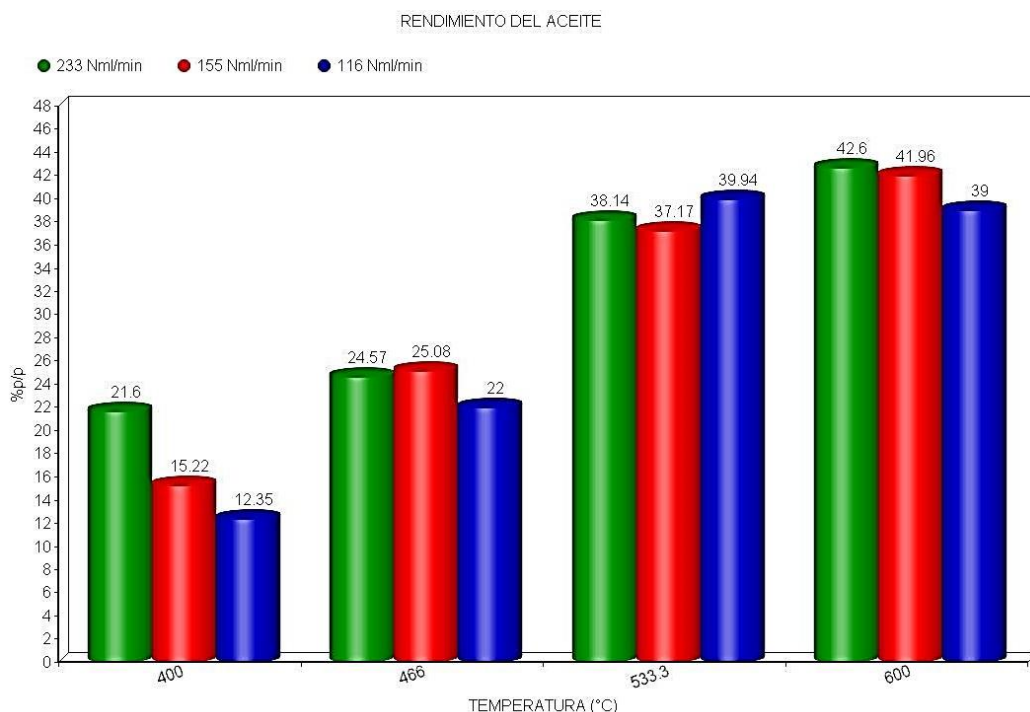
Variable	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Cuadrado Medio	Prueba-F	Valor-p
Temperatura	2511,4	3	837,132	101,34	<0,0001
Flujo de nitrógeno	46,5235	2	23,2618	2,82	0,0863
Residuo	148,687	18	8,26036	-	-
<b>Total (Corregido)</b>	2706,61	23	-	-	-

Al analizar los resultados del ANOVA obtenidos para el modelo de rendimiento de aceite se puede apreciar que la única variable estadísticamente significativa es la temperatura; su valor-p es bajo (menor a 0,05) indicando que satisface el nivel de confianza del 95% y rechaza la hipótesis nula. Seguida de ésta, se encuentra el flujo de nitrógeno con un valor-p de 0,0863. Esta variable no satisface el nivel de confianza del 95% y no rechaza la hipótesis nula, por lo tanto, esta variable no tiene un efecto estadísticamente significativo sobre el rendimiento de aceite para el nivel de confianza escogido. Si bien el flujo de nitrógeno a un nivel de confianza de 95% no tiene significancia, éste si tiene significancia a un nivel de 90% como se puede observar en el ANOVA.

#### **2.4. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA Y EL FLUJO DE NITRÓGENO EN EL RENDIMIENTO DE ACEITE**

La temperatura, según el análisis de varianza ANOVA, es la variable que tiene mayor significancia en el modelo del rendimiento de aceite. En la Figura 3 se puede observar la influencia de ésta variable en el rendimiento de aceite para las condiciones de operación estudiadas. Se observa que las condiciones a las cuales se obtuvieron los mayores rendimientos de aceite fueron a temperatura de 600°C y flujo de nitrógeno de 233 Nml/min.

**Figura 3.** Influencia de la temperatura y el flujo de nitrógeno sobre el rendimiento de aceite.



Por otro lado, se evidencia que el aumento de la temperatura permite un incremento en el rendimiento de aceite ya que se presenta la ruptura de las moléculas de caucho natural, caucho butadieno y la descomposición del polímero estireno-butadieno en compuestos de menor peso molecular [31].

Debido a los resultados obtenidos en el ANOVA, en el cual el flujo de nitrógeno no presenta significancia del 5%, se decide realizar un nuevo ANOVA teniendo en cuenta tanto los efectos de las variables independientes como los posibles efectos por combinación de variables sobre el rendimiento de aceite. En el Anexo F se muestran los resultados del ANOVA con interacciones y el modelo lineal generalizado obtenido. Así mismo, la Tabla 5 presenta los intervalos de confianza de los coeficientes estimados para este modelo.

**Tabla 5.** Intervalos de confianza del 95,0% de los coeficientes estimados con interacciones entre las variables.

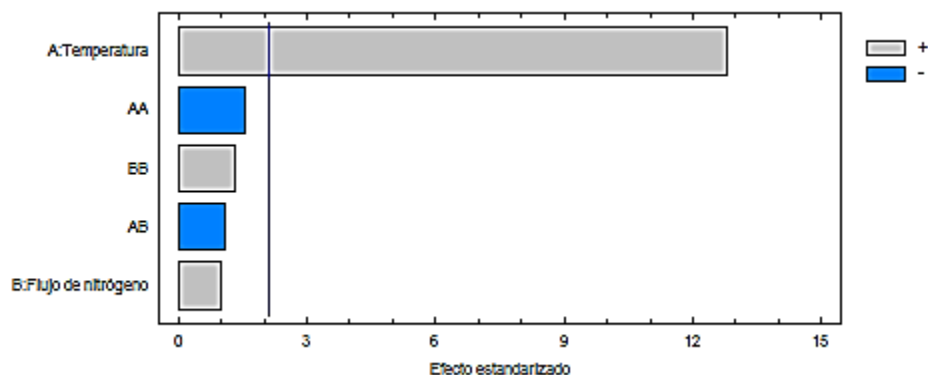
Parámetro	Estimado	Estándar Error			V.I.F
			Límite inferior	Límite superior	
Constante	-103,912	47,1819	-203,037	-4,78601	
<b>T</b>	0,438097	0,170747	0,0793696	0,796825	294,177
<b>F</b>	-0,116124	0,21357	-0,56482	0,332571	196,007
<b>T<sup>2</sup></b>	-0,000265874	0,000166953	-0,00061663	0,0000848817	282,248
<b>T*F</b>	-0,000231237	0,000204664	-0,000661221	0,000198748	57,9291
<b>F<sup>2</sup></b>	0,000709785	0,000526935	-0,000397266	0,00181684	151,007

T= Temperatura F= Flujo de nitrógeno

Igualmente, se observa que existe una muy buena multicolinealidad entre las variables o grupos de variables que conforman el modelo propuesto (VIF >5).

En la Figura 4 se muestra el diagrama pareto del modelo, en el cual se puede observar que la interacción entre variables no es significativa en el intervalo de confianza del 95%, y se puede corroborar que la temperatura es la única variable significativa en este intervalo de confianza.

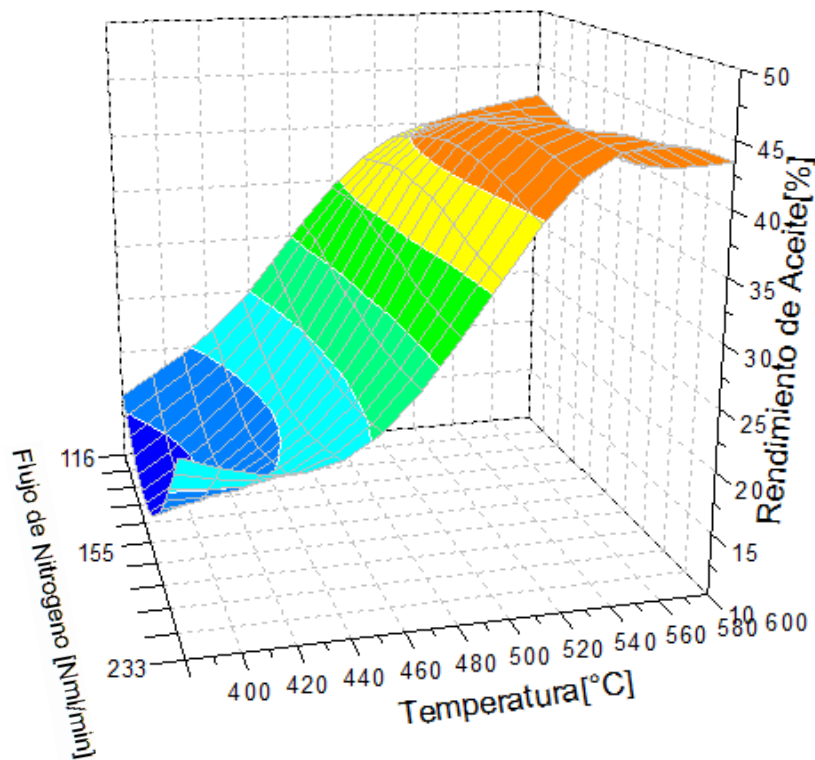
**Figura 4.** Diagrama de pareto del modelo de rendimiento de aceite teniendo en cuenta las interacciones de las variables.



## 2.5. TENDENCIA DEL RENDIMIENTO DE ACEITE

La superficie de respuesta presentada en la Figura 5 muestra la influencia combinada de las dos variables en estudio sobre el rendimiento del aceite de pirólisis de llanta; estos resultados están de acuerdo con el ANOVA y con lo reportado por algunos autores como Williams *et al.* [15], Li *et al.* [16] y Fernández *et al.* [17] en cuanto la influencia favorable de temperatura y de Islam *et al.* [18] sobre el flujo de nitrógeno.

**Figura 5.** Tendencia del rendimiento de aceite.



## 2.6 CARACTERIZACIÓN DEL ACEITE

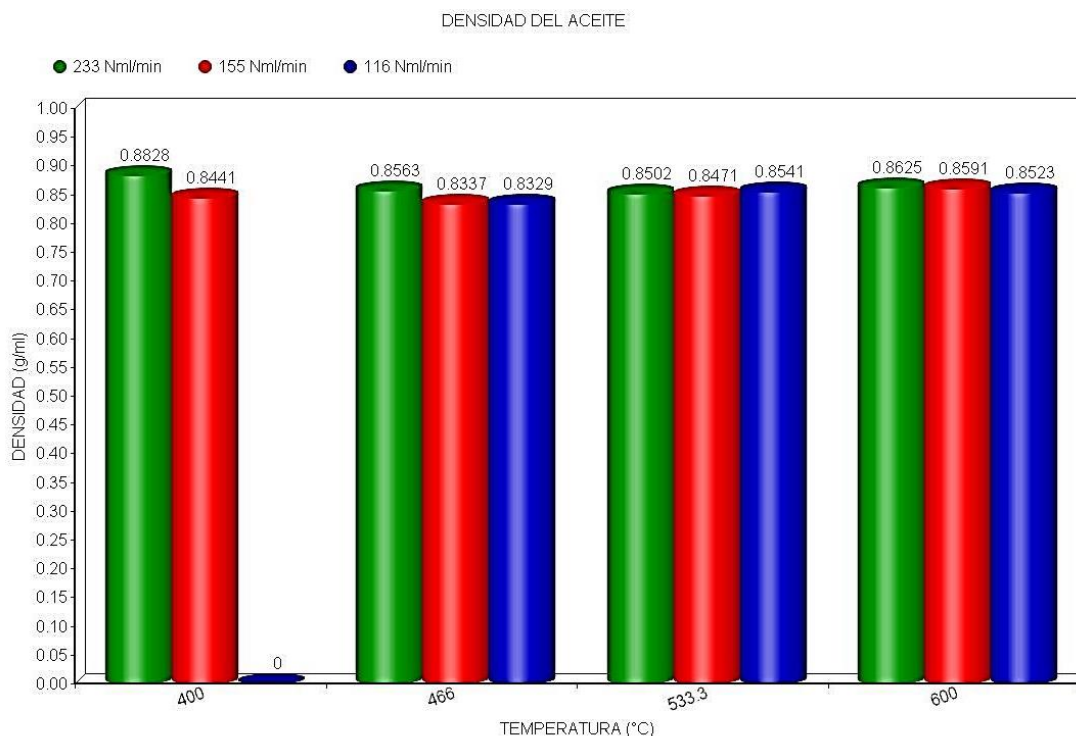
Las densidades en cada uno de los aceites obtenidos en el plan experimental se muestran en la Figura 6. Se puede observar que los cambios en la temperatura como en el flujo de nitrógeno no ocasionan variaciones importantes en la densidad real del aceite obtenido. Para la muestra de aceite obtenido a condiciones de 400

°C y flujo de 116 Nml/min, no fue posible realizar la determinación de densidad, debido a que no existía la cantidad suficiente de muestra para la realización de esta prueba.

La densidad real promedio del aceite de pirólisis que se obtuvo fue de  $850,80 \pm 0,01$  kg/m<sup>3</sup>; valor próximo al rango de combustible diésel comercial de 845 kg/m<sup>3</sup>, y más lejano al de la gasolina con un valor de 945 kg/m<sup>3</sup> [9].

En cuanto al poder calorífico, se aprecia que la variación en las condiciones de operación no produce una diferencia significativa en los valores hallados para el PCS (Poder Calorífico Superior), como se puede observar en la Figura 7. El valor promedio del PCS obtenido fue de  $42,12 \pm 1,20$  MJ/kg; valor que se encuentra más bajo comparado con el diésel comercial, que oscila entre 43-46MJ/kg y más cercano al de la gasolina comercial, que se encuentra en el rango de 42-44MJ/kg. Cabe resaltar que el PCS obtenido para estos aceites pirolíticos es mucho más alto que el observado en el carbón mineral, cuyo valor oscila entre 29-36.8MJ/kg [9, 23].

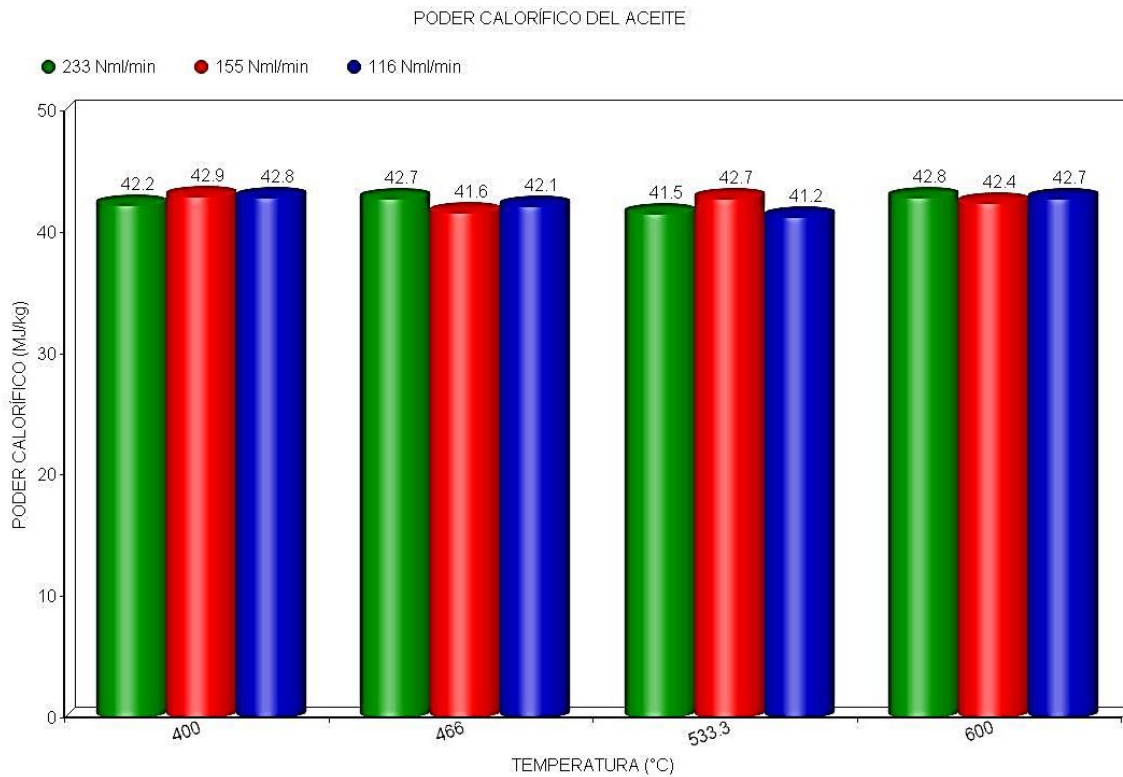
**Figura 6.** Comportamiento de la densidad a las diferentes condiciones de operación.



