

**TRABAJO DE GRADO EN LA MODALIDAD DE PASANTÍA DE
INVESTIGACIÓN**

**ESTUDIO EXPERIMENTAL DEL PROCESO DE
VAPOTERMÓLISIS DE CAUCHO DE LLANTAS DE
DESECHO**

DIANA LUCIA RUEDA GONZÁLEZ

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

2017

**TRABAJO DE GRADO EN LA MODALIDAD DE PASANTÍA DE
INVESTIGACIÓN**

**ESTUDIO EXPERIMENTAL DEL PROCESO DE
VAPOTERMÓLISIS DE CAUCHO DE LLANTAS DE DESECHO**

DIANA LUCIA RUEDA GONZÁLEZ

Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de:
Ingeniero químico

Director:

Maria Paola Maradei Garcia PhD

Ing. Química UIS

Codirector:

Yannick Soudais PhD

Ecole des Mines d'Albi

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

2017

AGRADECIMIENTOS

A Dios, porque sin él guiando mi camino y acompañando cada uno de mis pasos esto no hubiese sido posible.

A mi mamá que ha dedicado toda su vida a darme el amor y los consejos para hacer de mí una mejor persona y una mejor profesional, apoyando cada una de mis ocurrencias y cerciorándose de dejarme vivir mis propias experiencias, sin olvidar que ella siempre va a estar ahí para levantarme si hace falta.

A mi papá que ha sido mi ángel a través de los años.

A mis nonos, tíos, tías y primos, quienes siempre han estado pendientes de ayudarme en lo que haga falta y me han acompañado durante tantos años.

A la profesora María Paola Maradei, que ha sido mi guía académica durante los últimos 3 años y al profesor Gilles Henry Gauthier quien sin su ayuda y disposición este proyecto no hubiese sido posible.

Al laboratorio Rapsodee de las escuela de Minas de Albi, en especial al Profesor Yannick Soudais y al ingeniero Ludovic Moulin, quienes me recibieron durante 6 meses de la manera más cordial posible.

A mis compañeras de trasnocho, de risas, de fiestas, con las que inicié y terminé la carrera y con las que siempre he podido contar, Ambar y Laura, muchísimas gracias sin ustedes este camino hubiese sido muy difícil.

A la Coral Universitaria UIS y en especial a su Director Juan Manuel Hernandez, por permitirme vivir plenamente mi vida universitaria y dejar recuerdos inolvidables a través de la música.

Finalmente a esas personas que te encuentras al final del camino, pero que se quedan permanentemente Lina, Mary, Chaima, gracias por ser mi familia en Francia, sin ustedes no sé que hubiese sido de mí.

DEDICATORIA

Siempre he creído que las personas son un reflejo del ambiente y las personas que los rodean, yo he podido crecer en una familia llena de fe y valores que me han hecho lo que soy hoy. Este triunfo no es mío, es de Elena González Sierra, la mujer que me ha acompañado en cada día de mi vida, que con su ejemplo me ha enseñado que la perseverancia y la fe en Dios son el camino para lograr lo que uno se proponga, y que sin importar cuán dura pueda ser una situación, siempre habrá una buena manera de salir de ella.

Y como olvidar a Reynaldo Rueda, quien es mi ángel y de muchas maneras ha contribuido a que mis sueños se hagan realidad.

La culminación de esta etapa, de esta meta, de este sueño es por ustedes y para ustedes.

Diana Lucía Rueda González

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	13
1. METODOLOGÍA	18
1.1 MATERIA PRIMA	18
1.2 PILOTO DE VAPOTERMÓLISIS (PRITherm)	19
1.3 ESTUDIO EXPERIMENTAL	21
1.3.1 Condiciones Experimentales	21
1.3.2 Modo de operación de la unidad piloto	21
1.3.3 Balance de Masa	22
1.4 CARACTERIZACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE LOS PRODUCTOS	24
2. ANÁLISIS DE RESULTADOS	26
2.1. PORCENTAJE DE VAPOTERMÓLISIS	26
2.2 ANÁLISIS CUANTITATIVO DE LOS PRODUCTOS DEL PROCESO	29
2.2.1 Fase gaseosa	29
2.2.2 Fase Líquida – Fracción Aceitosa	30
2.2.3 Fase Sólida	31
2.3 CARACTERIZACIÓN DE LA FASE GASEOSA	32
2.3.1 Fracción Acuosa	33
2.3.2 Fracción de aceite	35
2.3.3 Compuestos de valor agrado presentes en el aceite de vapotermólisis	40
BIBLIOGRAFIA	42
ANEXOS	45

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema general de la metodología experimental utilizada en el proceso.....	14
Figura 2. Unidad piloto PRITherm.....	16
Figura 3. Perímetro para el balance de masa.....	18
Figura 4. Relación entre el % de vapotermólisis y el agua recuperada.....	22
Figura 5. Cantidad de gas producida en función de la temperatura de operación y el tiempo de residencia de los gases.	24
Figura 6. Cantidad de aceite producida en función de la temperatura de operación y el tiempo de reidencia de los gases.	25
Figura 7. Composición (%v) del gas durante la Vapotermólisis de llanta	27
Figura 8. Análisis Elemental de la fracción de aceite para cada ensayo realizado	29
Figura 9. Poder calorífico en la fracción aceite.....	31
Figura 10. Moléculas básicas en la mezcla aceitosa producida por el proceso de vapotermólisis.	31
Figura 11. Composición de la fracción aceitosa producida por vapotermólisis evaluada por familia de compuestos a diferentes condiciones de operación.....	32
Figura 12. Cantidad másica de productos de valor agregado presentes en la fracción aceite.....	34

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Composición de la placa tipo neumático utilizada como materia prima..	15
Tabla 2. Plan experimental desarrollado en este estudio.....	17
Tabla 3. Resultados del balance de agua para cada una de las pruebas realizadas.....	21
Tabla 4. Carbono Orgánico Total (COT) presente en la fase acuosa recuperada después del proceso de vapotermólisis.....	28
Tabla 5. Comparación del aceite de vapotermólisis con el diésel y la gasolina convencional	30

LISTA DE ANEXOS

Anexo A. Metodología Experimental	46
Anexo B. Método analítico para el micro cromatografo de gases	48
Anexo C. Prueba de pérdidas en el sistema	49
Anexo D. Balance global para todas las condiciones.....	51
Anexo E. Cromatograma para la fracción acuosa.....	52

RESUMEN

TITULO: ESTUDIO EXPERIMENTAL DEL PROCESO DE VAPOTERMÓLISIS DE CAUCHO DE LLANTAS DE DESECHO*

AUTOR: DIANA LUCIA RUEDA GONZÁLEZ**

PALABRAS CLAVE: vapotermólisis, caucho de llantas, pirolisis de llantas, caracterización fisicoquímica de aceite, compuestos aromáticos, BTX, PAH's, biocombustibles.

Descripción: En el presente trabajo se dan a conocer los resultados de un análisis experimental sobre el proceso de degradación térmica de caucho de llantas por vapotermólisis, específicamente para la fase líquida y gaseosa que se obtienen como productos en el proceso. Para ello se utilizó una metodología experimental tipo Taguchi con un arreglo tipo L9, las variables a tener en cuenta durante el proceso fueron: la temperatura (475, 550, 650 °C), el tiempo de residencia (30, 45, 90 min), el flujo de vapor de agua (34, 67, 133 g/h) y el flujo total (5, 10, 15 L/min). Se llevaron a cabo 9 pruebas experimentales por triplicado, con el fin de realizar una caracterización sobre los productos líquidos obtenidos en el proceso. Se obtuvo que las condiciones óptimas para la producción de aceite de vapotermólisis son a temperaturas medias (550°C) y tiempos de residencia medios (45 min), a estas condiciones el aceite presenta un poder calorífico de 43 KJ/Kg, además se compone principalmente de compuestos aromáticos, entre los que se encuentran compuestos de alto valor comercial como lo son los compuestos tipo BTX los cuales se ven favorecidos por las temperaturas bajas e intermedias. Para la producción de gas no condensable se vieron mejores resultados a mayor temperatura y tiempo de residencia de los gases en el reactor, y presenta un alto contenido el metano y propano.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: María Paola Maradei Ph.D. Codirector: Yannick Soudais Ph.D

ABSTRACT

HEADLINE: EXPERIMENTAL STUDY OF THE PROCESS OF VAPOTHERMOLYSIS OF USED TYRES*

AUTHORS: DIANA LUCIA RUEDA GONZALEZ**

KEYWORDS: vapothermolysis, tyres rubber, tire pyrolysis, physic-chemical characterization of oil, aromatic compounds, biofuels.