La Figura 8 muestra los resultados obtenidos de acidez de los aceites obtenidos a diferentes condiciones de operación. Para la muestra de aceite obtenido a condiciones de 400 °C y flujo de 116 Nml/min, no fue posible realizar la determinación de acidez, debido a que no existía la cantidad suficiente de muestra para realizar esta prueba. Se puede observar que el grado de acidez obtenido no supera los 1,6 mgKOH/g; en comparación con el diésel y el biodiesel es más alto pues éstos oscilan entre 0,19-0,6 mgKOH/g [23].

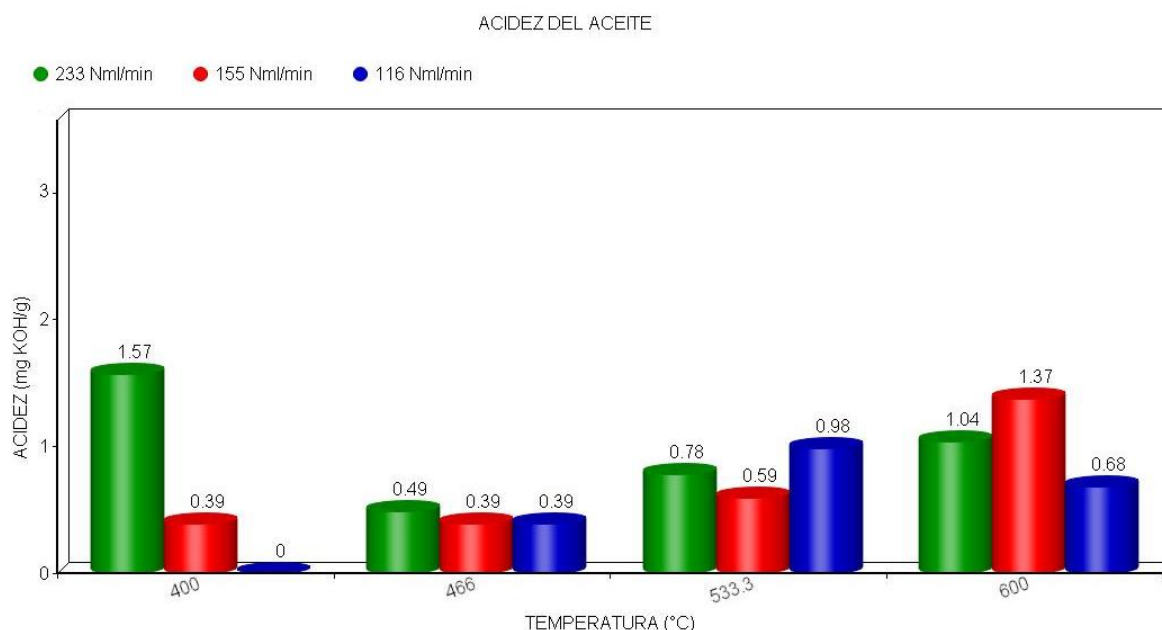
Por otro lado, los resultados obtenidos muestran que el flujo de nitrógeno parece tener una fuerte influencia sobre la acidez a bajas temperaturas, siendo más marcada para los resultados obtenidos a 400°C. Además, no se evidencia una tendencia generalizada para las otras temperaturas estudiadas. El valor promedio obtenido fue de 0,789 mg de KOH/g, valor cercano al obtenido por otros autores [10].

**Figura 7.** Comportamiento del PCS a las diferentes condiciones de operación.



En cuanto a las condiciones para la maximización de la producción de aceites (altas temperaturas y altos flujos de gas de arrastre), la acidez oscila en 1 mgKOH/g, como lo han reportado igualmente otros autores [10].

**Figura 8.** Comportamiento de la acidez a las diferentes condiciones de operación.



## 2.7. CUANTIFICACIÓN DE AROMÁTICOS EN EL ACEITE

Los resultados obtenidos de los aromáticos encontrados (de forma individual) y la influencia tanto de la temperatura como el flujo de nitrógeno en su rendimiento individual son presentados en el Anexo G.

La Figura 9 muestra la producción total de aromáticos (benceno, tolueno, etilbenceno, xilenos) en función del flujo de nitrógeno y de la temperatura. Se observa que, de manera general, una disminución en el flujo de nitrógeno permite un aumento en el rendimiento de aromáticos. Un valor atípico, sin embargo fue observado a 466°C, donde la tendencia se invierte para un flujo de nitrógeno de 116 Nml/min.

A estas condiciones de máxima producción de aromáticos la acidez es de 0,39 mg de KOH/g, la cual representa la más baja, indicando que la presencia de aromáticos reduce la acidez, obteniéndose valores dentro de los rangos del diésel y biodiesel comercial [23] (ver Figura 8).

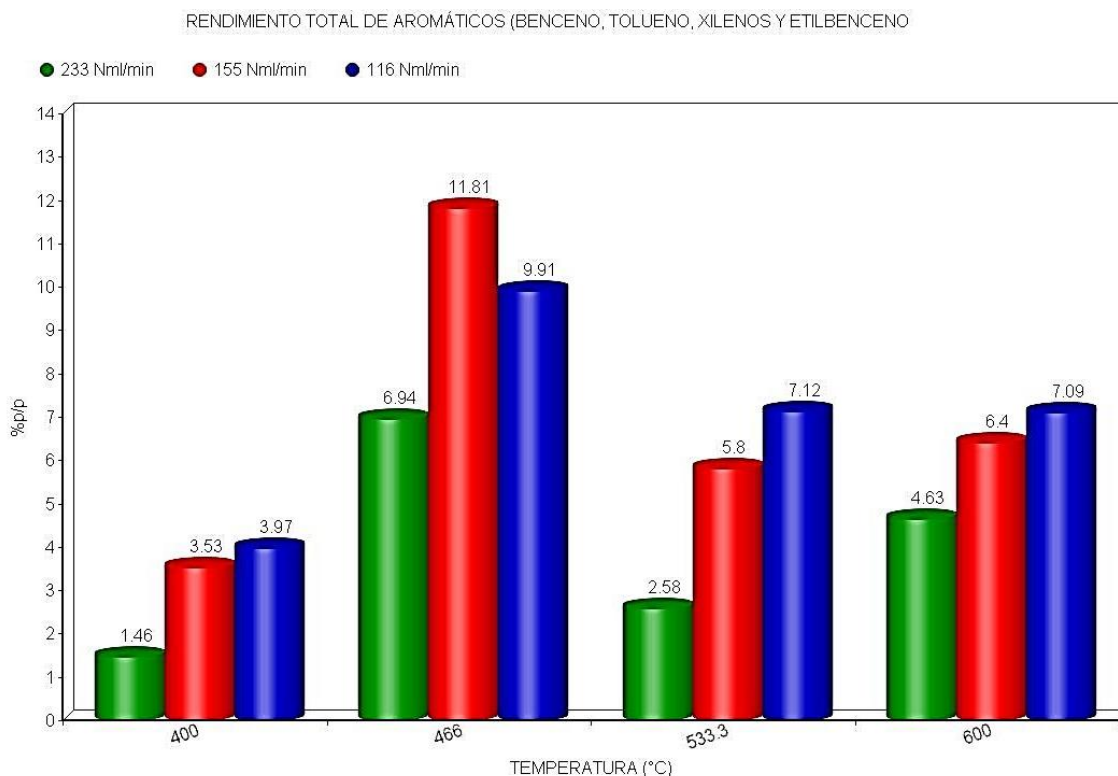
Nótese que para todas las temperaturas, el aumento en el rendimiento de aromáticos es menor entre los dos flujos de nitrógeno más bajos, producto de la influencia más significativa de las reacciones de craqueo a flujos de nitrógeno bajos, favoreciendo la producción hacia compuestos de más bajo peso molecular. Por lo tanto, es lógico pensar que esta influencia de las reacciones de craqueo sea más importante a la temperatura de 466°C, donde se encuentra la mayor producción de aromáticos manifestándose en una inversión de la tendencia observada.

Por otro lado, los resultados muestran que la temperatura favorece igualmente el rendimiento de aromáticos hasta los 466°C; temperatura a partir de la cual el rendimiento disminuye considerablemente, lo que nos lleva a suponer que la producción de aromáticos no puede realizarse a altas temperaturas donde las reacciones de desalquilación, desaromatización y craqueo resultan más importantes favoreciendo la producción de compuestos de peso molecular más bajo que permanecen en el aceite ya que, como se presentó anteriormente, el rendimiento de aceite aumenta proporcionalmente con la temperatura.

Esto conlleva a concluir que un mayor rendimiento de líquidos no necesariamente conlleva a un mayor rendimiento de aromáticos. En este estudio, la producción máxima de aromáticos fue de 11,8 %p obtenido a condiciones intermedias (flujo de nitrógeno de 155 Nml/min y 466°C).

Los resultados obtenidos concuerdan con los reportados por Conesa *et al.* [36] y Kyari *et al.* [37]. Aunque cabe resaltar que estos autores mencionan al benceno y etilbenceno como componentes mayoritarios contrario a lo observado en este estudio donde el compuesto de mayor concentración presente en el aceite fue el limoneno (Ver Anexo G). Otros compuestos identificados fueron: Naftaleno, 1-3 Pentadieno, 1-Hepteno, 2,4-Hexadieno, 4-Vinilciclohexeno, Estireno, entre otros.

**Figura 9.** Influencia de la temperatura y el flujo de nitrógeno en el rendimiento total de aromáticos.

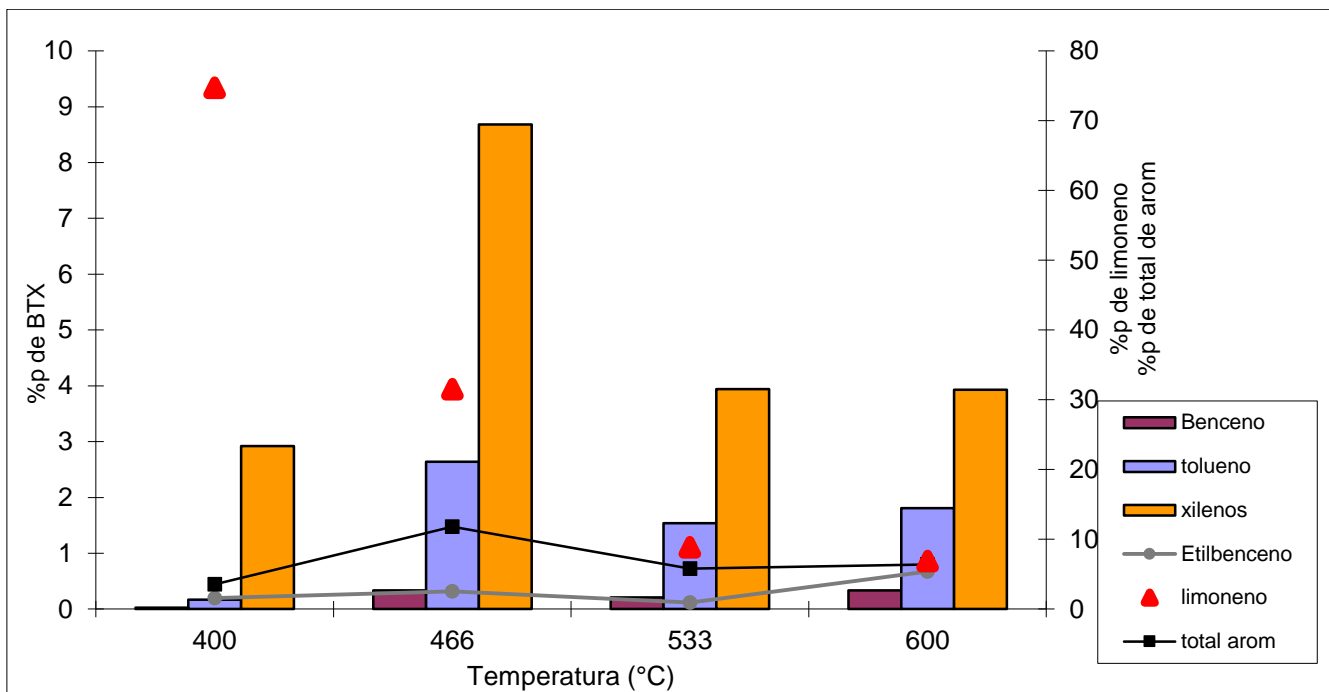


En la Figura 10 se puede observar la influencia de la temperatura a un flujo de nitrógeno de 155 Nml/min (flujo de máximo rendimiento de aromáticos), sobre los rendimientos individuales de los componentes presentes en mayor cantidad (Benceno, Tolueno, xilenos, Limoneno), comparado con los rendimientos totales obtenidos.

De acuerdo con los resultados observados, se puede afirmar que a condiciones de máxima obtención de aromáticos (466°C y 155 Nml/min), el limoneno disminuye a medida que la producción total de aromáticos aumenta. Esto indica que el limoneno está implicado en reacciones que conllevan a la formación de aromáticos BTX. Sin embargo, esta tendencia en cuanto a la producción de aromáticos no se mantiene para el flujo de nitrógeno de 233 Nml/min, lo cual sugiere que existen otras reacciones adicionales para la producción de aromáticos (ver Anexo G).

Igualmente se observa en cuanto a la producción total de aromáticos, una misma tendencia para todos los flujos de nitrógeno estudiados (ver Anexo G).

**Figura 10.** Influencia de la temperatura en el rendimiento de aromáticos y limoneno para el flujo de nitrógeno de 155 Nml/min.



### 3. CONCLUSIONES

Con base en los resultados obtenidos de las pruebas de pirólisis intermedia de llanta, y mediante análisis estadístico, se observa que el rendimiento de aceite depende de las condiciones de operación (temperatura y flujo de nitrógeno) y más estrictamente de la temperatura del proceso.

A partir de la caracterización fisicoquímica realizada sobre el aceite pirolítico obtenido se puede afirmar que tanto el flujo de nitrógeno como la temperatura no afectan significativamente la densidad ni el poder calorífico del aceite. Por otro lado, la acidez del aceite no supera el 1,6 mgKOH/g obteniéndose la mayor acidez a temperaturas y flujos de nitrógeno altos. Adicionalmente la acidez más baja se obtiene a una temperatura de 466°C y flujos de nitrógeno de 155 Nml/min, condiciones en las cuales se produce el mayor rendimiento de compuestos aromáticos totales (Benceno, Tolueno, xilenos y Etilbenceno).

El mayor rendimiento de líquidos no necesariamente conlleva a un mayor rendimiento de aromáticos, lográndose obtener las mayores concentraciones de aromáticos a una temperatura de 466°C y flujo de nitrógeno de 155 Nml/min.

El aceite obtenido mediante pirólisis de llanta en el marco de este trabajo presenta un PCS de 42 MJ/kg; semejante al obtenido con los combustibles fósiles, constituyéndose no sólo como una alternativa energética técnicamente viable, sino además posee componentes de gran interés para la industria petroquímica.

#### **4. RECOMENDACIONES**

En cuanto a las condiciones de operación, se recomienda un mayor control del flujo de gas que sale del sistema, con el fin de tener mayor certeza en la cantidad de gas inerte que ingresa al proceso y, por ende, mayor precisión en los balances de masa.

Por otro lado, referente a la recolección de muestras, la forma de obtener los productos finales, en este caso de la parte líquida, debe hacerse de manera que se obtenga la totalidad del aceite producido, cerciorándose de no perder muestra en la tuberías.