DESCRIPTION: In the present report shows the results of the experimental study of the thermal degradation process of tire rubber by vapothermolysis, specifically for the liquid and gaseous phase obtained as products in the process. For this purpose, a Taguchi experimental methodology was used with an arrangement type L9, the variables to be taken into account during the process were: temperature (475, 550, 650 °C), retention time (30, 45, 90 min), the water vapor flow (34, 67, 133 g/h) and the total flow (5, 10, 15 L/min). Nine experimental tests were carried out in triplicate, in order to have the characterization on the liquid products obtained in the process. It was obtained that the optimum conditions for the production of vapothermolysis oil are at average temperatures (550 °C) and average retention times (45 min), at these conditions the oil has a calorific value of 43 KJ/kg, in addition it's composed by mainly of aromatic compounds, among which are compounds of high commercial value such as BTX compounds which are favored by low and intermediate temperatures. For the production of non-condensable gas, better results were observed at a higher temperature and retention time of the gases in the reactor, and methane and propane are high in content.

* Bachelor Thesis

** Physicochemical Faculty of Engineering. School of Chemical engineering. Director: María Paola Maradei Ph.D. Co-director: Yannick Soudais Ph.D

INTRODUCCIÓN

La necesidad de movilidad a nivel mundial ha producido un aumento significativo en la planta automotriz, generando una mayor demanda de combustible y una gran cantidad de llantas de desecho, se estima que cada año salen de circulación alrededor de 1000 millones de llantas en el mundo, representados en 17 millones de toneladas, cuya disposición final puede llegar a ser potencialmente contaminante. Las llantas son estructuras tubulares complejas compuestas fundamentalmente por diferentes tipos de caucho (natural o sintético), agentes químicos, aceites y fibras reforzantes, están diseñados para soportar altas temperaturas y desgastes mecánicos, por lo que su degradación natural puede durar hasta 1000 años ¹.

Las quemas a cielo abierto no controladas son un problema de carácter ambiental y de salud, debido a las altas emisiones de óxidos de azufre (SO_x), óxidos de nitrógeno (NO_x), hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAH's), bifenilos policlorados (PCB's) y metales pesados, que resultan ser compuestos cancerígenos con afectaciones y consecuencias en la salud. Por otro lado, la disposición en rellenos sanitarios o vertederos de manera descontrolada genera un alto impacto ecológico no despreciable debido a la contaminación de suelos y aguas, así como, a la proliferación de plagas.

Como alternativa a este tipo de manejo, en los últimos años se han venido trabajando diferentes procesos que permiten la recuperación y valorización de las llantas. Existen métodos de reutilización y reciclado, como el rencauche, que permite alargar la vida útil del neumático, o el triturado que convierte el neumático en materia prima para la elaboración de canchas sintéticas y asfaltos. Sin embargo, este tipo de tratamientos no logra procesar la cantidad suficiente de llantas y, por tanto, resolver del todo el problema.

¹ LÓPEZ, Félix; CENTENO, Teresa; ALGUACIL, Francisco. Aprovechamiento energético de residuos: el caso de los neumáticos fuera de uso, pp. 1-9, 2012.

Por otro lado, se tienen los métodos de valoración energéticos, los cuales permiten procesar grandes cantidades de este desecho convirtiéndolo en combustibles. El ejemplo más claro en Colombia se encuentra en las industrias cementeras, donde se aprovecha, por un lado, el acero que forma la estructura de la llanta para la producción del Clinker y, por otro lado, el caucho por su alto valor calorífico es usado para producir energía; este proceso de valorización es conocido como coprocesamiento. Sin embargo, como esta recuperación energética se hace por medio de incineración se obtienen emisiones de dioxinas y furanos altamente contaminantes ². Existen otro tipo de procesos de recuperación energética que son ambientalmente más eficientes como la gasificación, la termólisis y la pirólisis; en éstos, la degradación de los neumáticos se realiza a altas temperaturas en ausencia parcial o total de oxígeno, garantizando una disminución en la emisión de gases tipo SO_x, NO_x y CO_x.

De manera general, los neumáticos se componen de caucho (60 – 65 %p) que puede ser natural, sintético o una combinación de los mismos, negro de humo (25 – 35 %p), aditivos catalizadores que son agregados durante el proceso de fabricación, material textil y acero ³. Teniendo en cuenta esta composición y los estudios de varios autores como Williams, Bottrill, & Cunliffe (1998) ⁴, Kaminsky (1980) ⁵ y Ucar, Karagoz, Ozkan, & Yanik, (2005) ⁶, la pirólisis se presenta como una excelente alternativa para la valorización de este residuo. A partir de ella, se obtienen tres fases (sólida, líquida y gas) que pueden ser utilizados como combustibles ⁷.

2 SECRETARIA DEL MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES - MEXICO. Aspectos Ambientales del Coprocesamiento energético de llantas de desecho, pp. 1–9.

3 MARTINEZ, Juan Daniel, *et al.* Waste tyre pyrolysis - A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 23, pp. 179–213, 2013.

4 WILLIAMS, Paul, *et al.* Combustion of Tyre Pyrolysis Oil, *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 76, no. 4, pp. 291–301, 1998.

5 KAMINSKY, Walter. Pyrolysis of plastic waste and scrap tyres in a fluid bed reactor, *Resour. Recover. Conserv.*, vol. 5, pp. 205–216, 1980.

6 UCAR, Suat, *et al.* Evaluation of two different scrap tires as hydrocarbon source by pyrolysis, *Fuel*, Vol 84, pp. 1884 - 1892, 2005.

7 KALITKO V.A. Steam thermolysis of tire shreds: Modernization in afterburning of accompanying gas with waste steam, *Journal. Eng. Phys. Thermophys.*, Vol 83, pp. 179 - 187, 2010.

La pirólisis consiste en la degradación térmica de los componentes orgánicos a temperaturas que oscilan entre los 450 – 700°C en ausencia total de oxígeno. Dichas condiciones permiten producir un líquido de alto contenido en hidrocarburos aromáticos, olefinas y parafinas, que puede ser utilizado como carburante debido a su alto valor calorífico (44 MJ/kg).

Así mismo, se obtiene un gas de alto valor energético (42,1 MJ/kg) que pueden ser reutilizado en el mismo proceso para disminuir tanto la demanda térmica del proceso como el uso considerable de gas inerte, y un residuo carbonoso (sólido) que puede ser utilizado como negro de humo para la elaboración de nuevos neumáticos, o como precursor para carbón activado ^{8,9}.

La utilización de nitrógeno como garante de la atmósfera inerte en el proceso de pirólisis a nivel industrial puede llegar a resultar costoso debido a las grandes cantidades que son necesarias durante el proceso. Esto conlleva a que este tipo de tecnologías sean inviables económicamente debido a los altos costos de producción. Sin embargo debido a ello, recientemente se ha venido desarrollando estudios orientados al mejoramiento del proceso de transformación del caucho con resultados similares a los de la pirólisis pero usando vapor de agua; este proceso es denominado vapotermólisis.

La vapotermólisis es un proceso intermedio entre la pirólisis y la gasificación que permite la degradación de las llantas por tratamiento térmico utilizando vapor de agua sobrecalentado. Así como en el caso de la pirólisis, éste proceso permite la obtención de 3 efluentes con un alto valor calorífico (gases, líquidos y sólidos). Los rendimientos de cada una de estas fases se ven afectados, principalmente, por la composición y el tipo de llanta que sirve de materia prima, el flujo de vapor entrante, la temperatura y el tiempo de residencia.

8 WILLIAMS, Paul. Pyrolysis of waste tyres: A review, *Waste Management*. Vol 33, pp. 1714 - 1728, 2013.

9 DE MARCO RODRIGUEZ, Isabel, *et al*. Pyrolysis of scrap tyres, *Fuel Processing Technology*. vol 72, pp. 9-22, 2001.

Dentro de los productos obtenidos durante este proceso, la fase vapor, que se divide en condensable (líquido) y no condensable (gas) es de gran interés debido a su poder calorífico y composición. La fracción gaseosa que se obtiene después de la recuperación del líquido está compuesta por parafinas y olefinas y su rendimiento depende, principalmente, de la temperatura que inhibe o permite las reacciones secundarias. En estudios hechos por Galvano *et al.* (2002) se encontró que el poder calorífico varía de 22 MJ/kg a 29 MJ/kg cuando se trabaja a temperaturas de 550 °C y 680°C, respectivamente.