Por último, se recomienda el diseño de una unidad de pirólisis que opere de forma continua con el fin de incentivar tanto la producción científica como la producción de combustibles provenientes de fuentes renovables.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MINISTERIO DE AMBIENTE, VIVIENDA Y DESARROLLO TERRITORIAL, Resolución 1457, Colombia, 2010.
- [2] KLUG M. Pirólisis, un proceso para derretir la biomasa. Revista de Química PUCP, vol. 26, nº 1-2, pp. 37-40, 2012.
- [3] SECRETARIA DEL MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES MEXICO D.F, «Aspectos ambientales del coprocesamiento energético de llantas de desecho,» *Biblioteca virtual en salud* , pp. 1-9, 12 06 2000.
- [4] PÉREZ J. A. Mundo limpio, la pionera. El colombiano, pp7- 8, 2010.
- [5] FIGUEROA A. S. y FONSECA E. B. Contrastación entre el asfalto modificado con poliestireno y llanta triturada empleando dos métodos de mezclado, *Épsilon*, vol. 10, pp. 67-79, 2008.
- [6] ALCALDÍA MAYOR DE BOGOTÁ D.C. Especificaciones técnicas generales de materiales y construcción para proyectos de infraestructura vial y de espacio público en Bogotá D.C. Resolución dirección general , Bogotá D.C., 2011.
- [7] CÁMARA DE COMERCIO DE BOGOTÁ. Guía para el manejo de llantas usadas, Bogotá, D.C., Colombia: Kimpres Ltda, 2006.
- [8] Diagnóstico ambiental sobre generación de llantas usadas en Santafé de Bogotá. PNUD y Unión temporal Ocade Ltda (Colombia), Saniplan (Brasil) y Ambiental S.A, (Argentina)-Mundo Limpio.
- [9] HÜSEYİN A. y CUMALI I. «Optimización de la producción de combustible a partir de neumáticos en desuso,» *ELSEVIER*, vol. 1, nº 102, pp. 605-612, 2012.

- [10] MONCADA S. Análisis de la producción de aceite y char por pirólisis intermedia del caucho proveniente de llantas usadas., Bucaramanga: Tesis de pregrado UIS, 2013.
- [11] CONESA J. y GUILLÓN M. Estudio completo de la pirólisis y la gasificación de las llantas de desecho en un reactor de planta piloto. *Environmental Science & Technology*, vol. 1, nº 38, pp. 3189-3194, 2004.
- [12] CALDERÓN, M., TORRES, A., Diseño y puesta en marcha del montaje de una planta piloto a escala laboratorio para producción de bio-oil a partir de biomasa mediante pirólisis. Tesis de pregrado. Universidad Industrial de Santander. 2012.
- [13] LEE Y.S. *et al.* Quantitative analysis of unknown compositions in ternary polymer blends: A model study on NR/SBR/BR system. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, pp 85-94, 78 (2007).
- [14] ACOSTA, R., *et al.* Estudio preliminar de la producción de aceite y carbón mediante pirólisis intermedia de caucho de llantas usadas. Universidad Industrial de Santander, Grupo de Investigación INTERFASE, Escuela de Ingeniería Química. Bucaramanga, Santander.
- [15] WILLIAMS P.T. *et al.*, Aromatic chemicals from the catalyst pyrolysis of scrap tyres, *Journal Anal. Appl. Pyrolysis* pp 143-164,67 (2003).
- [16] LI S-Q, Yao Q, Chi Y, Yan J-H, Cen K-F. Pilot-scale pyrolysis of scrap tires in a continuous rotary kiln reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, pp 5133–45,43(2004).
- [17] FERNANDEZ A.M. *et al.*, Pyrolysis of a waste from the grinding of scrap tyres, *Journal of Hazardous Materials*, Elsevier, pp 236-243, (2012).

- [18] ISLAM M. R. *et al.* Innovation in Pyrolysis Technology for Management of Scrap Tire: a solution for energy and environment. International Journal of Environmental Science and Development, Vol. 1, No. 1, April 2010.
- [19] ÁLVAREZ, P., Optimización del proceso de producción de Bio-oil a partir de bagazo de Caña de azúcar por pirólisis intermedia. Tesis de Pregrado. Escuela de Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander, 2012.
- [20] KATRITZKY, A. *et al.* Prediction of gas chromatographic retention times and response factors using a general quantitative structure-property relationship treatment. Center for heterocyclic compounds, Department of Chemistry, University of Florida, pp 1799–1807, 1994.
- [21] FAIX, O. *et al.* Thermal degradation products of wood. Gas chromatographic separation and mass spectrometric characterization of monomeric lignin derived products. Holz als Roh-und Werkstoff, vol 48, pp. 281-285, 1990.
- [22] KO, D.C.K., MUI, E.L.K., LAU K.S.T. and MCKAY G., Production of activated carbons from waste tire-Process desing and economical analysis Waste Management,pp (24) 875-88 (2004).
- [23] RAJ, E., KENNEDY, R. and PILLAI, B. C., Optimization of process parameters in flash pyrolysis of waste tyres to liquid and gaseous fuel in a fluidized bed reactor. Energy Conversion and Management, vol. 76, pp. 145–151, 2013.
- [24] TENG, H., Lin, Y., Hsu L., Production of activate carbons from pyrolysis of waste tires impregnated with potassium hydroxide. Air and Waste Management Association, vol 50, pp. 1940–1946, 2000.
- [25] JAMES E. *et al.*, Science and Technology of Rubber. Academic Press Inc. 1994.

- [26] ALLIGER G., SJOTHUN I. J. Vulcanization of Elastomers. Reinhold Publishing Co. 1963.
- [27] LOPEZ G., *et al.* Influence of tire formulation on the products of continuous pyrolysis. In a conical spouted bed reactor. *Energy Fuel* 2009; 23:5423–31.
- [28] RUBBER MANUFACTURERS ASSOCIATION. Typical Composition by Weight. Consultado el 16 de julio de 2014. Disponible en : <http://www.energyjustice.net/files/tires/files/scrapchn.html>
- [29] MARTINEZ J. *et al.* Waste tyre pyrolysis: The temperature effect on the pyrolysis yields, Elsevier, pp 179-213, 2013.
- [30] LEUNG, D., YIN, X., ZHAO, Z., XU, B.Y., CHEN, Y. Pyrolysis of tire powder: influence of operation variables on the composition and yields of gaseous product. *Fuel Processing Technology* 79, 141–155, 2002.
- [31] BETANCUR M., Martínez J. D., and MURILLO R., Production of activated carbon by waste tire thermochemical degradation with CO<sub>2</sub>,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 168, no. 2–3, pp. 882–7, Sep. 2009.
- [32] WILLIAMS, P.T., BESLER, S., TAYLOR, D.T. The pyrolysis of scrap automotive tyres: the influence of temperature and heating rate on product composition. *Fuel* 1990 (69), 1474–1482.
- [33] BENALLAL B. *et al.* Characterization of pyrolytic light naphtha from vacuum pyrolysis of used tyres comparison with petroleum naphtha, pp 1589–94. *Fuel* 1995;74(11).
- [34] GARCÍA M. *et al.* Production and fuel properties of fast pyrolysis oil/biodiesel blends. *Fuel Processing Technology* 91, pp 296-305, 2010.

- [35] KARAYILDIRIMA *et al.* Characterisation of products from pyrolysis of waste sludges, Elsevier, pp 1498–1508, Fuel 85 (2006).
- [36] CONESA *et al.* Complete study of the pyrolysis and gasification of scrap tires in a pilot plant reactor. Department Chemical Engineering, University of Alicante. Environ. Alicante, Spain, pp 3189-3194. 2004.
- [37] KYARI M. *et al.* Characterization of Oils, Gases, and Char in Relation to the Pyrolysis of Different Brands of Scrap Automotive Tires, Energy and Fuels, 19, pp1165-1173, 2005.

## BIBLIOGRAFÍA

ACOSTA, R., *et al.* Estudio preliminar de la producción de aceite y carbón mediante pirólisis intermedia de caucho de llantas usadas. Universidad Industrial de Santander, Grupo de Investigación INTERFASE, Escuela de Ingeniería Química. Bucaramanga, Santander (2013).

ALCALDÍA MAYOR DE BOGOTÁ D.C. Especificaciones técnicas generales de materiales y construcción para proyectos de infraestructura vial y de espacio público en Bogotá D.C. Resolución dirección general, Bogotá D.C., 2011.

ALLIGER G., SJOTHUN I. J. Vulcanization of Elastomers. Reinhold Publishing Co. 1963.

ÁLVAREZ, P., Optimización del proceso de producción de Bio-oil a partir de bagazo de Caña de azúcar por pirólisis intermedia. Tesis de Pregrado. Escuela de Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander, 2012.

BENALLAL B. *et al.* Characterization of pyrolytic light naphtha from vacuum pyrolysis of used tyres comparison with petroleum naphtha, pp 1589–94. Fuel 1995;74(11).

BETANCUR M., Martínez J. D., and MURILLO R., Production of activated carbon by waste tire thermochemical degradation with CO<sub>2</sub>,” Journal of Hazardous Materials, vol. 168, no. 2–3, pp. 882–7, Sep. 2009.

CALDERÓN, M., TORRES, A., Diseño y puesta en marcha del montaje de una planta piloto a escala laboratorio para producción de bio-oil a partir de biomasa mediante pirólisis. Tesis de pregrado. Universidad Industrial de Santander. 2012.

CÁMARA DE COMERCIO DE BOGOTÁ. Guía para el manejo de llantas usadas, Bogotá, D.C., Colombia: Kimpres Ltda, 2006.

CONESA *et al.* Complete study of the pyrolysis and gasification of scrap tires in a pilot plant reactor. Department Chemical Engineering, University of Alicante. Environ. Alicante, Spain, pp 3189-3194. 2004.

CONESA J. y GUILLÓN M. Estudio completo de la pirólisis y la gasificación de las llantas de desecho en un reactor de planta piloto. Environmental Science & Technology, vol. 1, nº 38, pp. 3189-3194, 2004.

Diagnóstico ambiental sobre generación de llantas usadas en Santaná de Bogotá. PNUD y Unión temporal Ocade Ltda (Colombia), Saniplan (Brasil) y Ambiental S.A, (Argentina)-Mundo Limpio.

FAIX, O. *et al.* Thermal degradation products of wood. Gas chromatographic separation and mass spectrometric characterization of monomeric lignin derived products. Holz als Roh-und Werkstoff, vol 48, pp. 281-285, 1990.

FERNANDEZ A.M. *et al.*, Pyrolysis of a waste from the grinding of scrap tyres, Journal of Hazardous Materials, Elsevier, pp 236-243, (2012).

FIGUEROA A. S. y FONSECA E. B. Contrastación entre el asfalto modificado con poliestireno y llanta triturada empleando dos métodos de mezclado, Épsilon, vol. 10, pp. 67-79, 2008.

GARCÍA M. *et al.* Production and fuel properties of fast pyrolysis oil/biodiesel blends. Fuel Processing Technology 91, pp 296-305, 2010.

HÜSEYIN A. y CUMALI I. «Optimización de la producción de combustible a partir de neumáticos en desuso,» *ELSEVIER*, vol. 1, nº 102, pp. 605-612, 2012.

ISLAM M. R. *et al.* Innovation in Pyrolysis Technology for Management of Scrap Tire: a solution for energy and environment. International Journal of Environmental Science and Development, Vol. 1, No. 1, April 2010.

JAMES E. *et al.*, Science and Technology of Rubber. Academic Press Inc. 1994.  
KARAYILDIRIMA *et al.* Characterisation of products from pyrolysis of waste sludges, Elsevier, pp 1498–1508, Fuel 85 (2006).

KATRITZKY, A. *et al.* Prediction of gas chromatographic retention times and response factors using a general quantitative structure-property relationship treatment. Center for heterocyclic compounds, Department of Chemistry, University of Florida, pp 1799–1807, 1994.

KLUG M. Pirólisis, un proceso para derretir la biomasa. Revista de Química PUCP, vol. 26, nº 1-2, pp. 37-40, 2012.

KO, D.C.K., MUI, E.L.K., LAU K.S.T. and MCKAY G., Production of activated carbons from waste tire-Process desing and economical analysis Waste Management, pp (24) 875-88 (2004).

KYARI M. *et al.* Characterization of Oils, Gases, and Char in Relation to the Pyrolysis of Different Brands of Scrap Automotive Tires, Energy and Fuels, 19, pp1165-1173, 2005.

LEE Y.S. *et al.* Quantitative analysis of unknown compositions in ternary polymer blends: A model study on NR/SBR/BR system. Journal of analytical and applied pyrolysis, pp 85-94, 78 (2007).

LEUNG, D., YIN, X., ZHAO, Z., XU, B.Y., CHEN, Y. Pyrolysis of tire powder: influence of operation variables on the composition and yields of gaseous product. Fuel Processing Technology 79, 141–155, 2002.

LI S-Q, Yao Q, Chi Y, Yan J-H, Cen K-F. Pilot-scale pyrolysis of scrap tires in a continuous rotary kiln reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, pp 5133–45,43(2004).

LOPEZ G., *et al.* Influence of tire formulation on the products of continuous pyrolysis. In a conical spouted bed reactor. *Energy Fuel* 2009; 23:5423–31.

MARTINEZ J. *et al.* Waste tyre pyrolysis: The temperature effect on the pyrolysis yields, Elsevier, pp 179-213, 2013.

MINISTERIO DE AMBIENTE, VIVIENDA Y DESARROLLO TERRITORIAL, Resolución 1457, Colombia, 2010.

MONCADA S. Análisis de la producción de aceite y char por pirólisis intermedia del caucho proveniente de llantas usadas., Bucaramanga: Tesis de pregrado UIS, 2013.

PÉREZ J. A. Mundo limpio, la pionera. *El colombiano*, pp7- 8, 2010.

RAJ, E., KENNEDY, R. and PILLAI, B. C., Optimization of process parameters in flash pyrolysis of waste tyres to liquid and gaseous fuel in a fluidized bed reactor. *Energy Conversion and Management*, vol. 76, pp. 145–151, 2013.

RUBBER MANUFACTURERS ASSOCIATION. Typical Composition by Weight. Consultado el 16 de julio de 2014. Disponible en : <http://www.energyjustice.net/files/tires/files/scrapchn.html>.

SECRETARIA DEL MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES MEXICO D.F., Aspectos ambientales del coprocesamiento energético de llantas de desecho, *Biblioteca virtual en salud* , pp. 1-9, 12 06 2000.

TENG, H., Lin, Y., Hsu L., Production of activate carbons from pyrolysis of waste tires impregnated with potassium hydroxide. Air and Waste Management Association, vol 50, pp. 1940–1946, 2000.

WILLIAMS P.T. *et al.*, Aromatic chemicals from the catalyst pyrolysis of scrap gyres, Journal Anal. Appl. Pyrolysis pp 143-164,67 (2003).

WILLIAMS, P.T., BESLER, S., TAYLOR, D.T. The pyrolysis of scrap automotive tyres: the influence of temperature and heating rate on product composition. Fuel 1990 (69), 1474–1482.

## ANEXOS

### ANEXO A. PROTOCOLOS DE OPERACIÓN DE LA UNIDAD PILOTO DE PIRÓLISIS

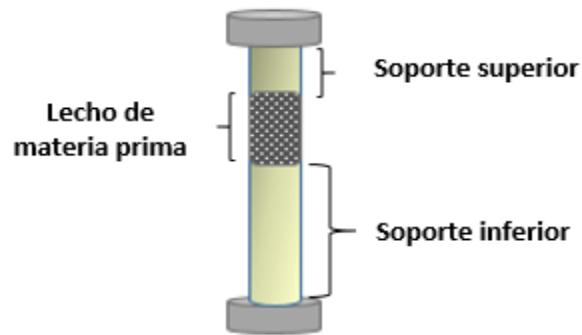
Para realizar la carga del reactor se siguen los pasos explicados a continuación:

1. Definir el tamaño de partícula a utilizar en la prueba.
2. Calcular la densidad aparente para el tamaño de partícula a utilizar; esto se hace midiendo el peso de un volumen determinado en una probeta graduada. Se recomienda realizar la medición por duplicado o triplicado para minimizar errores de cálculo.
3. Calcular y pesar la cantidad necesaria de materia prima. El cálculo se realiza según la expresión:

$$m = \rho_{ap} * A_T * h$$

Donde,  $\rho_{ap}$  es la densidad aparente del tamaño de partícula definido en el numeral 1 [ $g/ m^3$ ], es el área transversal del reactor ( $9,621cm^2$  ) y corresponde a la altura de lecho (20 cm).

4. Medir y pesar la cantidad de lana de vidrio empleada como soporte superior e inferior de lecho, teniendo en cuenta que el reactor está dividido en tres secciones que comprenden: el soporte superior (7 cm), el lecho de materia prima (20 cm) y el soporte inferior (27 cm).