En el caso de la fracción líquida, se tiene una mezcla compleja de alcanos, alquenos e hidrocarburos aromáticos policíclicos (HPA) cuya variación en concentración y rendimiento depende en gran medida del tipo de neumático que se utilice como materia prima ¹⁰. Este líquido es altamente valorizable ya que presenta similitudes con los combustibles tradicionales, con un poder calorífico de aproximadamente 42,6 kJ/kg, aunque su utilización directa no es posible debido a los altos contenidos de sulfuro proveniente del proceso de vulcanización en las llantas ¹¹.

Otros de los componentes a tener en cuenta por encontrarse a concentraciones elevadas dentro de los líquidos y tener un alto valor comercial son los aromáticos como benceno, xileno y tolueno (BTX), así como, el limoneno. Los primeros son usados como materias primas para las industrias de plásticos, cauchos y pinturas y el último, es un compuesto químico altamente demandado en las industrias de aromatizantes y desinfectantes ¹².

¹⁰ BANAR, Mufide, *et al.* Characterization of pyrolytic oil obtained from pyrolysis of TDF (Tire Derived Fuel), *Energy Conversion and Management*. vol 62, pp. 22 - 30, 2012.

¹¹ AL-LAL, Ana Maria, *et al.* Desulfurization of pyrolysis fuels obtained from waste: Lube oils, tires and plastics, *Fuel*, Vol 150, pp 208-216, 2015.

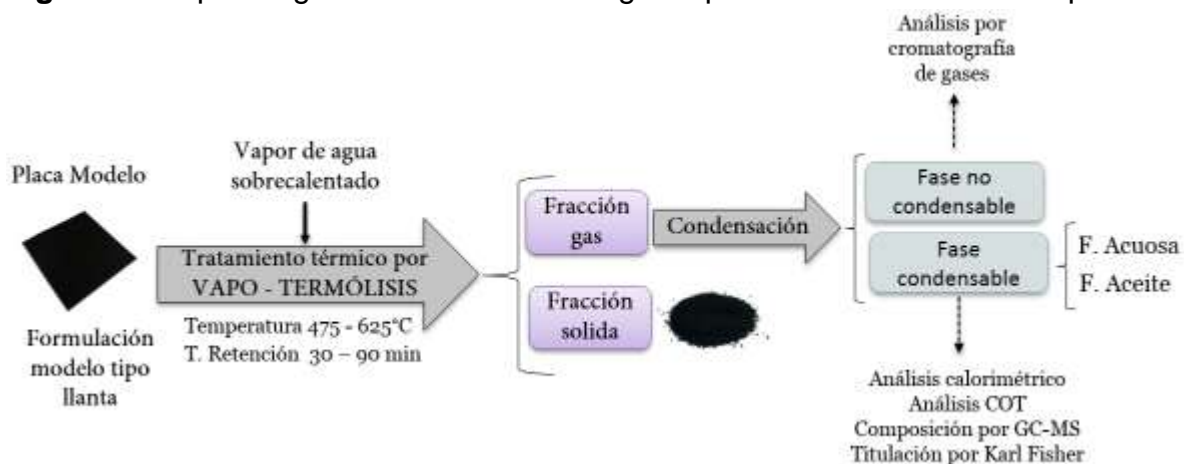
¹² CUNLIFFE, Adian; WILLIAMS, Paul. Composition of oils derived from the batch pyrolysis of tyres, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 44, no. 2, pp. 131–152, 1998.

Los rendimientos de las fracciones en el proceso de vapotermólisis, pueden ser comparables a las obtenidas por los procesos de pirólisis en condiciones similares, sin embargo, no se tiene un reporte de la variación de sus composiciones químicas y características físico-químicas a diferentes condiciones de operación. Por todo lo anterior, se plantea como objetivo desarrollar un protocolo de experimentación para el proceso de vapotermólisis, que permita realizar una caracterización detallada de los productos líquidos obtenidos durante el proceso.

1. METODOLOGÍA

La metodología experimental utilizada para el estudio del proceso de vapotermólisis, se detalla de manera general en el siguiente esquema:

Figura 1. Esquema general de la metodología experimental utilizada en el proceso



1.1 MATERIA PRIMA

Teniendo en cuenta la literatura, se determinó que la materia prima es uno de los parámetros que más afecta los resultados de este tipo de procesos, por lo que para el presente estudio se utilizó una placa de caucho modelo de formulación conocida e iguales características a las de una llanta comercial. Esto garantiza la repetitividad en los ensayos experimentales y disminuye la variabilidad de los resultados al final del proceso. Las muestras fueron elaboradas por el laboratorio de investigación y control de cauchos y polímeros ubicado en Vitry–Sur Seine (Francia) para el estudio específico del proceso de vapotermólisis. La composición general de la placa de caucho modelo se describe en la Tabla 1.

La formulación de la placa de caucho modelo tipo neumático tiene una base principalmente compuesta de caucho sintético estireno - butadieno (SBR) con agregado de caucho natural (NR) y presenta azufre como vulcanizador.

Tabla 1. Composición de la placa tipo neumático utilizada como materia prima.

Rol	Compuesto	Concentración (%p)
Matriz Elastómerica	SBR	36
	NR	9
Negro de humo	N330	32
Plastificante	Plaxoleno	16
	MS	
Vulcanizador	azufre	1,12
Aceleradores + Aditivos		5,88

1.2 PILOTO DE VAPOTERMÓLISIS (PRITherm)

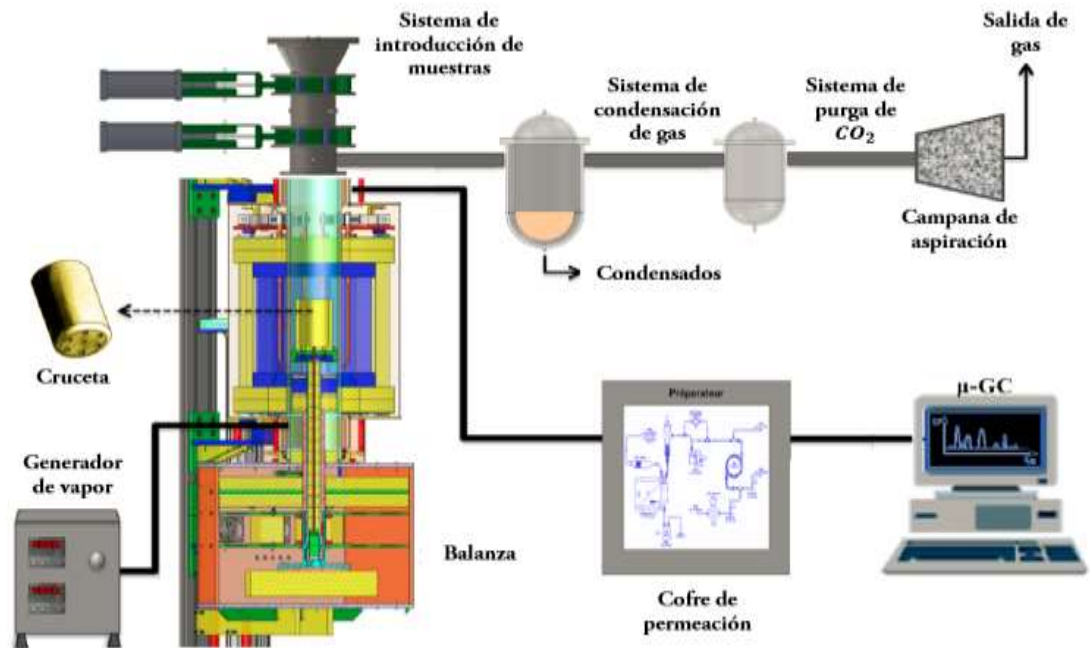
El plan experimental se realizó en un piloto con un reactor tipo batch no agitado acoplado a un instrumental termogravimétrico (PRITherm) ubicado en el laboratorio del centro de investigación RAPSODEE de la Escuela de Minas d'Albi – Carmaux (Figura 2). El cuerpo principal del piloto se compone de un horno cilíndrico de 6,6 L donde se ubica una cruceta de 1L de volumen. El horno se encuentra conectado a una entrada de nitrógeno (gas inerte) y a un generador de vapor capaz de generar vapor sobrecalentado a 200°C, cuyo flujo es controlado por un flujómetro másico ubicado entre la salida del generador y la entrada al horno. Este tipo de configuración (vapor/nitrógeno) permite realizar ensayos experimentales tanto a nivel de vapotermólisis como de pirólisis.

El sistema de introducción de muestras cuenta con un compartimiento de precarga y una compuerta tipo guillotina situada en la parte superior del horno que permite el ingreso directo de las muestras a la cruceta. Ésta cuenta en el fondo con una termocupla que permite verificar la temperatura en el reactor y se encuentra acoplada a una balanza que permite seguir la pérdida de masa a lo largo del proceso. El sistema de tratamiento de gas generado durante el proceso, sale de la cámara de reacción y pasa por una torre con camisa de enfriamiento donde los vapores condensables son recolectados, seguido por una segunda torre con una

solución de hidróxido de sodio que funciona como burbujeador para purgar el CO_2 , el restante de los gases (fracción no condensable) se envían a una campana de aspiración donde pasan a través de un filtro de carbón activo

Para analizar parte de los gases producidos durante el proceso, el reactor cuenta con una sonda de salida en su parte superior donde una parte del vapor es enviada a cofre de permeación que permite tomar una muestra de los gases producidos. Éstos pasan por un proceso de condensación y secado de manera que el gas quede limpio y seco, para poder ser analizado por un microcromatógrafo de gases conectado en línea al sistema ¹³.

Figura 2. Unidad piloto PRITherm



¹³ OLIVEIRA, Andrea. Composites renforcés à fibres de carbone : récupération des fibres par vapo-thermolyse, optimisation du procédé, Tesis Doctoral. Université Toulouse III, 2012.

1.3 ESTUDIO EXPERIMENTAL

1.3.1 Condiciones Experimentales

La decisión sobre las condiciones a las cuales se van a llevar a cabo los experimentos se basó en la metodología Taguchi. Esta metodología se basa en diseñar un producto que tolere variaciones en el proceso de producción sin disminuir su calidad o reproductibilidad. El desarrollo se encuentra en el anexo A.

Tabla 2. Plan experimental desarrollado en este estudio.

Ensayo	Tiempo de residencia (min)	T (°C)	Qtotal (L/min)	QH ₂ O (g/h)
1	30	475	5	34
2	30	550	10	67
3	30	625	15	133
4	45	475	10	133
5	45	550	15	34
6	45	625	5	67
7	90	475	15	67
8	90	550	5	133
9	90	625	10	34

Para los valores en la tabla 2, el tiempo de residencia hace referencia al tiempo en el cual se va a estar introduciendo el flujo de vapor en el reactor, del mismo modo el flujo de agua QH₂O es la cantidad de agua que se va a introducir al reactor antes de vaporizarse.

1.3.2 Modo de operación de la unidad piloto

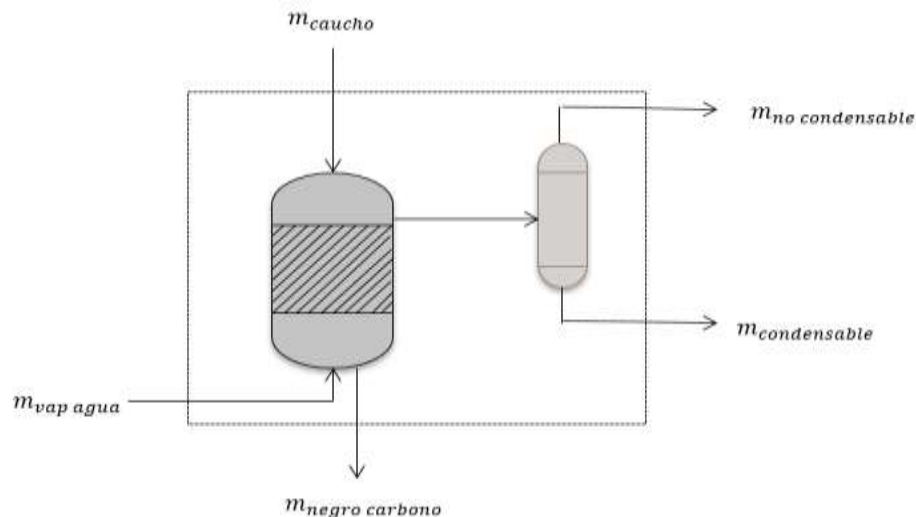
Para llevar a cabo el proceso, se utilizó una masa de aproximadamente 50 g de caucho que se carga previamente en el sistema de introducción de muestras. Una vez alcanzada la temperatura deseada (475°C – 625°C), las muestras son introducidas a la cámara principal del reactor. El aumento de temperatura se lleva a cabo bajo un caudal de nitrógeno que garantiza una atmósfera inerte en el reactor. Después de alcanzar la etapa isotérmica, el flujo de nitrógeno es cambiado por el flujo de vapor de agua sobrecalentado, el cual se mantiene por 20 min antes de la entrada de las muestras al reactor y durante el tiempo de residencia.

El tiempo de reacción se cuenta desde la entrada de las muestras a la cámara del reactor. El vapor producido durante la reacción se retira del reactor y se envía a una torre de condensación donde se separan los gases condensables de los no condensables. Una vez completado el proceso, la fase sólida y la fase líquida se recuperan y se pesan para luego ser analizadas. En el caso de la fase líquida, es necesario realizar una separación por decantación para recuperar la fase acuosa y la fase aceitosa antes de llevar a cabo los análisis respectivos.

1.3.3 Balance de Masa

Para realizar el balance de masa es necesario demarcar el perímetro sobre el cual se va a trabajar. Para el caso del balance para el proceso de vapotermólisis, se va a realizar un balance global sobre toda la duración del proceso de degradación de la placa de caucho modelo tipo llanta. Para esto se va a tener en cuenta que la cuantificación se va a realizar desde la entrada del flujo de vapor de agua al sistema, hasta la recuperación final de los productos.

Figura 3. Perímetro para el balance de masa.



Para este caso el balance general de masa queda de la siguiente manera:

$$m_{caucho} + m_{vap\ agua} = m_{negro\ carbono} + m_{condensable} + m_{no\ condensable} \quad (1)$$

Donde m_{caucho} es la masa inicial de la placa de caucho modelo tipo llanta introducida en la cruceta al interior del reactor, $m_{vap\ agua}$ es la masa total de vapor de agua introducida en el sistema, $m_{negro\ carbono}$ es la masa del negro de carbono recuperado, $m_{condensable}$ es la masa de la fracción líquida recuperada; esta fracción comprende la fase acuosa y la fase aceitosa, $m_{no\ condensable}$ es la masa la fracción gaseosa que no se condensa.

Para el caso de la masa de vapor de agua, es necesario tener en cuenta que existe un tiempo de estabilización de 20 min entre la entrada de vapor de agua y la entrada de las muestras al reactor, además del tiempo de residencia y que durante el desarrollo de plan experimental se utilizaron 3 caudales distintos de vapor de agua, por lo que la masa total de vapor de agua introducida se calcula de la siguiente manera:

$$m_{vap\ agua} = Q_{H_2O}(Tiempo\ Retención + 20) \quad (2)$$

La masa del negro de carbono recuperado se obtiene pesando la fracción sólida que queda dentro de la cruceta del reactor. Para el caso de la fracción condensable, ésta se obtiene pesando el líquido que se encuentra dentro de la columna de condensación. Una vez se tiene el peso total, el líquido se separa en una fracción aceitosa y una fracción acuosa, sin embargo, ambas fracciones no son completamente puras, por lo que en la fracción aceitosa se encuentra contenido de agua, y en la fracción acuosa se tiene contenido de materia orgánica. Para saber el contenido de agua dentro de ambas fracciones fue necesario hacer una titulación por el método de Karl Fisher de esta manera se puede hacer un balance de agua dentro del sistema.

Para realizar el balance de agua se tuvo en cuenta que la cantidad presente en la fracción aceitosa recuperada es muy pequeña (menos de 1000ppm) y por tanto despreciable. De esta manera la ecuación para el balance de masa se presenta de la siguiente manera:

$$m_{vapor} = m_{agua\ F.Acuosa} + m_{agua\ no\ condensada} \quad (3)$$

Fracción no condensable: Para determinar la masa de la fracción no condensable, se utilizó el método de sustracción. Se debe tener en cuenta que todo el vapor de agua en teoría debe condensarse, por lo que se utilizaron los resultados del balance de agua, la cantidad de fracción orgánica dentro de las fracciones en la fase condensable y la masa total del negro de carbono recuperado, de modo que la masa de gas fuera lo más cercana posible a la cantidad de gas real producida por el proceso.

$$m_{gas} = m_{caucho} + m_{vap\ agua} - (m_{negro\ carbono} + m_{F.Aceitosa} + m_{F.Acuosa} + m_{Perdida}) \quad (4)$$

En esta ecuación la masa de gas hace referencia a la masa de la fracción no condensable, y la masa de agua perdida, se refiere al agua que no se condensó en la columna o que fue consumida durante el proceso.