5. Lo primero que se realiza es cargar el soporte inferior del reactor con la lana de vidrio, se ubica la primera rejilla para luego ser cerrado por esta parte, el cierre debe ser hermético para evitar fugas de gas, por esta razón se emplea un empaque de silicona y al momento de ajustar los tornillos del reactor se hace en forma de cruz.
6. Una vez cerrada la parte inferior del reactor, se adiciona de manera lenta y con ayuda de un embudo la materia prima previamente pesada. Se recomienda dar pequeños golpes al reactor para evitar vacíos en el lecho.
7. Posteriormente se introduce la lana de vidrio de 7 cm y se cierra el reactor de la misma forma que la parte inferior, pero para su cierre hermético se utiliza un empaque de grafito reforzado con acero.
8. Se instala el reactor en el soporte del horno y se conecta a las tuberías de entrada y salida.
9. Por último pesar y montar las trampas de enfriamiento. Anotar los pesos iniciales de dichas trampas para terminada la pirólisis cuantificar el aceite obtenido.

## **PROTOCOLO DE PRUEBA DE FUGAS**

Después de cargado el reactor, se procede a llevar a cabo el protocolo de fugas.

1. Abrir todas las válvulas del sistema con excepción de la válvula (v-8) que corresponde a la salida de los gases.
2. Llenar la tubería con el gas inerte, abriendo el paso de nitrógeno hasta que la presión del sistema aumente a 2 bar relativos y luego cerrar el flujometro que regula la entrada de nitrógeno.
3. Aplicar sobre cada una de las uniones del sistema una solución agua/jabón y observar minuciosamente la posible formación de burbujas.
4. Después de verificar que no se presentes fugas, dejar bajo presión la unidad piloto por un tiempo de 12 horas. Si la disminución de la presión en este tiempo es menor al 10% se garantiza que el sistema está libre de fugas.

## **PROTOCOLO DE ARRANQUE**

Una vez establecidas las condiciones de operación de la prueba, temperatura (T), flujo de nitrógeno y diámetro de partícula ( $D_p$ ), se debe seguir la siguiente secuencia:

1. Despresurizar el sistema luego de la prueba de fugas, esto se realiza abriendo la válvula de salida de gases (v-8).
2. Ajustar el flujo de nitrógeno a utilizar en la prueba en el flujometro de alimentación y esperar a que se estabilice.

3. Cerrar una de las válvulas v-6 o v-7. La válvula v-6 solo es abierta si se produce una obstrucción en la tubería y así poder mantener la presión fijada inicialmente del sistema, la válvula v-7 es abierta si se presenta algún daño en el filtro 1.
4. Ajustar la presión de nitrógeno a 1 bar relativo en el manómetro de la línea con el flujo calculado en el numeral anterior.
5. Cargar las trampas de condensación, la trampa 1 con hielo y la 2 con hielo seco, luego se espera que el flujo de se estabilice y se referencia está ubicación en el flujometro de alimentación, para de esta forma mantener el mismo flujo durante toda la prueba.
6. Encender el cordón de calentamiento ubicado a la salida de gases del reactor y el horno, en el momento de encender el horno se fija el set point de la temperatura a la que se debe realizar la prueba y a partir de este momento se da inicio a la toma de datos, los cuales deben tomarse cada 2 minutos hasta el minuto 120. En el anexo B se muestra la tabla de toma de datos, que corresponden a los datos de la temperatura del horno, temperatura de los gases a la salida del reactor, flujo de salida de gases y presión del sistema.
7. Una vez transcurridos los 120 minutos (tiempo en el cual se lleva a cabo las reacciones que generan la descomposición térmica del caucho de llanta usada, ya que el flujo de gases a la salida de la unidad piloto vuelve al que inicialmente se fijó), se fija el set point de la temperatura del horno en 40 °C para iniciar el enfriamiento. Se recomienda abrir el horno cuando la temperatura sea menor a 250 °C para acelerar el enfriamiento.

## PROTOCOLO DE DESCARGA

Antes de desmontar el reactor del soporte del horno, aumentar el flujo de nitrógeno en el sistema a 2 bar, para que esté arrastre a las trampas de condensación el aceite que se pudiera haber quedado en la tubería. La descarga del reactor se realiza cuando la temperatura del horno sea menor o igual a 80 °C para evitar daños en el sistema y previamente se debe cerrar el flujo de nitrógeno para poder desmontar el reactor de la unidad piloto, para ello se recomienda usar guantes de asbesto. El protocolo de descarga se lleva a cabo de la siguiente manera:

1. Desmontar el reactor del soporte del horno y esperar a que se encuentre a temperatura ambiente.
2. Abrir el reactor por la parte superior extrayendo los tornillos en forma de cruz.
3. Retirar y pesar la lana de vidrio superior, ya que en esta se queda retenido un porcentaje de aceite que debe ser tenido en cuenta para el cierre del balance de masa.
4. Extraer el char y recolectarlo sobre papel aluminio, dar golpes al reactor para garantizar que el char salga por completo del reactor y pesarlo.
5. Abrir la parte inferior de reactor, extraer la lana de vidrio y pesarla debido a que en ésta quedan adheridas pequeñas cantidades de char que deben ser tenidas en cuenta en el balance de masa.
6. Retirar los restos de hielo y secar las trampas de enfriamiento, abrir las uniones de las tuberías de entrada y salida de cada una de éstas y desmontarlas. Posteriormente, hacerles transitar nitrógeno a presión de 2 bar relativos con el fin de extraer los restos de aceite que quedan adheridos a las tuberías. Pesar las trampas.

7. Lavar las tuberías, el interior del reactor y los platos de recolección del aceite de las trampas con 80 ml de hexano. A las trampas se les hace transitar nuevamente nitrógeno a una presión de 2 bares, de esta forma, se remueven todos los restos de aceite, y se garantiza que la tubería quede limpia para la realización de la siguiente prueba.

## ANEXO B. FORMATO BITÁCORA EXPERIMENTAL

BITACORA EXPERIMENTAL					
FECHA				DURACIÓN:	
NOMBRE DE LA PRUEBA					
PESO INICIAL LLANTA [g] =		PESO INICIAL TRAMPA 1 [g] =		TOTAL MASA FINAL [g] =	
PESO INICIAL LANA SUPERIOR [g] =		PESO INICIAL TRAMPA 2 [g] =		CIERRE BALANCE [%] =	
PESO INICIAL LANA INFERIOR [g] =					
	PRESIÓN [Bar]	TIEMPO DE RESIDENCIA [s]	FLUJO DE N2 [ml/min]	TEMPERATURA [°C]	
CONDICIONES DE OPERACIÓN					
TIEMPO DE CALENTAMIENTO [min]	T REACTOR [°C]	FLUJO TOTAL EN SALIDA DE GASES [ml/min]	FLUJO DE GASES [ml/min]	TEMPERATURA TRAMPAS [°C]	PRESIÓN [psi]
TIEMPO DE RAMPA DE CALENTAMIENTO [min] =				RAMPA DE CALENTAMIENTO [°C/min] =	
PESO CHAR [g] =				RENDIMIENTO CHAR [%] =	
PESO CHAR RETENIDO EN LANA [g] =					
PESO TOTAL CHAR [g] =					
		PESO FINAL TRAMPA 1 [g] =		PESO FINAL TRAMPA 2 [g] =	
PESO FINAL LANA INFERIOR [g] =		PESO FINAL LANA SUP. [g] =		ACEITE TRAMPA 1 [g] =	
PESO ACEITE RETENIDO EN LANA SUPERIOR [g]	PESO TOTAL ACEITE [g]	RENDIMIENTO ACEITE [%] =		ACEITE TRAMPA 2 [g] =	

**ANEXO C. RESUMEN DE RESULTADOS PRUEBAS DEL PLAN EXPERIMENTAL**

PRUEBA	T [°C]	FLUJO [ml/min]	PESO ACEITE [g]	PESO CHAR [g]	PESO GAS [g]	% RENDIMIENTOS		
						ACEITE	CHAR	GAS
<b>P1.0</b>	400	233	16,83	45,28	0,024	25,15	67,68	7,17
<b>P1.1</b>	400	233	12,08	48,65	1,09	18,05	72,57	9,38
<b>P2.0</b>	466	233	16,59	41,23	1,176	24,79	61,62	13,59
<b>P2.1</b>	466	233	16,29	42,44	0,79	24,35	63,42	12,23
<b>P3.0</b>	533	233	23,66	33,38	1,87	35,36	49,89	14,75
<b>P3.1</b>	533	233	27,39	28,98	2	40,93	43,32	15,75
<b>P4.0</b>	600	233	27,94	25,56	3,82	41,75	38,21	20,04
<b>P4.1</b>	600	233	29,07	25,01	2,76	43,45	37,38	19,17
<b>P5.0</b>	400	155	10,58	51,37	0,6811	15,81	76,78	7,41
<b>P5.1</b>	400	155	9,8	52,36	1,19	14,64	78,26	7,10
<b>P6.0</b>	466	155	15,85	41,7	2,1	23,69	62,32	13,69
<b>P6.1</b>	466	155	17,72	41,34	1,05	26,48	61,79	11,73
<b>P7.0</b>	533	155	23,51	33,36	2	35,14	49,85	15,01

<b>P7.1</b>	533	155	26,23	30,46	2,74	39,2	45,53	15,27
<b>P8.0</b>	600	155	28,24	25,39	3,33	42,2	37,94	19,86
<b>P8.1</b>	600	155	27,92	25,54	3,65	41,72	38,17	20,11
<b>P9.0</b>	400	116	8,49	52,97	0,33	12,69	79,17	8,49
<b>P9.1</b>	400	116	8,03	50,82	0,72	12,01	75,96	8,03
<b>P10.0</b>	466	116	15,52	41,88	0,82	23,2	62,6	15,52
<b>P10.1</b>	466	116	13,92	43,88	1,015	20,81	65,58	13,92
<b>P11.0</b>	533	116	28,38	24,71	1,6	42,42	36,93	28,38
<b>P11.1</b>	533	116	25,06	28,38	1,88	37,46	42,42	25,06
<b>P12.0</b>	600	116	26,66	37,89	0,43	39,85	39,54	26,66
<b>P12.1</b>	600	116	25,53	26,94	4,11	38,15	40,27	25,53

# ANEXO D. ANÁLISIS PRÓXIMO DE CAUCHO DE LLANTA, NR, BR, SR Y SBR

## Figura 1- Anexo D. Análisis próximo de caucho de llanta.

Sample: Caucho de llantas  
Size: 18.9840 mg  
Method: Gilles 2Cmin  
Comment: nitrogeno

TGA

File: C:\...\Escritorio\Caucho de llantas.001  
Operator: G.A.M.  
Run Date: 05-Oct-2012 14:47  
Instrument: 2050 TGA V5.1A

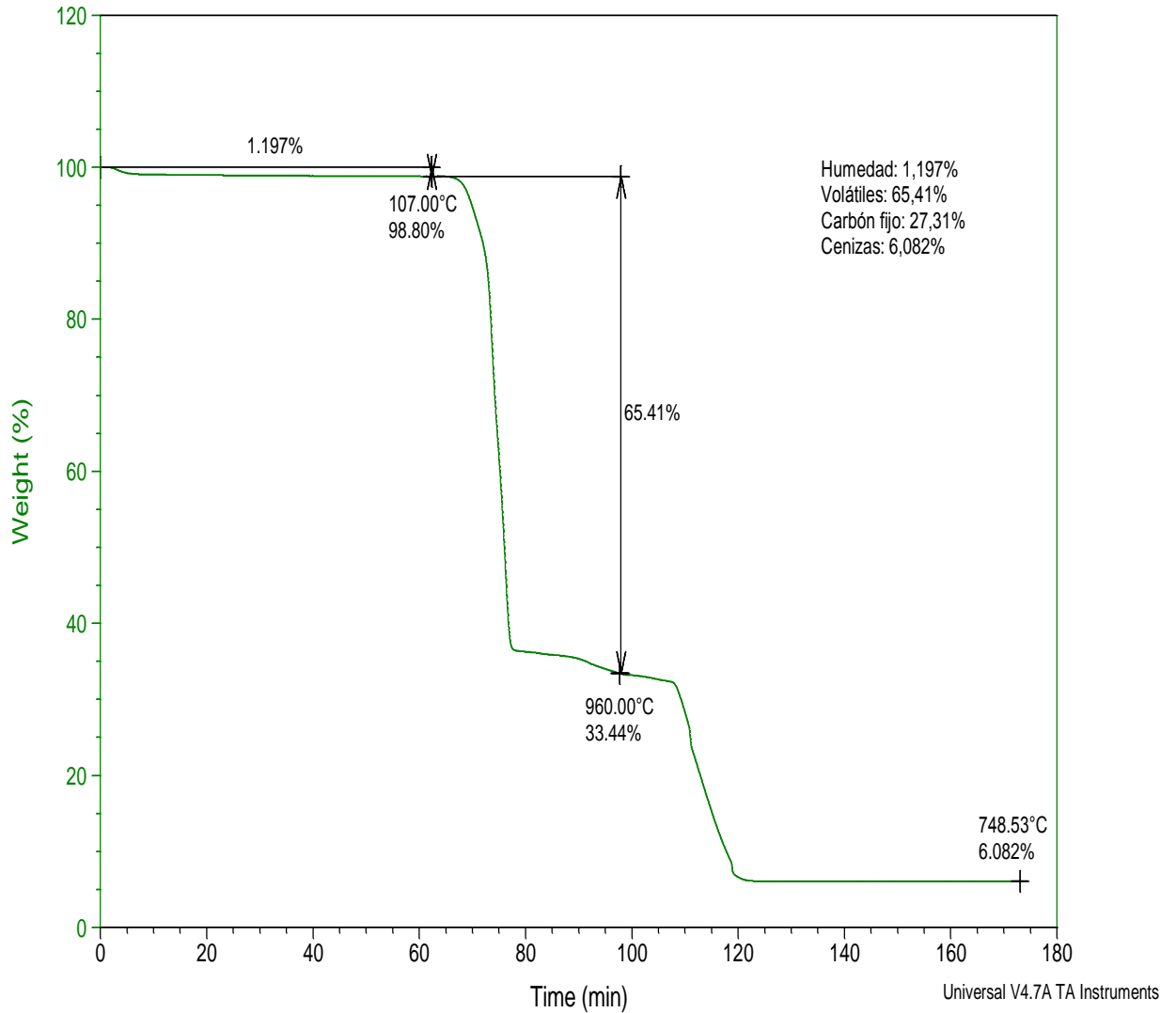


Figura 2 – Anexo D. Análisis próximo de caucho natural (NR).

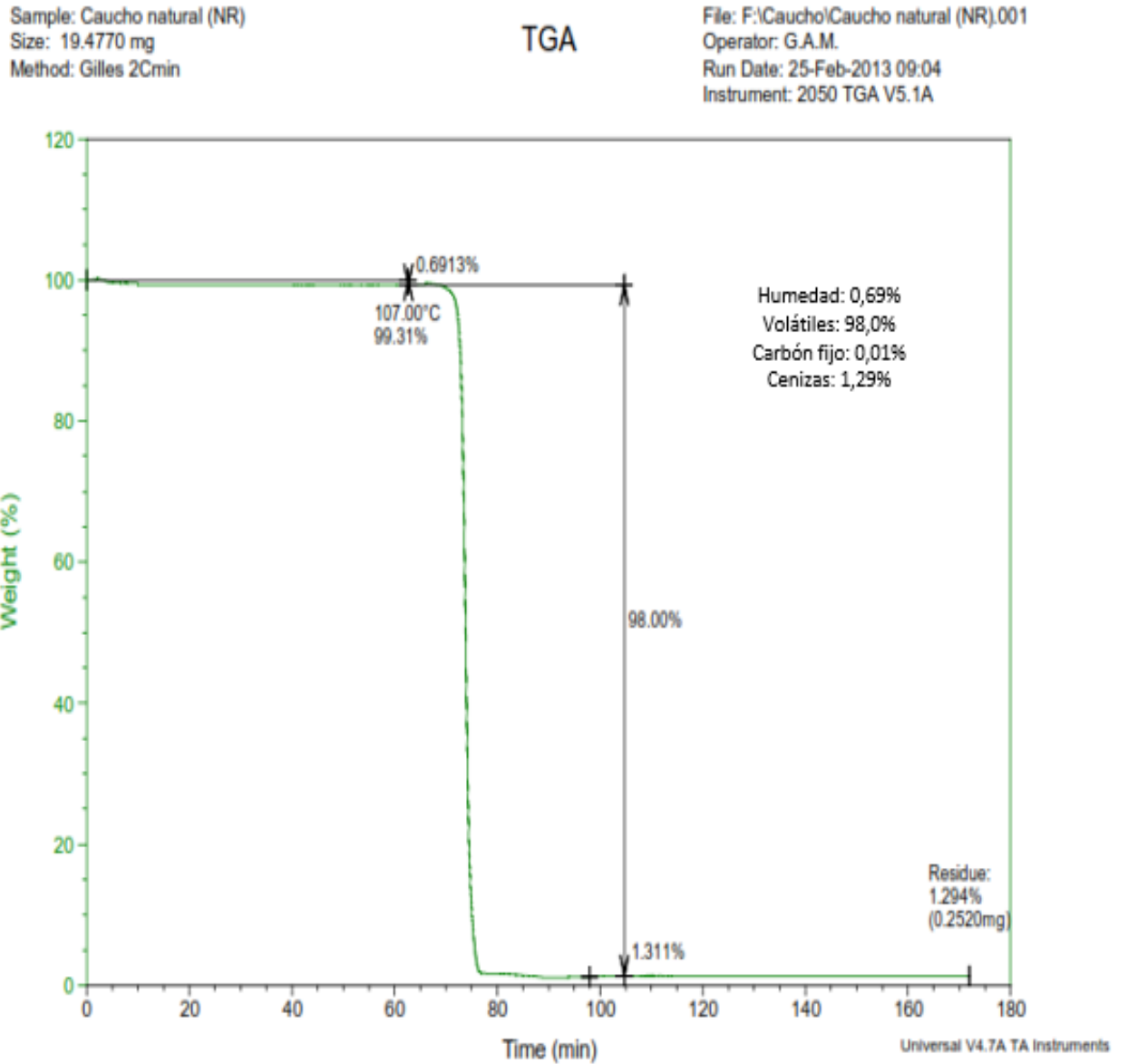


Figura 3 – Anexo D. Análisis próximo de Polibutadieno (BR).

Sample: Polibutadieno(BR)Análisis Prox.  
Size: 10.9580 mg  
Method: Gilles 2Cmin

TGA

File: F:\...Polibutadieno(BR)Análisis Prox.001  
Operator: G.A.M.  
Run Date: 26-Feb-2013 15:10  
Instrument: 2050 TGA V5.1A

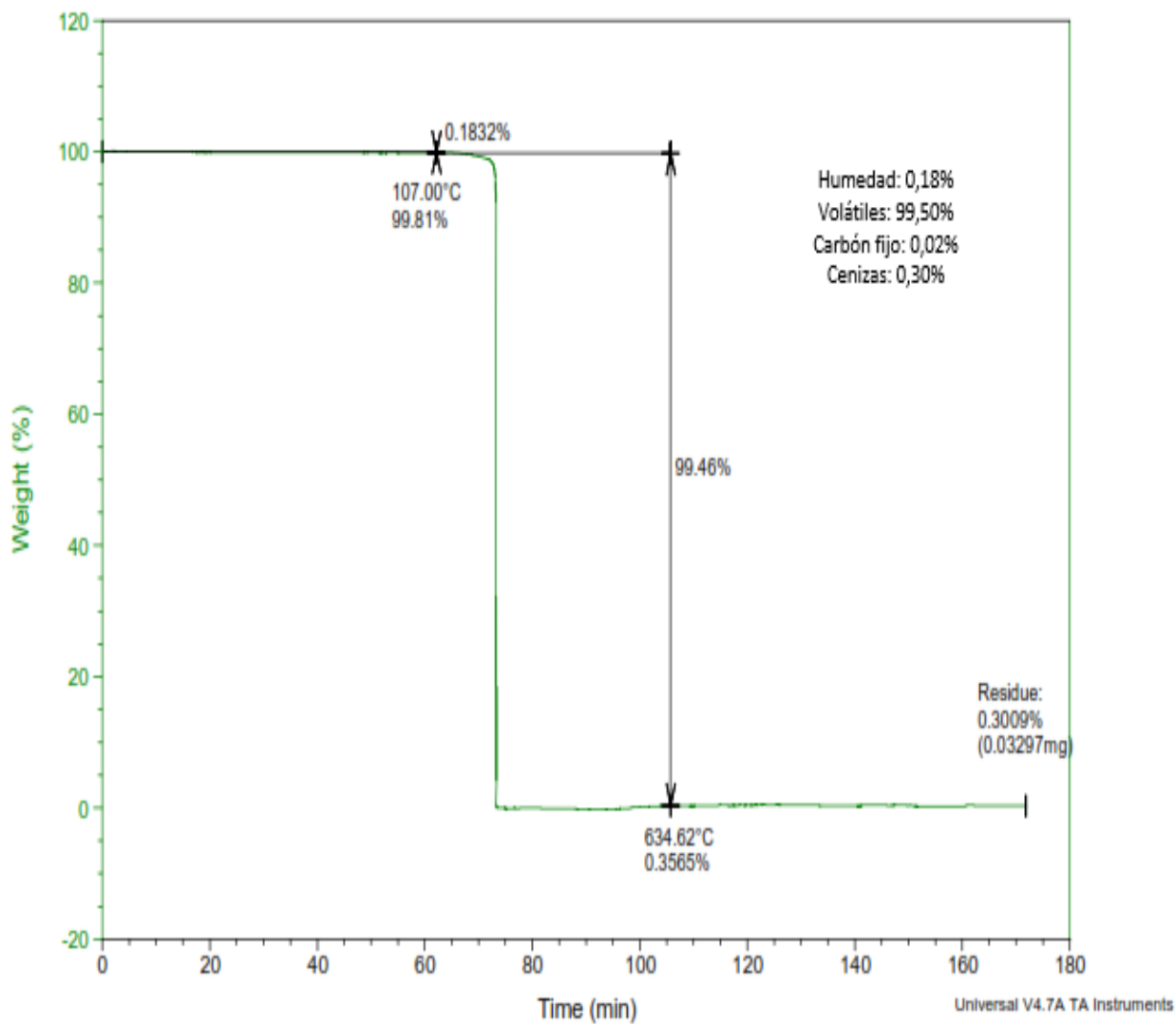
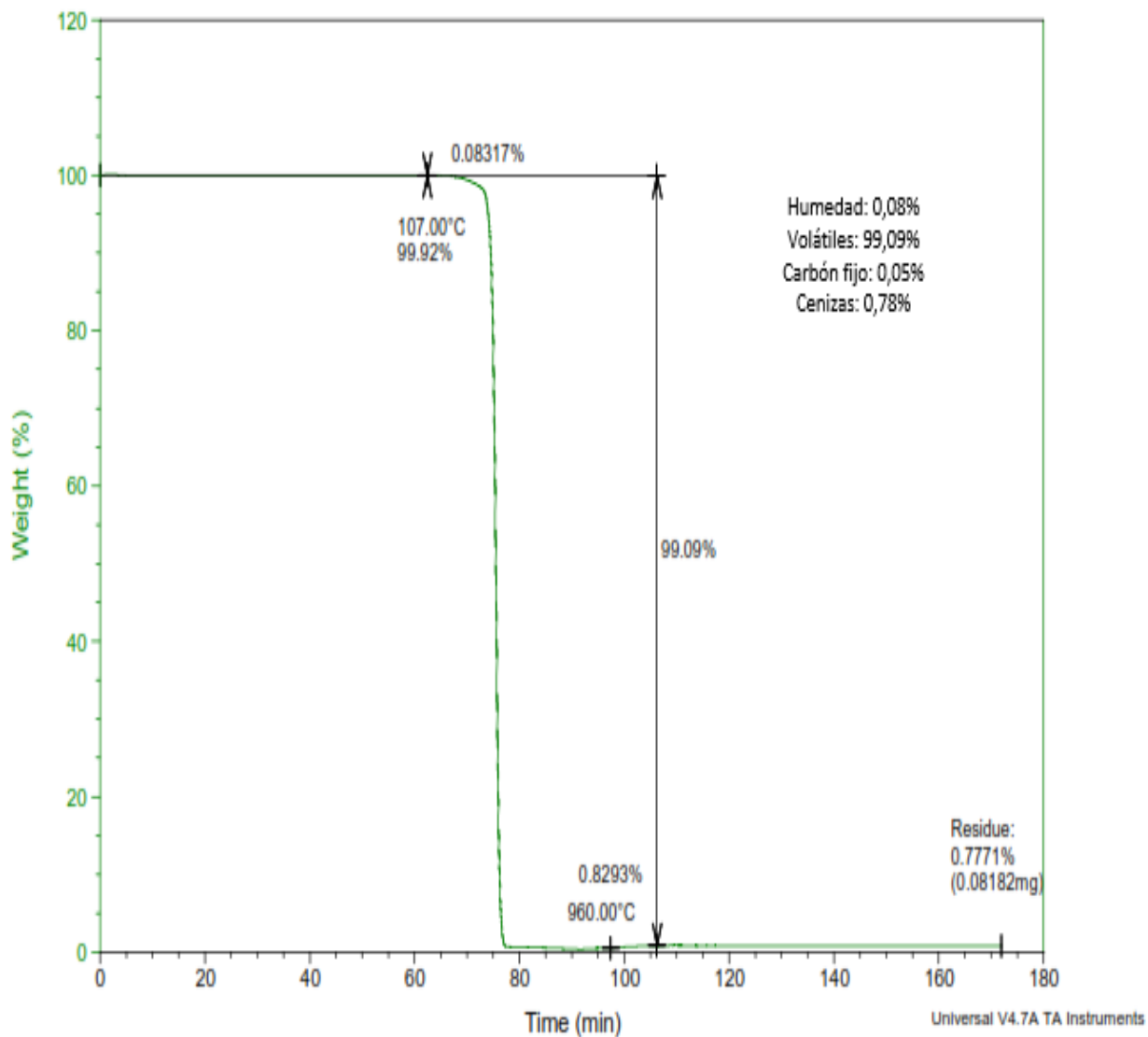


Figura 4 – Anexo D. Análisis próximo de Poliestireno (SR).

Sample: Poliestireno(E) Analisis proximo  
Size: 10.5290 mg  
Method: Gilles 2Cmin

TGA

File: ...Poliestireno(E) Analisis proximo.001  
Operator: G.A.M.  
Run Date: 25-Feb-2013 14:46  
Instrument: 2050 TGA V5.1A



**Figura 5 – Anexo D. Análisis próximo de caucho estireno- butadieno (SBR).**

Sample: SBR-Analysis Proximo  
Size: 22.2260 mg  
Method: Gilles 2Cmin

TGA

File: F:\Caucho\SBR-Analysis Proximo.001  
Operator: G.A.M.  
Run Date: 22-Apr-2013 10:01  
Instrument: 2050 TGA V5.1A

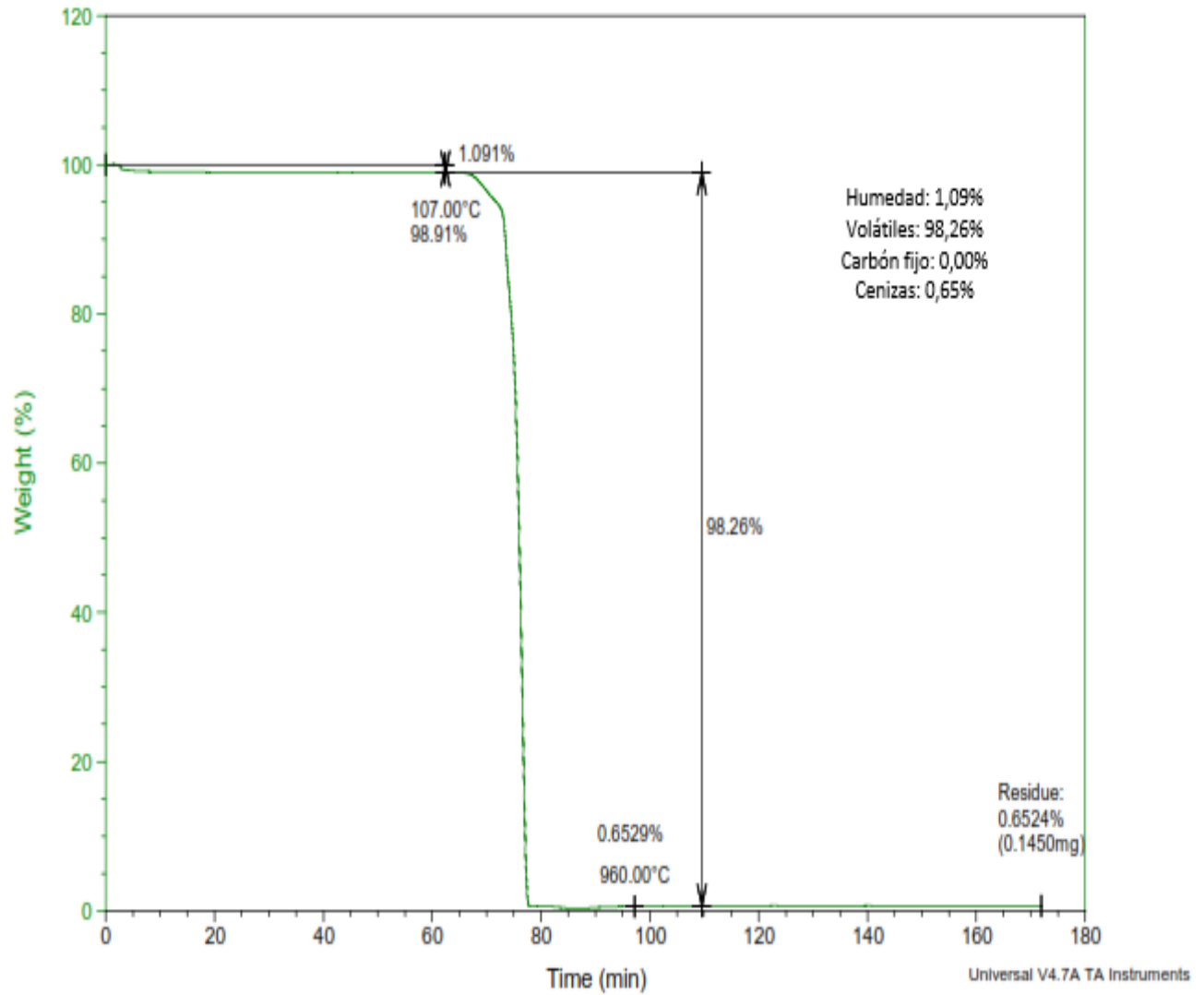
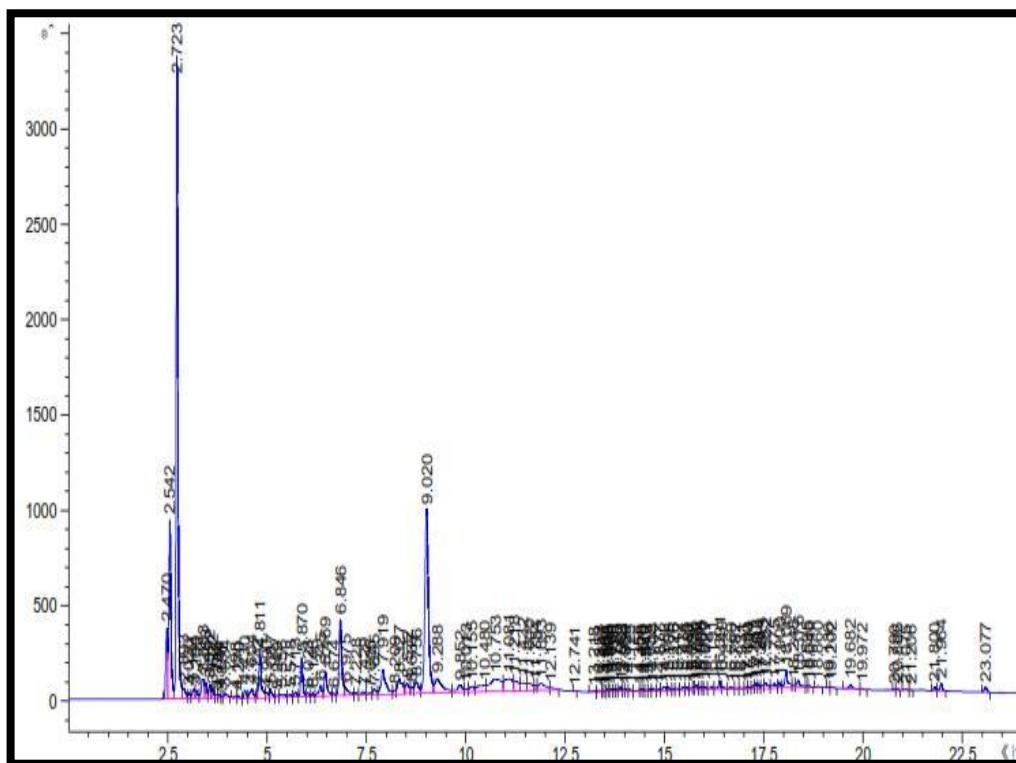
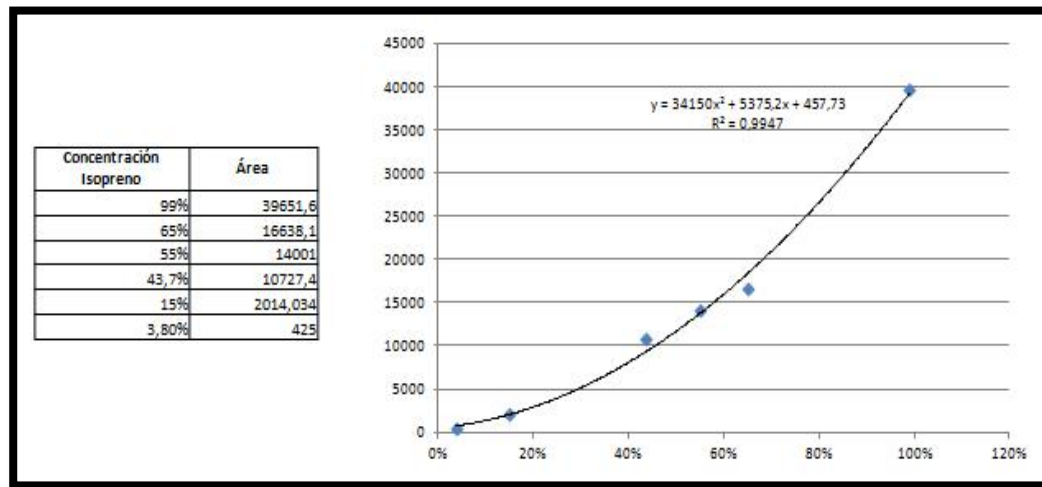




Figura 3 – Anexo E. Cromatograma llanta.