1.4 CARACTERIZACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE LOS PRODUCTOS

La cuantificación de los productos se realizó mediante un balance de masa global para el proceso, teniendo en cuenta que la masa de las fases sólida y líquida se obtienen mediante una balanza analítica Mettler Toledo con dos cifras significativas. Para el caso de la fase gaseosa, ésta se obtiene por cierre de balance teniendo en cuenta las pérdidas ocasionadas en el sistema. Éstas están directamente relacionadas con la cantidad de vapor de agua utilizada, al flujo total de entrada al reactor y la cantidad de agua presente en la fracción acuosa, determinada por titulación volumétrica Karl Fisher (Mettler Toledo V20).

Para la caracterización de las fases, se tomó en cuenta únicamente la fase líquida y gaseosa que son las de interés para el presente estudio. La fase gaseosa se analizó en línea mediante un micro-cromatógrafo de gases (R-3000 SRA Instruments). El método analítico se desarrolló teniendo como referencia los métodos de análisis convencionales para gases con un alto contenido en hidrocarburos. El método se encuentra en el anexo B.

Para la fase líquida se analizó por separado la fracción acuosa y la fracción de aceite. La composición de las dos fracciones se realizó mediante GC/MS (Shimadzu

TQ8030) con un inyector de 2 μ l. El aceite fue disuelto con isopropanol al 90% para su análisis.

Para el caso de la fracción aceite, la cantidad de carbono presente fue analizado por análisis elemental mediante un analizador orgánico elemental (ThermoFisher scientific Flash 2000). La fracción acuosa, por su parte, fue disuelta al 98% en agua destilada, para luego ser introducidas a un analizador de carbono orgánico total (COT) (Shimadzu COT – 5050). Finalmente, el poder calorífico en la fracción aceite se determinó mediante una bomba calorimétrica (IKA C5000).

2. ANÁLISIS DE RESULTADOS

La Tabla 3 presenta los balances de agua de las pruebas realizadas en este estudio. Se observa que se presentaron pérdidas de agua durante el proceso que pueden estar asociadas al sistema de condensación, ocasionando que una cantidad de agua y volátiles sea evacuados con los gases no condensables. Por otro lado, si se considera que la concentración de vapor de agua utilizado en el flujo de gases es elevado entonces, puede existir la posibilidad que no todo el vapor de agua sea evacuado del sistema de reacción y que por tanto, éste se condense en el reactor. Otra de las posibles causas en la pérdida de agua puede ser problemas en la regulación del generador de vapor o al posible consumo de agua durante las reacciones de degradación dentro del reactor.

Tabla 3. Resultados del balance de agua para cada una de las pruebas realizadas.

Test	Condiciones Experimentales				Entrada	Salida	
	Tiempo Residencia (min)	T(°C)	Qtotal (L/min)	QH ₂ O (g/h)	M. Vapor (g) (t. estabilización + t. residencia)	M. Agua en la F. Acuosa (g)	Agua no Condensada %p
1	30	475	5	34	28,33	18,73	34
2	30	550	10	67	55,83	30,81	45
3	30	625	15	133	110,83	68,55	38
4	45	475	10	133	144,08	77,48	46
5	45	550	15	34	36,83	29,69	19
6	45	625	5	67	72,58	33,46	54
7	90	475	15	67	122,83	96,21	22
8	90	550	5	133	243,83	66,95	73
9	90	625	10	34	62,33	49,39	21

2.1. Porcentaje de vapotermólisis

Como parte del balance de agua es necesario entender la relación de este, con las condiciones experimentales. El porcentaje de vapotermólisis es la relación entre el caudal total y el caudal de vapor de agua (Ecuación 4). Para el plan experimental

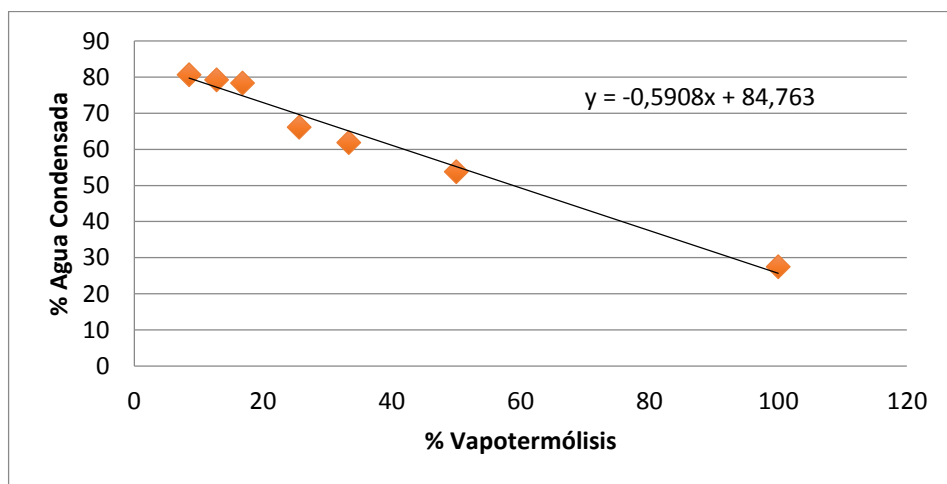
se estableció 3 valores diferentes de flujo de vapor de agua que representan un porcentaje del flujo total de entrada. Cuando se analizan las variables y se tiene que $Q_{Total} = Q_{H_2O}$ significa se está trabajando a 100% Vapotermólisis. Por el contrario, si estos valores son distintos significa que se está utilizando un flujo de nitrógeno adicional dentro del proceso y, por lo tanto, el porcentaje de vapor de agua es menor o igual al porcentaje de vapotermólisis.

$$\%Vapotermólisis = \frac{Q_{H_2O}}{Q_{Total}} \quad (5)$$

Durante el plan experimental se utilizó un rango amplio de valores de vapotermólisis; desde el 9% al 100%. Para tener una idea de cómo afecta esta variable el balance de masa se tomó en cuenta el porcentaje de agua recuperado en el condensador al final del proceso; respecto a la cantidad de vapor inicial introducida en cada ensayo. Los valores para cada ensayo fueron calculados y se encuentran en el Anexo C.

La Figura 4, muestra la relación obtenida entre el % de vapotermólisis vs el agua recuperada en la condensación. La relación lineal observada fue correlacionada (R^2 igual a 0,9791) con el fin de estimar la cantidad de agua a recuperar en la condensación en función del % de vapotermólisis (condición de operación) y en su defecto las pérdidas de vapor esperadas.

Figura 4. Relación entre el % de vapotermólisis y el agua recuperada.



De acuerdo con la figura entre mayor sea el % de vapotermólisis utilizado en el proceso, menor será la recuperación de agua en el condensador y, por tanto, se esperan mayores pérdidas de agua dentro del sistema. Este fenómeno puede explicarse debido a que, cuando se trabaja con altos porcentajes de vapotermólisis, la presión total dentro del reactor es igual a la presión parcial del agua, lo que junto con la temperatura de operación, permite que se sobrepase el punto de saturación del agua y ocurra la condensación dentro del reactor. Para el caso contrario, cuando se trabaja a bajos % de vapotermólisis, el añadir la corriente de nitrógeno permite que la presión parcial del agua disminuya mientras se trabaja a la misma presión total. Bajo esas condiciones, el vapor sigue estando en estado gaseoso dentro del reactor y puede ser evacuado al sistema de condensación externo. En el Anexo D se presenta el balance de masa global para cada ensayo a las diferentes condiciones experimentales.

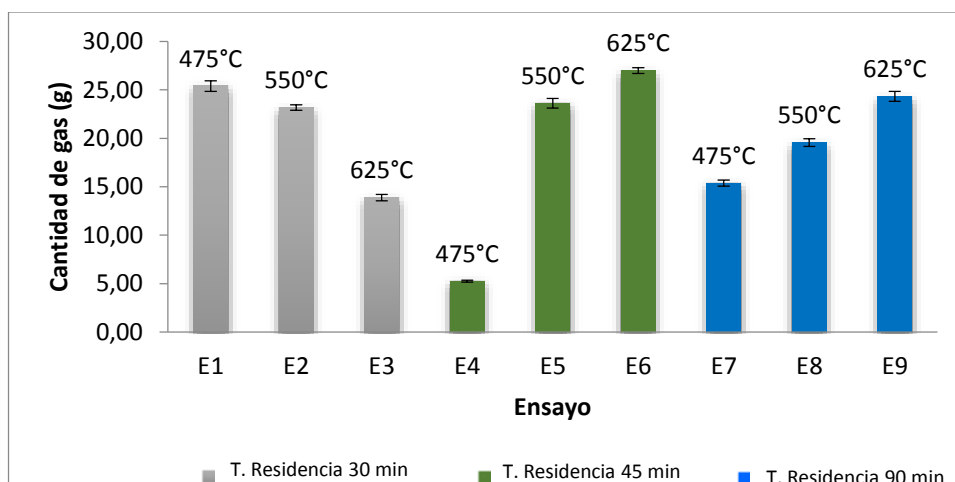
En conclusión, del balance de masa global para el proceso se tiene que, para todas las condiciones de operación, el 35% del caucho inicial introducido al proceso se transforma en la fracción sólida, mientras que solo del 0,7% al 7% termina como fracción aceite. En cuanto a la producción de gases no condensables, éstos corresponden al 35 – 60% del producto total obtenido en el proceso. Sin embargo, hay que tener en cuenta que la cuantificación del gas contiene las pérdidas en el proceso como se explicó anteriormente, las cuales pueden varían entre el 8% y el 60% dependiendo del porcentaje de vapotermólisis utilizado.