**Figura 5 – Anexo E. Tabla y Curva de calibración del Isopreno.**



De acuerdo al cromatograma de NR, el pico de Isopreno ( $t_r=2,615$  min) tiene un área de 16401,8 pA\*s, utilizando la ecuación de la linealización de la curva de calibración, se obtiene la concentración de Isopreno en los volátiles de NR

$$A = 40752 * C_{Isopreno}^3 - 30144 * C_{isopreno}^2 + 31063 * C_{isopreno} - 1195$$

Donde  $A$ = área del pico [pA\*s] y  $C_{isopreno}$ = concentración de Isopreno

Solucionando la ecuación cuadrática para el área de 16401,8 pA\*s se obtiene:

$$C_{isopreno \text{ en NR}} = 62,52\% = \frac{W_{isopreno}}{W_{volatiles \text{ de NR}}} * 100$$

Con la ecuación de la curva de calibración se puede obtener también la concentración de isopreno en los volátiles de la llanta. De acuerdo al cromatograma

de la muestra de la llanta, el pico de isopreno ( $t_r=2,723$ ) tiene un área de 10779,2 pA\*s, por lo tanto la concentración en los volátiles de llanta es:

$$C_{\text{isopreno en la llanta}} = 46,33\% = \frac{W_{\text{isopreno}}}{W_{\text{volátiles de la llanta}}} * 100$$

Con la concentración de isopreno en los volátiles de NR, se obtienen la concentración de isopreno en el NR, de acuerdo a la siguiente relación:

$$\frac{W_{\text{isopreno}}}{W_{NR}} = \left( \frac{W_{\text{isopreno}}}{W_{\text{volátiles de NR}}} \right) * \left( \frac{W_{\text{volátiles de NR}}}{W_{NR}} \right)$$

De acuerdo a los resultados de la prueba ATG, la concentración de volátiles en el NR es de 98% p, por lo tanto:

$$\% \frac{W_{\text{isopreno}}}{W_{NR}} = 61,26\%$$

Con la concentración de isopreno en los volátiles de llanta, se obtienen la concentración de isopreno en la llanta, de acuerdo a la siguiente relación:

$$\frac{W_{\text{isopreno}}}{W_{Llanta}} = \left( \frac{W_{\text{isopreno}}}{W_{\text{volátiles de llanta}}} \right) * \left( \frac{W_{\text{volátiles de llanta}}}{W_{Llanta}} \right)$$

De acuerdo a los resultados de la prueba de ATG, la concentración de volátiles en la llanta es 65,41%, por lo tanto:

$$\% \frac{W_{\text{isopreno}}}{W_{Llanta}} = 30,30\%$$

Con la concentración de isopreno en los volátiles de NR y el isopreno en la llanta, se puede obtener la concentración de NR en la llanta, de acuerdo a la siguiente relación:

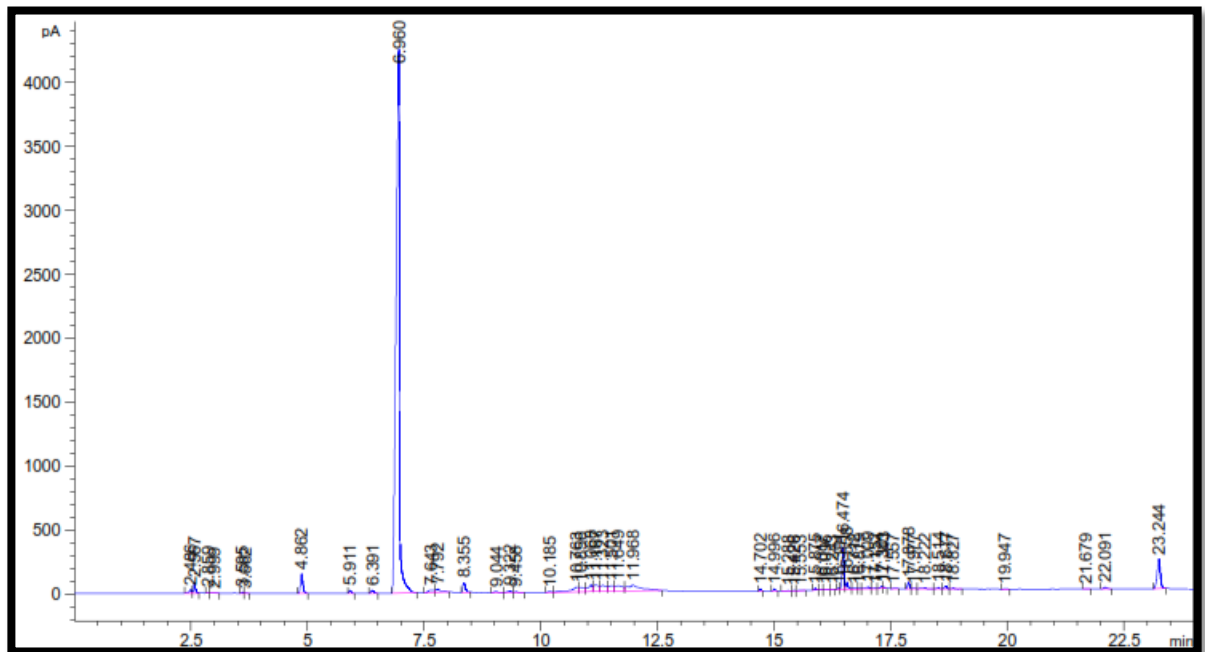
$$\frac{W_{NR}}{W_{Llanta}} = \left( \frac{W_{isopreno}}{W_{Llanta}} \right) * \frac{1}{\left( \frac{W_{isopreno}}{W_{NR}} \right)}$$

Por lo tanto:

$$\% \frac{W_{NR}}{W_{Llanta}} = 49,46\%$$

### CÁLCULO DEL % DEL SR EN LA LLANTA

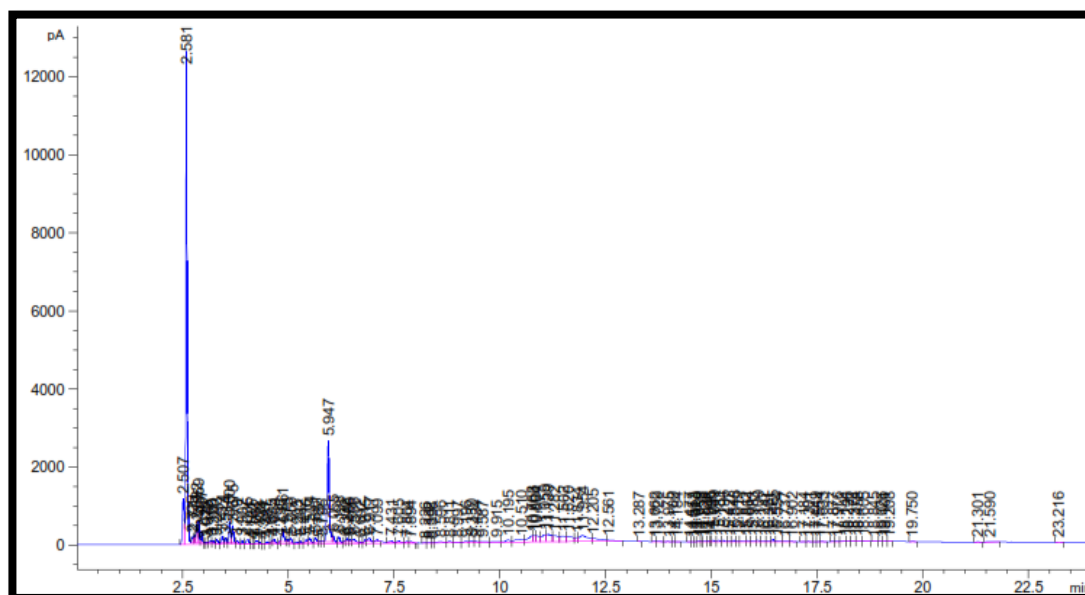
Figura 6 – Anexo E. Cromatograma del SR (caucho poliestireno).



**Figura 7 – Anexo E.** Reporte de tiempo de retención y área del SR (caucho poliestireno).

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
1	2.486	BV	0.0584	117.51592	28.30715	0.37632
2	2.567	VV	0.0441	252.21140	86.28320	0.80765
3	2.859	BV	0.0427	9.99848	3.80307	0.03202
4	2.999	VB	0.0978	24.82397	3.33673	0.07949
5	3.595	BV	0.0514	31.20367	9.48599	0.09992
6	3.662	VB	0.0419	13.26168	4.85230	0.04247
7	4.862	BB	0.0594	563.20258	151.33023	1.80352
8	5.911	BB	0.0456	77.01096	25.97022	0.24661
9	6.391	RR	0.0625	102.53978	24.66187	0.32836
10	6.960	BB	0.0726	2.20908e4	4253.19775	70.74071
11	7.643	BV	0.1057	178.77383	20.30916	0.57248
12	7.792	VB	0.1038	219.41220	27.57370	0.70262

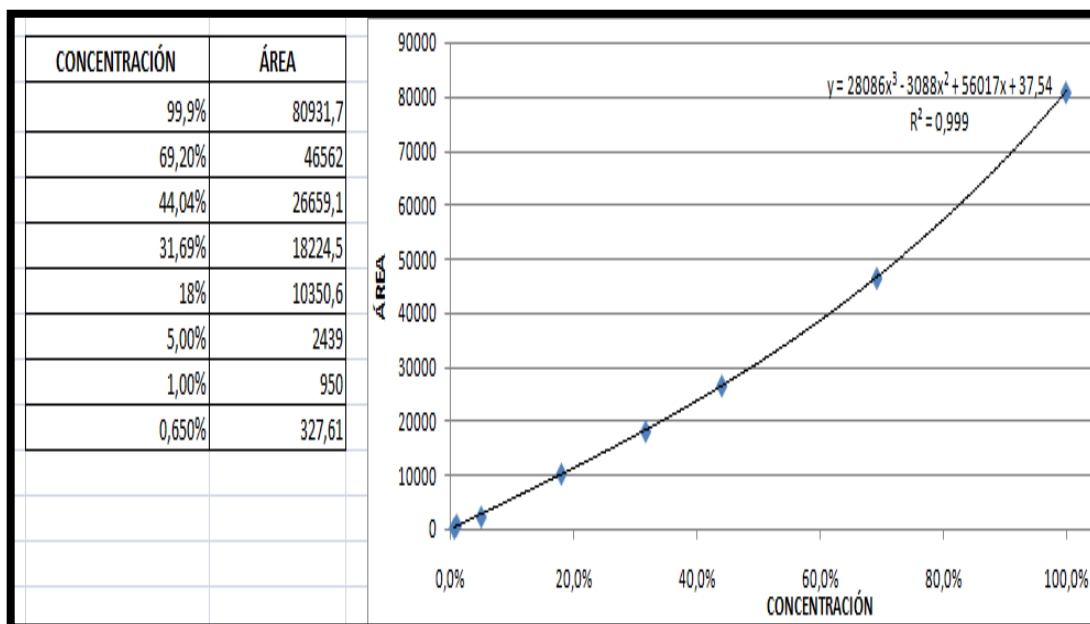
**Figura 8 – Anexo E.** Cromatograma del SRB (caucho estireno-butadieno).



**Figura 9 – Anexo E.** Reporte de tiempo de retención y área del SBR (caucho estireno-butadieno).

43	6.386	W T	0.0468	234.90659	78.80457	0.27538
44	6.456	W T	0.0424	143.22073	53.29244	0.16789
45	6.556	W T	0.0659	312.21982	67.54255	0.36601
46	6.692	W T	0.0418	45.85217	18.57368	0.05375
47	6.815	W T	0.0331	93.56373	45.38601	0.10968
48	6.917	W T	0.0717	449.32733	90.78563	0.52674
49	7.099	VB T	0.0600	190.61868	47.32582	0.22346
50	7.431	BV X	0.0767	242.63084	42.45687	0.28443
51	7.605	W X	0.0797	248.61565	46.24446	0.29145
52	7.804	W X	0.0665	176.09958	39.14984	0.20644

**Figura 10– Anexo E.** Curva de calibración del Estireno con tendencia polinómica.



De acuerdo al cromatografo del SBR, el pico de Estireno ( $t_r = 6,960$  min) tiene un área de 449,33 pA\*s, utilizando la ecuación de esta curva de calibración, se obtiene la concentración de Estireno en los volátiles del SBR:

$$A = 28086 * C_{Estireno}^3 - 3088 * C_{Estireno}^2 + 56017 * C_{Estireno} + 37,54$$

Donde  $A$  =área del pico [pA\*s] y  $C_{Estireno}$ = concentración de Estireno

Para el área de 449,33 pA\*s y utilizando la curva de calibración con tendencia polinómica se obtienen:

$$C_{Estireno} = 0,7353\% = \left( \frac{W_{Estireno}}{W_{volátiles en SBR}} \right) * 100$$

Con la concentración de estireno en los volátiles de SBR, se puede obtener la concentración de estireno en el SBR, de acuerdo a la siguiente relación:

$$\frac{W_{Estireno}}{W_{SBR}} = \left( \frac{W_{Estireno}}{W_{volátiles en SBR}} \right) * \left( \frac{W_{volátiles en SBR}}{W_{SBR}} \right)$$

De acuerdo a los resultados de la prueba de ATG, la concentración de volátiles en el SBR es 98,6 % p, por lo tanto:

$$\% \frac{W_{Estireno}}{W_{SBR}} = 0,725\% p$$

De acuerdo al cromatograma de la llanta, el pico de Estireno ( $t_r=6,682$  min) tiene un área de 342,43 pA\*s, por la ecuación de la curva de calibración se obtiene:

$$C_{Estireno en la llanta} = 0,5444\% = \left( \frac{W_{Estireno}}{W_{volátiles de llanta}} \right) * 100$$

Con la concentración de Estireno en los volátiles de la llanta, se obtiene la concentración de estireno en la llanta, de acuerdo a la siguiente relación:

$$\frac{W_{Estireno}}{W_{Llanta}} = \left( \frac{W_{Estireno}}{W_{volátiles en la llanta}} \right) * \left( \frac{W_{volátiles en la llanta}}{W_{llanta}} \right)$$