2.2 Análisis Cuantitativo de los Productos del Proceso

2.2.1 Fase gaseosa

Estudios realizados por autores como Cunliffe et Williams ¹², Kaminsky ¹⁴ e Islam et al.¹⁵ muestran que durante los procesos de pirólisis, el rendimiento de la fase gaseosa aumenta cuando se trabaja a mayores temperaturas y cuando el gas permanece más tiempo dentro de la zona caliente en el reactor. Esto permite que las reacciones de craqueo se lleven a cabo más rápidamente que las reacciones de ciclación, por lo que las moléculas de compuestos aromáticos se vuelven inestables y se degradan en moléculas de menor peso molecular.

Figura 5. Cantidad de gas producida en función de la temperatura de operación y el tiempo de residencia de los gases.



12 CUNLIFFE, Adian; WILLIAMS, Paul. Composition of oils derived from the batch pyrolysis of tyres, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 44, no. 2, pp. 131–152, 1998.

14 KAMINSKY, Walter. Pyrolysis of plastic waste and scrap tyres in a fluid bed reactor *Resour. Recover. Conserv.*, vol. 5, no.3, pp. 205–216, 1980.

15 ISLAM, Rofiqul, et al. Liquid fuels and chemicals from pyrolysis of motorcycle tire waste: Product yields, compositions and related properties," *Fuel*, vol 87, pp. 3112-3122, 2008.

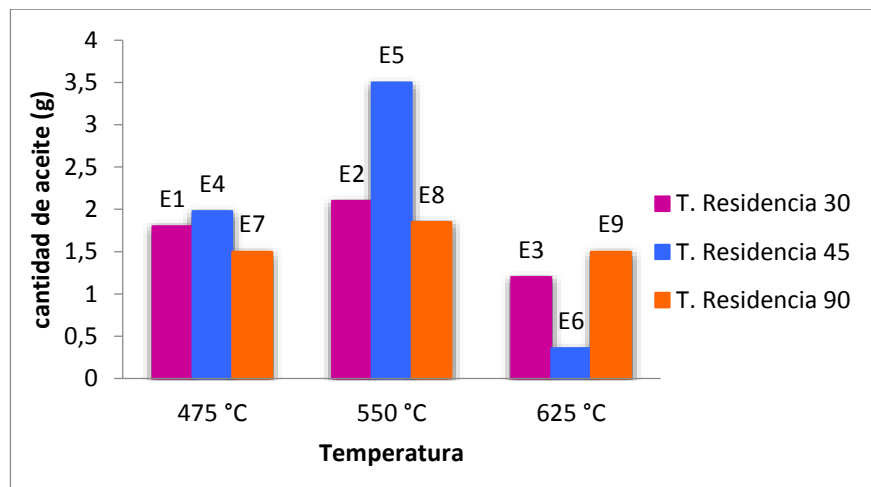
Analizando los resultados y teniendo en cuenta las condiciones de operación, se puede concluir que el tiempo de residencia es un factor influyente dentro para la producción de gases, aunque en la Figura 5 no se vea una tendencia evidente, sin embargo si se toma en cuenta este factor junto con la temperatura se tiene que el aumento del tiempo de residencia (45 min – 90 min) junto a un aumento en la temperatura (550 – 625 °C) favorecen las reacciones de craqueo y por ende la producción de gases, lo que concuerda con los estudios de los autores mencionados anteriormente.

Para el caso del tiempo de residencia de 30 min se da el fenómeno contrario y no puede ser comparable con los experimentos realizados a 45 y 90 min. En este caso existe una disminución de los gases conforme al aumento de la temperatura. Sin embargo, para estos ensayos (1,2,3) mientras se aumenta la temperatura también se aumenta el caudal total, por lo que se da un aumento en el flujo de nitrógeno (disminuye el % Vaportermólisis) disminuyendo la presión parcial del agua y permitiendo una rápida circulación de los gases dentro del reactor; esto junto a un tiempo de residencia menor, desfavorece la producción de gases no condensables, debido a que los gases no permanecen el tiempo suficiente en la zona caliente del reactor y no se efectúan las reacciones de degradación de los compuestos aromáticos.

2.2.2 Fase Líquida – Fracción Aceitosa

La Figura 6 muestra la producción de aceite en este estudio. La producción de aceite se ve favorecida por temperaturas intermedias y una rápida circulación de los gases dentro del interior del reactor. Este análisis concuerda con los estudios hechos por Álvarez *et al.*¹⁶, Williams⁸ y Cunliffe¹¹ donde se considera que temperaturas intermedias (entre 450 y 550°C) junto con un enfriamiento rápido de los gases producidos, permiten una producción elevada de aceite. Estas condiciones permiten la degradación completa del caucho, favorecen las reacciones de ciclación y evitan las reacciones secundarias de cracking que se producen por el aumento en la temperatura.

Figura 6. Cantidad de aceite producida en función de la temperatura de operación y el tiempo de residencia de los gases.



2.2.3 Fase Sólida

El presente trabajo no se centra en el análisis del sólido, sin embargo, para efectos del balance de masa se realizó su cuantificación. No se observa una variación significativa en el rango de condiciones de operación manteniéndose en un valor de alrededor 18g, lo que corresponde a un 35% del producto total obtenido.

8 WILLIAMS, Paul. Pyrolysis of waste tyres: A review, *Waste Management*. Vol 33, pp. 1714 - 1728, 2013.

11 AL-LAL, Ana Maria, *et al.* Desulfurization of pyrolysis fuels obtained from waste: Lube oils, tires and plastics, *Fuel*, Vol 150, pp 208-216, 2015.

16 ALVAREZ, J. *et al.*, Evaluation of the properties of tyre pyrolysis oils obtained in a conical spouted bed reactor, *Energy*, vol. 128, pp. 463–474, 2017.

2.3 CARACTERIZACIÓN DE LA FASE GASEOSA

La composición del gas producido durante la degradación del caucho depende en gran medida de la composición de la materia prima utilizada. De manera general, la degradación térmica del caucho produce radicales libres, dichos radicales tenderán a formar compuestos de alto peso molecular. Sin embargo, cabe señalar que a mayores temperaturas y mayor tiempo de residencia dentro de la zona caliente del reactor, reacciones secundarias de craqueo pueden ocurrir conllevando a la producción de moléculas de menor peso molecular.

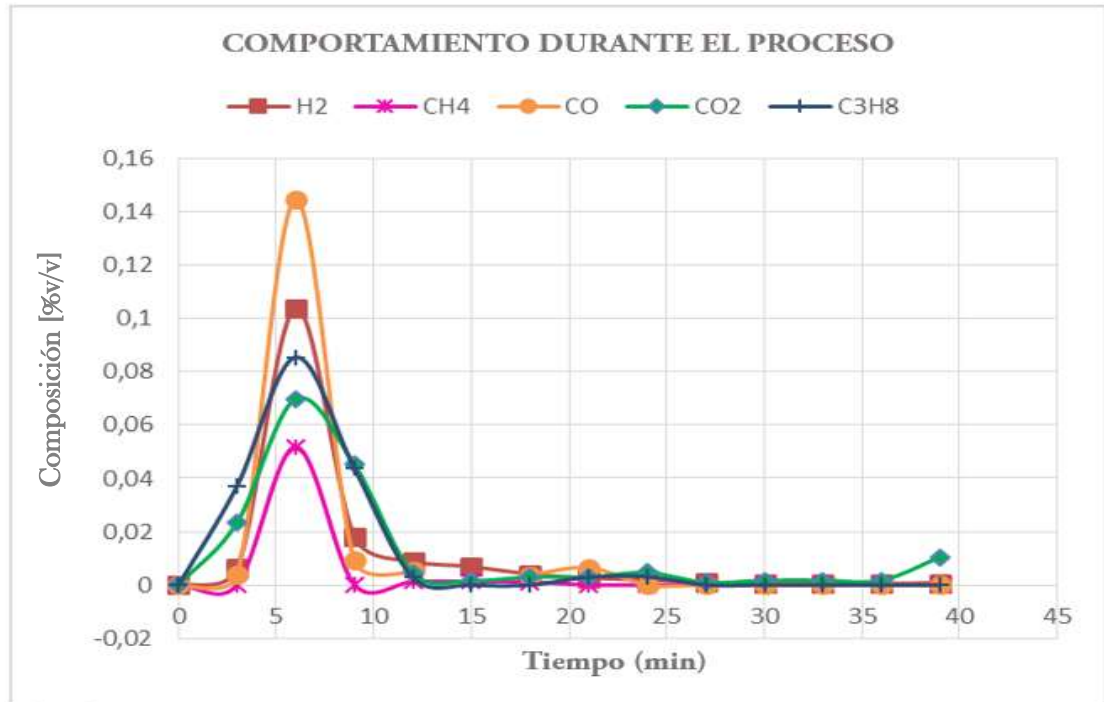
La Figura 7 presenta la composición en porcentaje volumétrico del gas obtenido en este estudio. La mezcla del gas producido se compone principalmente de H_2 , CH_4 , C_3H_8 , CO_2 y CO ; identificados mediante cromatografía de gases. Dentro de la mezcla pueden existir otros gases de bajo peso molecular, sin embargo, su identificación es compleja debido a que la mezcla se encuentra disuelta en nitrógeno. De la figura se puede apreciar un aumento en la concentración de estos gases para un tiempo de 6 min; este tiempo coincide con el momento en donde se da una mayor degradación del caucho y, por tanto, se da un aumento en la producción de gas. La producción de gas se da entre el minuto 3 y 10, donde se pueden apreciar diferentes hidrocarburos que aportan un alto valor calorífico, según la literatura varía entre 20 MJ/kg hasta 65 MJ/kg.

La presencia de gases como H_2 y CH_4 son explicadas por Williams y Taylor ¹⁷ quienes demuestran que estos gases son producidos durante las reacciones secundarias de aromatización. Por otro lado, Kaminsky and Sinn ¹⁴ demuestran que la composición del gas consiste principalmente en H_2 , CO , CO_2 ; por lo que nuestros resultados coinciden con los encontrados en la literatura.

14 KAMINSKY, Walter. Pyrolysis of plastic waste and scrap tyres in a fluid bed reactor *Resour. Recover. Conserv.*, vol. 5, no.3, pp. 205–216, 1980.

17 WILLIAMS, Paul, *et al.* The pyrolysis of scrap automotive tyres. The influence of temperature and heating rate on product composition," *Fuel*, vol. 69, no. 12, pp. 1474–1482, 1990.

Figura 7. Composición (%v) del gas durante la Vaportermólisis de neumáticos.
(T. Residencia = 30min, T= 475 °C, Qtotal = 5 L/min, QH₂O = 34 g/h)



2.4 Caracterización de la Fase Líquida

2.4.1 Fracción Acuosa

La fracción acuosa presente en la fase líquida es el vapor de agua sobrecalentado que se recuperó a lo largo del proceso. Según el balance de masa, en los ensayos experimentales se recupera entre el 70% y el 85% del vapor inicial. A lo largo del proceso, el vapor de agua permite la descomposición del caucho, una parte de estas moléculas son transportadas por el gas que se condensa a la salida del reactor, formando una solución de agua y materia orgánica. La Tabla 4 muestra la cantidad de COT en miligramos encontrados en la masa total de la fracción acuosa recuperada, al mismo tiempo que el COT en la masa inicial de caucho utilizado como materia prima. El porcentaje de carbono recuperado durante los ensayos varía entre el 0,37% y 0,54%p del carbono presente en el caucho antes del tratamiento

térmico. Por lo que, debido a su bajo contenido de carbono, esta fase puede reutilizarse dentro del proceso sin necesidad de un tratamiento previo inmediato.

Tabla 4. Carbono Orgánico Total (COT) presente en la fase acuosa recuperada después del proceso de vapotermólisis

Essai	1	2	3	4	5	6	7	8	9
COT F. Aqueuse mg	108,90	109,66	114,27	141,64	76,58	110,32	130,21	154,12	102,07
COT Plaque mg	28752,79	29275,27	29049,73	29578,00	29526,66	29166,97	29446,82	28853,02	28710,31
% COT Récupère dans la F. Aqueuse	0,3788	0,3746	0,3934	0,4789	0,2594	0,3782	0,4422	0,5342	0,3555

El componente principal presente en la fase acuosa es la anilina (60% - 70%), seguido en menor proporción por otros compuestos de estructura cíclica. Este tipo de estructura se debe principalmente al tipo de ruptura que presenta el caucho durante la degradación térmica. El cromatograma obtenido después del análisis, junto con los compuestos principales de la fracción acuosa se pueden ver en el anexo E.

En este caso la materia prima tiene un alto contenido en caucho de tipo SBR, cuya cadena ya contiene moléculas cíclicas y aromáticas, las cuales durante las reacciones de ruptura quedan libres sin perder la ciclación o aromaticidad. Estas moléculas libres, reaccionan con los demás compuestos presentes, formando moléculas más pesadas, lo que puede explicar la presencia de la anilina, una molécula de base aromática ligada a un grupo nitro.

Los compuestos de la fracción acuosa tienen la particularidad que son moléculas hetero-aromáticas, lo que quiere decir que son moléculas compuestas por carbono, hidrógeno y un elemento adicional como el oxígeno, el nitrógeno o el azufre. La presencia de estos compuestos está ligada a la interacción de estas moléculas con el agua, capaz de formar dipolos temporales dentro del reactor, los cuales se estabilizan durante la condensación.

2.4.2 Fracción de aceite.

La fracción de aceite del proceso es un líquido de color negro y viscosidad media que se asemeja a un aceite ligero. Químicamente, es una mezcla compleja de hidrocarburos aromáticos, alquenos y compuestos hetero-atómicos y su composición depende, principalmente, del tipo de caucho utilizado como materia prima. Su producción se ve favorecida por las temperaturas y tiempos de reacción medios que permiten una mejor transferencia térmica y másica ³. Estudios realizados por Banar *et al.*¹⁰, Alvarez *et al.*¹⁶, Cunliffe y Williams ¹² muestran que las características de este aceite son similares a las del combustible tradicional, por lo que se presente como una nueva alternativa a considerar.

La Figura 8 presenta los resultados del análisis elemental para las muestras de aceite producidas en este estudio. Se observan dos tendencias diferentes en cuanto al contenido de carbono y de los demás elementos (O, N, S). En la primera tendencia (ensayos 1, 2, 4, 5, 7, 8) se observa un alto contenido en carbono (85%p) y un bajo contenido de los demás elementos. Por el contrario, en la segunda tendencia (ensayo 3, 6, 9) se observa una clara disminución en el contenido de carbono (45%p), al mismo tiempo que la concentración de oxígeno elemental aumenta (43%p). Para el caso de los demás elementos, estos permanecen constantes en las dos tendencias, nitrógeno (0,55%p), hidrógeno (8,5%p) y azufre (0,9%p).

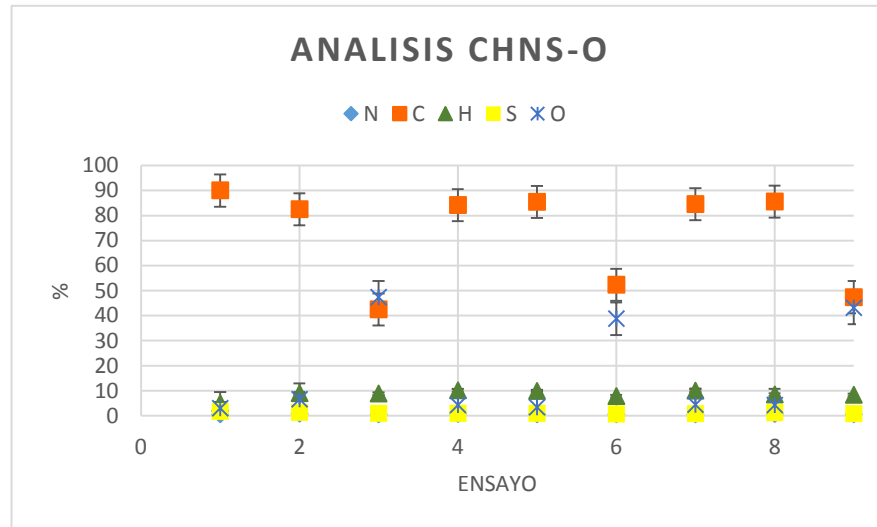
³ MARTINEZ, Juan Daniel, *et al.* Waste tyre pyrolysis - A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 23, pp. 179–213, 2013.