De acuerdo a los resultados de la prueba ATG, la concentración de volátiles en la llanta es 65,41 % p, por lo tanto:

$$\% \frac{W_{Estireno}}{W_{Llanta}} = 0,3560 \%$$

Con la concentración de estireno en el SR y el estireno en la llanta, se puede obtener la concentración de SBR en la llanta, de acuerdo a la siguiente relación:

$$\frac{W_{SBR}}{W_{Llanta}} = \left( \frac{W_{Estireno}}{W_{Llanta}} \right) * \frac{1}{\left( \frac{W_{Estireno}}{W_{SBR}} \right)}$$

Por lo tanto:

$$\% \frac{W_{SBR}}{W_{Llanta}} = 49,10\%$$

Por otro lado, de acuerdo a la literatura, el % de Estireno en SBR es de aproximadamente 25%, asumiendo este valor, se obtiene:

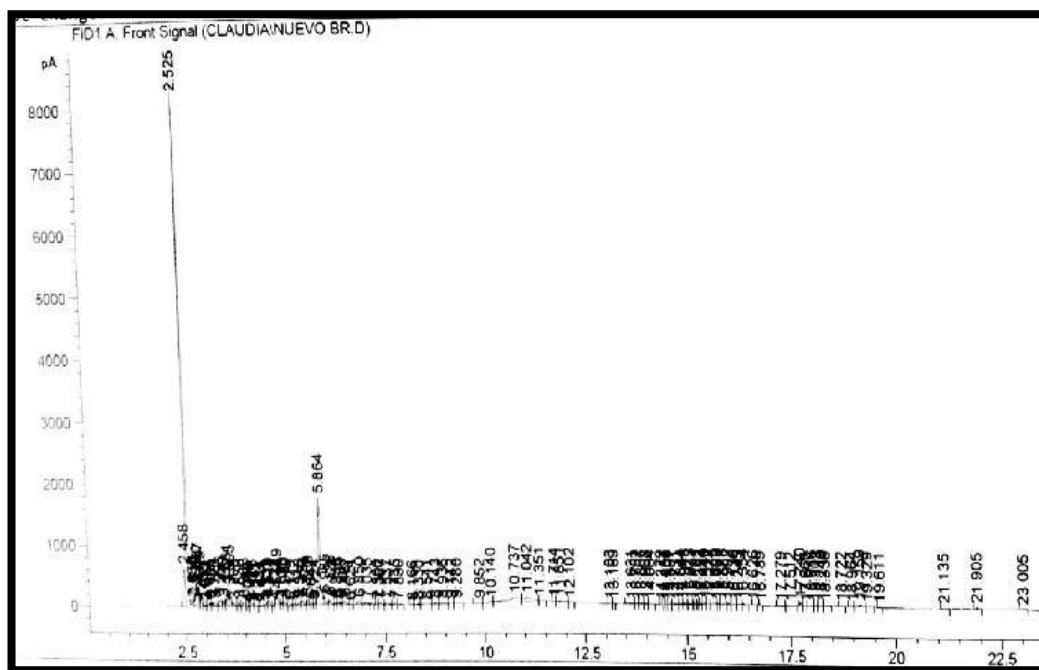
$$\frac{W_{SBR}}{W_{Llanta}} = \left( \frac{W_{Estireno}}{W_{Llanta}} \right) * \frac{1}{\left( \frac{W_{Estireno}}{W_{SBR}} \right)}$$

$$\frac{W_{SBR}}{W_{Llanta}} = (0,3560) * \frac{1}{(25)}$$

$$\% \frac{W_{SBR}}{W_{Llanta}} = 1,424 \%$$

### CALCULO DE % BR EN LA LLANTA

Figura 11 – Anexo E. Cromatograma de BR (butadieno).



De acuerdo al cromatograma del BR, el pico de 1,3 butadieno se encuentra en  $tr=2,525$  min, con un área de  $20057,6$  pA\*s.

**Figura 12 - Anexo E.** Reporte de tiempo de retención y área del BR.

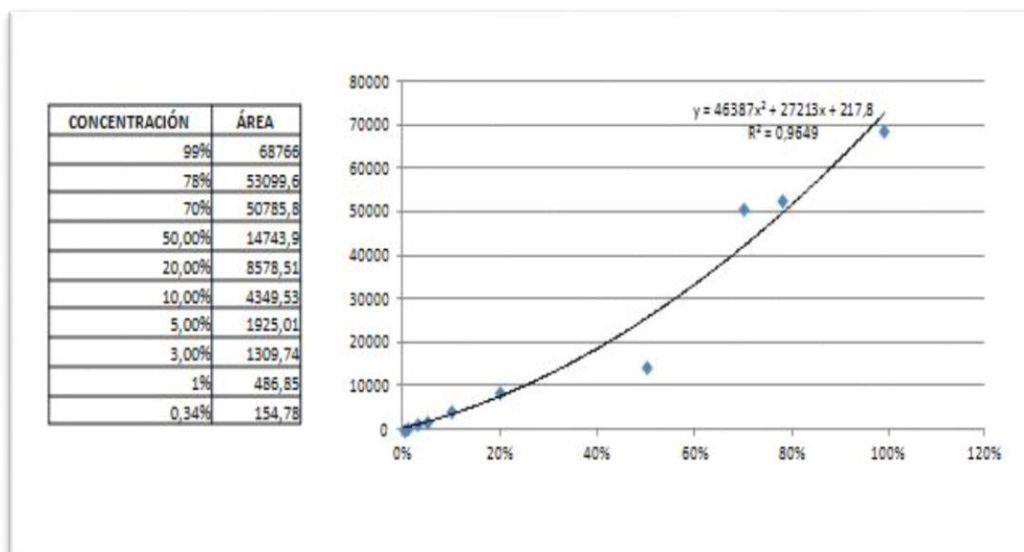
Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
1	2.458	BV	0.0519	2019.13281	620.83630	4.72926
2	2.525	VB S	0.0346	2.00576e4	8465.89258	46.97946
3	2.665	BV T	0.0333	147.43710	62.91439	0.34533
4	2.710	WV T	0.0344	201.33647	85.63799	0.47157
5	2.760	WV T	0.0297	525.60175	258.64520	1.23108
6	2.807	WV T	0.0359	704.93781	305.35181	1.65112

El pico de Vinilciclohexeno se identificó en el  $t_r = 5,864$  min tiene un área de 6153,99 pA\*s.

**Figura 13 – Anexo E.** Reporte de tiempo de retención y área del Vinilciclohexeno.

34	5.346	WV T	0.0449	89.38023	30.79179	0.20935
35	5.434	WV T	0.0499	214.36215	64.24001	0.50208
36	5.569	WV T	0.0444	216.83752	78.05591	0.50788
37	5.647	WV T	0.0287	15.95209	7.86523	0.03736
38	5.724	WV T	0.0352	36.95201	16.48335	0.08655
39	5.864	WV T	0.0530	6153.98975	1708.09106	14.41402
40	5.985	WV T	0.0520	361.22919	102.80544	0.84608
41	6.126	WV T	0.0487	244.52061	77.81569	0.57272

**Figura 14 – Anexo E.** Tabla y Curva de calibración del Vinilciclohexeno.



Utilizando la ecuación de la linealización de la curva de calibración, se obtienen la concentración de vinilciclohexeno en los volátiles de BR:

$$A = 46387 * C_{vinil}^2 * 27213 * C_{vinil} + 217,8$$

Donde  $A$  =área del pico [pA\*s] y  $C_{vinil}$ = concentración del vinilciclohexeno.

Para el área de 6153,99 pA\*s se obtiene:

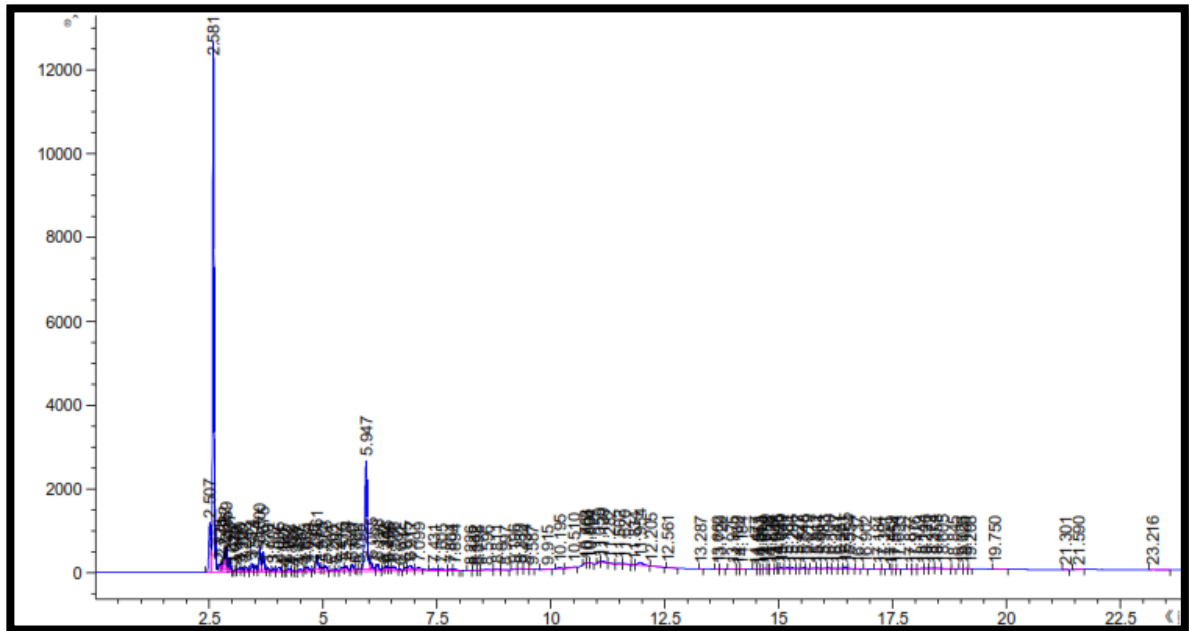
$$C_{vinilciclohexeno\ en\ BR} = 16,93\% = \frac{W_{vinil}}{W_{volátiles\ de\ BR}} * 100$$

De acuerdo a los resultados de la prueba de ATG, la concentración de volátiles en el BR es 99,50% p, por lo tanto:

$$\% \frac{W_{vinil}}{W_{BR}} = 16,84\%$$

Con la ecuación de la curva de calibración se puede obtener también la concentración de Vinilciclohexeno en los volátiles de SBR. De acuerdo al cromatograma de la muestra de SBR, el pico de Vinilciclohexeno tiene un área de 9858,32 pA\*s:

**Figura 15 – Anexo E.** Cromatograma del Vinilciclohexeno.



**Figura 16 – Anexo E.** Reporte de tiempo de retención y área del Vinilciclohexeno.

38	5.795	VV T	0.0375	44.92167	19.79295	0.05266
39	5.947	VV T	0.0564	9858.32422	2588.29834	11.55667
40	6.055	VV T	0.0505	524.79425	151.10306	0.61520
41	6.198	VV T	0.0492	452.86722	142.04126	0.53088
42	6.332	VV T	0.0356	74.81051	32.77968	0.08770
43	6.386	VV T	0.0468	234.90659	78.80457	0.27538

Por lo tanto, la concentración de vinilciclohexeno en el SBR de acuerdo al área de 9858,32 pA\*s es:

$$C_{vinil \text{ en el SBR}} = 24,87\% = \frac{W_{vinil}}{W_{volátiles \text{ de SBR}}} * 100$$

Con la concentración de vinilciclohexeno en los volátiles de SBR, se obtiene la concentración de vinil en el SBR, de acuerdo a la siguiente relación

$$\frac{W_{Vinil}}{W_{SBR}} = \left( \frac{W_{vinil}}{W_{volátiles \text{ SBR}}} \right) * \left( \frac{W_{volátiles \text{ SBR}}}{W_{SBR}} \right)$$

De acuerdo a los resultados de la prueba de ATG, la concentración de volátiles en el SBR es 98,26% p, por lo tanto:

$$\% \frac{W_{Vinil}}{W_{SBR}} = 24,43 \%$$

La concentración total de Vinilciclohexeno en los volátiles de llanta, proveniente del SBR y el BR, se calcula con la ecuación de la curva de calibración, con el área del pico de vinilciclohexeno ( $t_r=5,725$  min) de 744,3 pA\*s:

$$C_{vinil \text{ en la llanta}} = 1,874 \% = \frac{W_{vinil}}{W_{volátiles \text{ de la llanta}}} * 100$$

Para calcular el % de Vinil en la llanta, teniendo en cuenta que los volátiles en la llanta son de 65,41 %:

$$\frac{W_{Vinil}}{W_{llanta}} = \left( \frac{W_{vinil}}{W_{volátiles \text{ de la llanta}}} \right) * \left( \frac{W_{volátiles \text{ de la llanta}}}{W_{llanta}} \right)$$

$$\% \frac{W_{vinil}}{W_{llanta}} = 1,23\%$$

Teniendo en cuenta que:

$$\frac{W_{vinil}}{W_{llanta}} = \left( \frac{W_{vinil}}{W_{SBR}} + \frac{W_{SBR}}{W_{llanta}} \right) + \left( \frac{W_{vinil}}{W_{BR}} + \frac{W_{BR}}{W_{llanta}} \right)$$

Reemplazando los valores calculados, se obtiene:

$$0,0123 = 0,2443 * (0,01424) + 0,1684 * \frac{W_{BR}}{W_{llanta}}$$

Despejando  $\frac{W_{BR}}{W_{llanta}}$  se obtiene:

$$\% \frac{W_{BR}}{W_{llanta}} = 5,24 \%$$

Sin asumir el 25%, y de acuerdo a lo que se obtuvo en el cromatograma de SBR:

$$0,0123 = 0,2443 * (0,01424) + 0,1684 * \frac{W_{BR}}{W_{llanta}}$$

Despejando  $\frac{W_{BR}}{W_{llanta}}$  se obtiene:

$$\% \frac{W_{BR}}{W_{llanta}} = -63,93 \%$$

De acuerdo a los resultados obtenidos asumiendo el 25% de Estireno en SBR, la composición de la llanta sería:

**Tabla 1– Anexo E.** Concentración de NR, SBR y BR presente en la llanta.

<b>COMPUESTO</b>	<b>CONCENTRACIÓN (%p)</b>
NR	49,46
SBR	1,42
BR*	14,53
Negro de humo+aditivos	34,59
TOTAL	100,00

\*Calculado por diferencia

**ANEXO F. ANÁLISIS DE VARIANZA ANOVA PARA EL RENDIMIENTO DE ACEITE**

**Número de variables dependientes: 1**

**Número de factores categóricos: 0**

**Número de factores cuantitativos : 2**

**Tabla 1 - Anexo F.** Análisis de varianza para el rendimiento de aceite.

Fuente	Suma de Cuadrados	Df	Cuadrado Medio	Prueba-F	Valor-P
<b>Modelo</b>	2468,75	5	493,751	37,37	<0,0001
<b>Residual</b>	237,853	18	13,2141		
<b>Total</b>	2706,61	23			

**Tabla 2 - Anexo F.** Suma de cuadrados tipo III.

Fuente	Suma de Cuadrados	Df	Cuadrado medio	Prueba-F	Valor-P
<b>T*</b>	86,9901	1	86,9901	6,58	0,0194
<b>F**</b>	3,90663	1	3,90663	0,30	0,5933
<b>T<sup>2</sup></b>	33,5121	1	33,5121	2,54	0,1287
<b>T*F</b>	16,8681	1	16,8681	1,28	0,2734
<b>F<sup>2</sup></b>	23,976	1	23,976	1,81	0,1947
<b>Residuo</b>	237,853	18	13,2141	-	-
<b>Total</b>	2706,61	23	-	-	-

**T\*: Temperatura F\*\*: Flujo de nitrógeno**

**Tabla 3 - Anexo F. Cuadrados medios esperados.**

Variable	EMS
T*	(6)+Q1
F**	(6)+Q2
T <sup>2</sup>	(6)+Q3
T*F	(6)+Q4
F <sup>2</sup>	(6)+Q5
Residual	(6)

T\*: Temperatura F\*\*: Flujo de nitrógeno

**Tabla 4 – Anexo F. Prueba – F.**

Variable	Df	Cuadrado Medio	Denominador
T*	18,00	13,2141	(6)
F**	18,00	13,2141	(6)
T <sup>2</sup>	18,00	13,2141	(6)
F <sup>2</sup>	18,00	13,2141	(6)

T\*: Temperatura F\*\*: Flujo de nitrógeno

**Tabla 5 - Anexo F. Componentes varianza.**

Fuente	Estimado
Residual	13,2141

Cuadrado – R = 91,2121 %

Cuadrado – R (ajustado por df) = 88,771 %

Error estandar de la estimación = 3,63512

Error absoluto medio = 2,42731

Estadística Durbin – Watson = 2,47037 (P=0,7285)

**Tabla 6 – Anexo F.** Intervalos de confianza del 95,0% de los coeficientes estimados.

Parámetro	Estimado	Estándar Error			V.I.F
			Límite inferior	Límite superior	
<b>Constante</b>	-103,912	47,1819	-203,037	-4,78601	
<b>T</b>	0,438097	0,170747	0,0793696	0,796825	294,177
<b>F</b>	-0,116124	0,21357	-0,56482	0,332571	196,007
<b>T<sup>2</sup></b>	-0,000265874	0,000166953	-0,00061663	0,0000848817	282,248
<b>T*F</b>	-0,000231237	0,000204664	-0,000661221	0,000198748	57,9291
<b>F<sup>2</sup></b>	0,000709785	0,000526935	-0,000397266	0,00181684	151,007

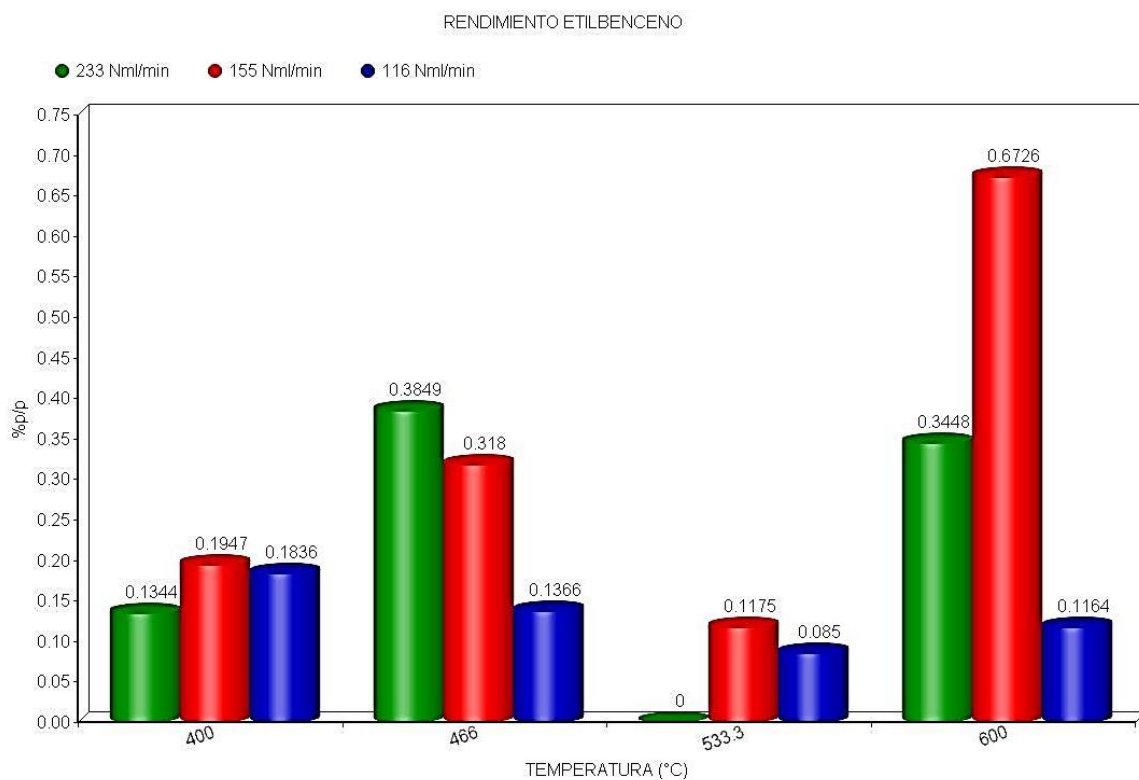
T= Temperatura, F= Flujo de nitrógeno

Esta tabla muestra los intervalos de confianza del 95,0% de los coeficientes del modelo. La ecuación que define el modelo es:

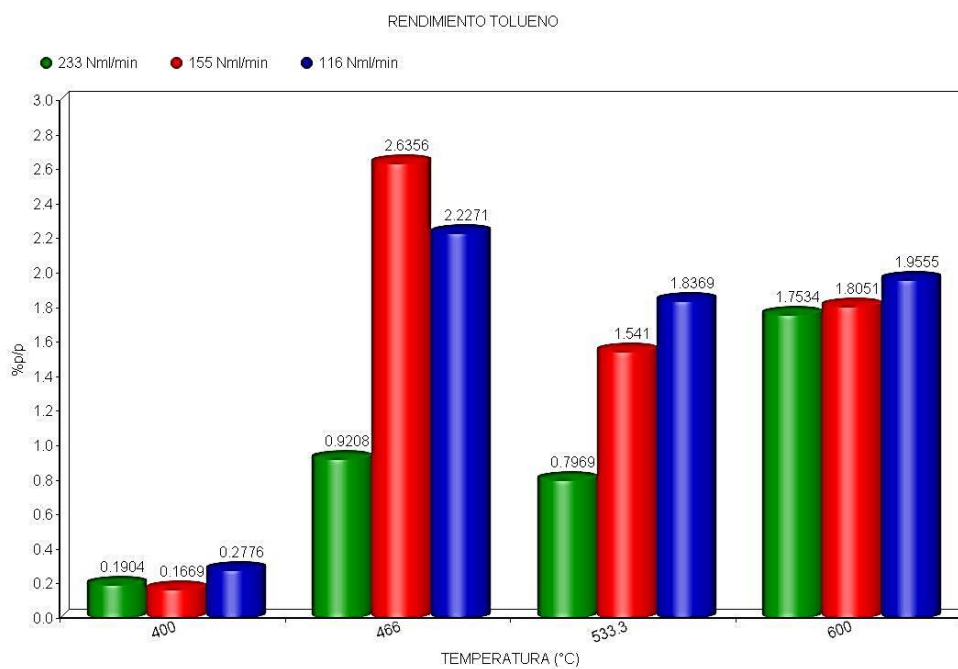
$$\text{Aceite (\%p)} = -103,912 + 0,438097 \cdot T - 0,116124 \cdot F - 0,000265874 \cdot T^2 + 0,000231237 \cdot T \cdot F + 0,000709785 \cdot F^2$$

## ANEXO G. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA Y EL FLUJO DE NITRÓGENO, SOBRE LOS RENDIMIENTOS INDIVIDUALES DE LOS AROMÁTICOS OBTENIDOS.

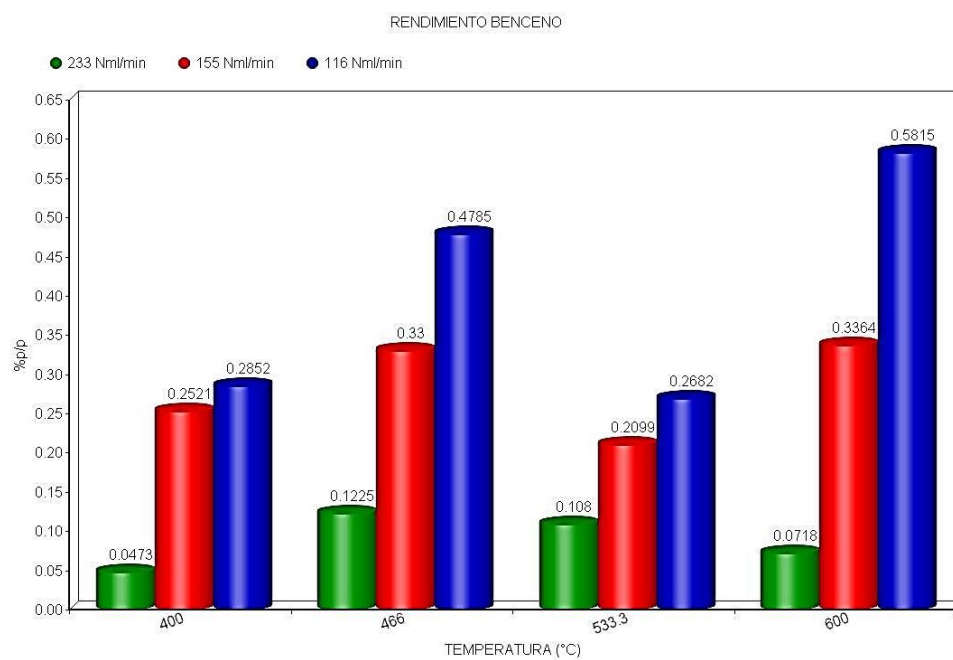
Figura 1- ANEXO G. Influencia de la temperatura y el flujo de nitrógeno en el rendimiento de Etilbenceno.



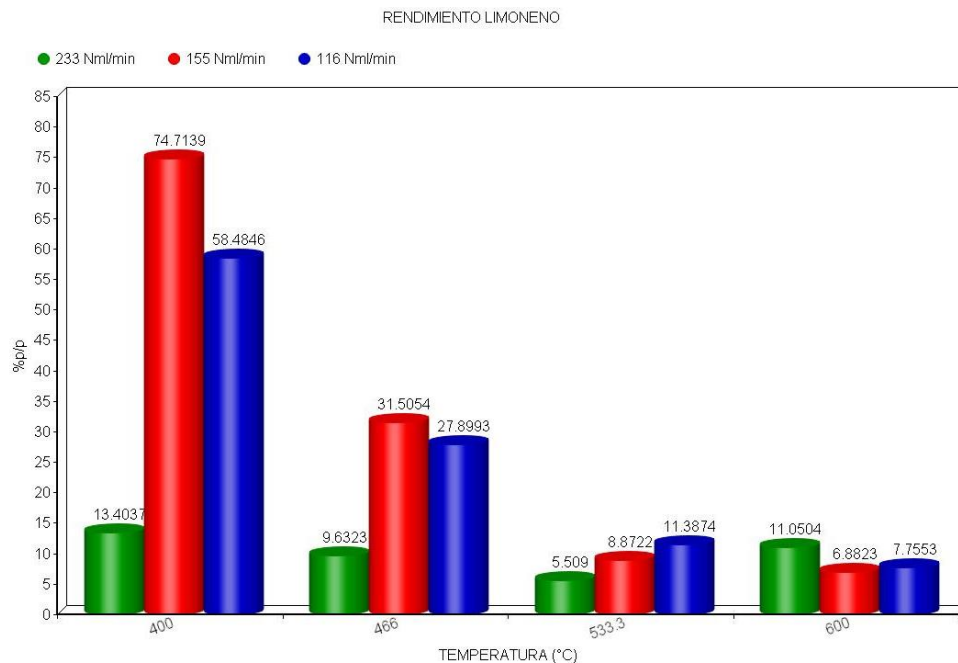
**Figura 2 - ANEXO G.** Influencia de la temperatura y el flujo de nitrógeno en el rendimiento de Tolueno.



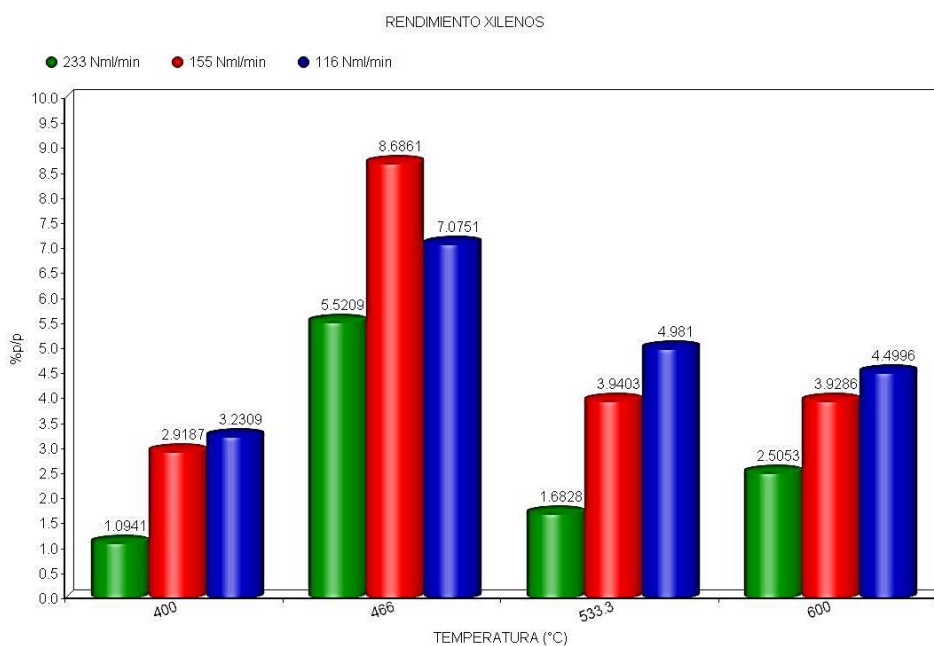
**Figura 3 - ANEXO G.** Influencia de la temperatura y el flujo de nitrógeno en el rendimiento de Benceno.



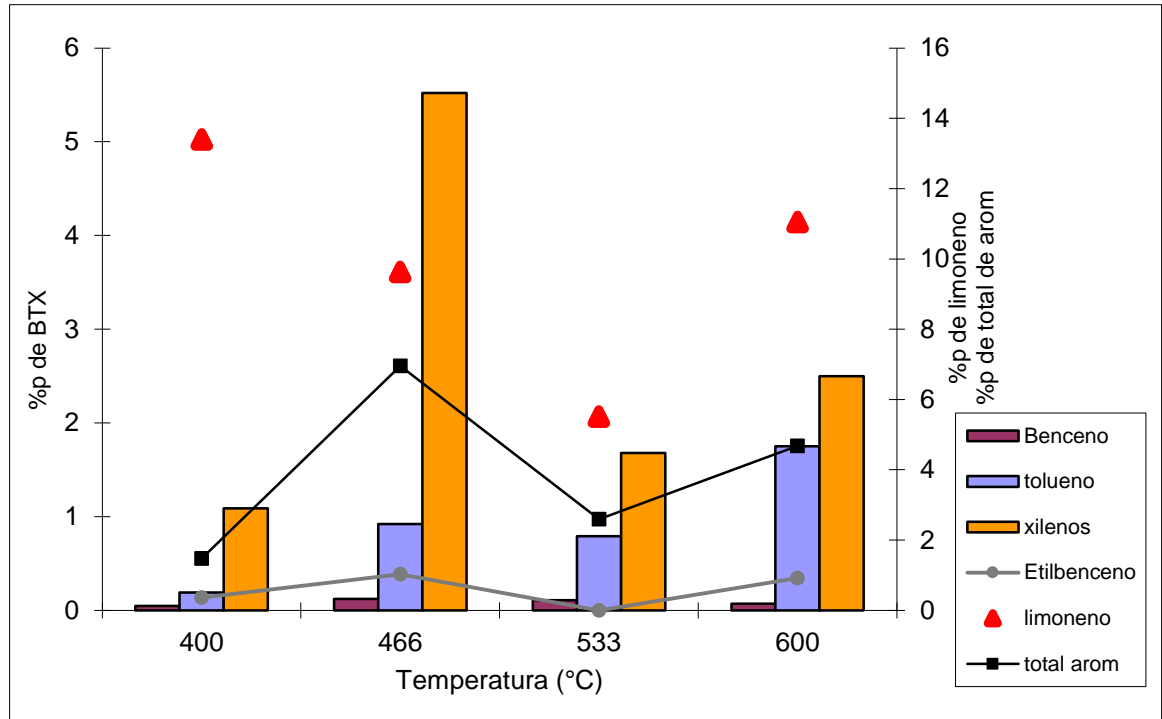
**Figura 4 - ANEXO G.** Influencia de la temperatura y el flujo de nitrógeno en el rendimiento de Limoneno.



**Figura 5 - ANEXO G.** Influencia de la temperatura y el flujo de nitrógeno en el rendimiento de xilenos.



**Figura 6- ANEXO G.** Influencia de la temperatura en el rendimiento de aromáticos y limoneno para el flujo de nitrógeno de 233 Nml/min.



**Figura 7- ANEXO G.** Influencia de la temperatura en el rendimiento de aromáticos y limoneno para el flujo de nitrógeno de 116 Nml/min.