¹⁰ BANAR, Mufide, *er al.* Characterization of pyrolytic oil obtained from pyrolysis of TDF (Tire Derived Fuel), *Energy Conversion and Management*. vol 62, pp. 22 - 30, 2012.

¹² CUNLIFFE, Adian; WILLIAMS, Paul. Composition of oils derived from the batch pyrolysis of tyres, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 44, no. 2, pp. 131–152, 1998.

¹⁶ ALVAREZ, J. *et al.*, Evaluation of the properties of tyre pyrolysis oils obtained in a conical spouted bed reactor, *Energy*, vol. 128, pp. 463–474, 2017.

Figura 8. Análisis Elemental de la fracción de aceite para cada ensayo realizado



Analizando las condiciones de operación para cada ensayo (Tabla 2) se puede concluir que la temperatura es la variable que está afectando la composición del aceite. En los ensayos 3, 6 y 9, la temperatura de trabajo es de 625 °C, que es la temperatura de trabajo más alta utilizada. En dichas condiciones se presenta una repartición elemental diferente a las de los demás ensayos. La literatura sugiere que, a altas temperaturas y largos tiempos de residencia, es posible que ocurran reacciones secundarias que permiten un aumento en la producción de gas, reduciendo así la producción de aceite; éste con un bajo contenido en carbono y alto contenido de oxígeno.

Otro factor importante por analizar es la similitud con los combustibles tradicionales. En la Tabla 5 se presentan los diferentes valores del análisis elemental para el diésel y el gasóleo. Trabajar a temperaturas bajas y medias, presenta mejores resultados ya que nos permite obtener un aceite con mayores contenidos de carbono, lo que concuerda con los combustibles tradicionales; sin embargo, cabe resaltar que presenta un mayor porcentaje de nitrógeno y azufre.

Tabla 5. Comparación del aceite de vapotermólisis con el diésel y la gasolina convencional ¹⁰.

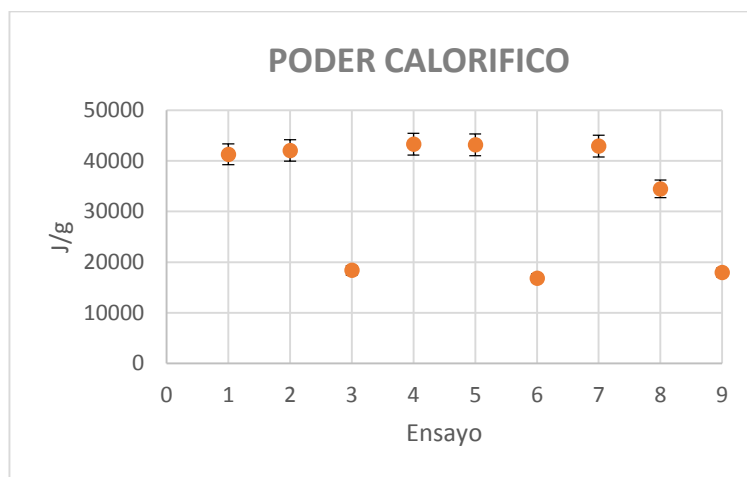
Composición (%p)	N	C	H	S	O
T1	0,57	85,34	8,77	1,08	4,23
T2 (625 °C)	0,53	47,38	8,31	0,73	43,05
Diésel	370 ppm	87,4	12,1	1,39	2,1
Gasolina	200 ppm	85,4	14,1	280 ppm	-

T1: Ensayos 1,2,4,5,7,8

T2: Ensayos 3,6,9

Cuando se habla de biocombustibles, un factor a tener en cuenta es el poder calorífico, la Figura 9 muestra este valor para cada ensayo. Como en el caso del análisis elemental, la disminución en el poder calorífico se presenta con el aumento en la temperatura que corresponde a una reducción en la cantidad de carbono presente en el aceite.

Figura 9. Poder calorífico en la fracción aceite.



Los resultados obtenidos para los ensayos realizados a 475 y 550 °C dan un valor calorífico de 42,55 kJ/g, el cual coincide con los valores reportados en la literatura por Banar *et al.*¹⁰, Cunliffe y Williams ¹² y no está lejos del valor calorífico del gasóleo (45,5 kJ/g) y la gasolina (43,9 kJ/g).

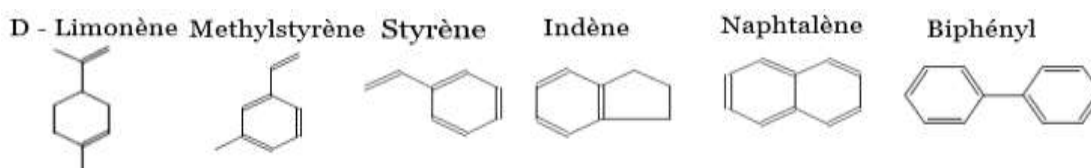
¹⁰ BANAR, Mufide, *et al.* Characterization of pyrolytic oil obtained from pyrolysis of TDF (Tire Derived Fuel), *Energy Conversion and Management*. vol 62, pp. 22 - 30, 2012.

¹² CUNLIFFE, Adian; WILLIAMS, Paul. Composition of oils derived from the batch pyrolysis of tyres, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 44, no. 2, pp. 131–152, 1998.

2.4.2.1 Composición de la fracción de aceite.

La fracción aceitosa es la más compleja de todas las fases recuperadas, y la identificación de cada componente puede, por tanto, ser difícil; se estima que en la mezcla hay más de 120 componentes diferentes que se derivan de seis moléculas principales (Figura 10).

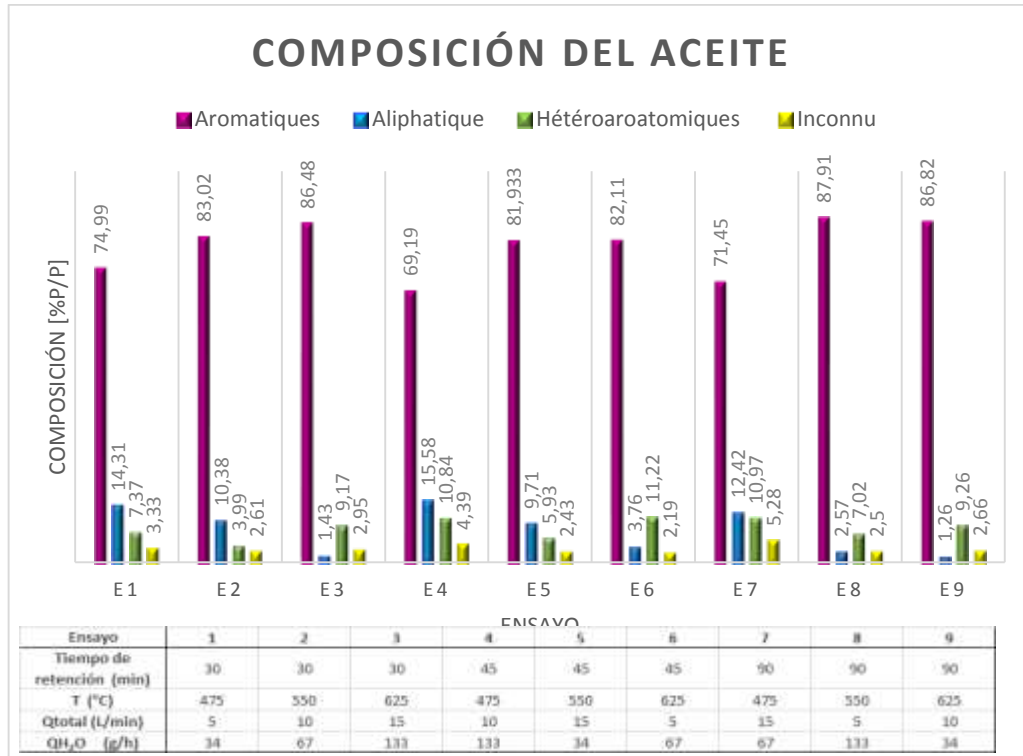
Figura 10. Moléculas básicas en la mezcla aceitosa producida por el proceso de vapotermólisis.



Para este estudio, el análisis fue realizado usando un GC-MS. Sin embargo, debido a la complejidad de esta fase se decidió organizar los compuestos teniendo en cuenta el tipo de molécula base para cada compuesto. La Figura 11 muestra la composición de la mezcla en términos de aromáticos, alifáticos, heteroaromáticos y desconocidos, para cada ensayo del diseño experimental.

El aceite obtenido por la vapotermólisis presenta una alta concentración de compuestos aromáticos, y esto es válido para todos los ensayos. Esta función se debe principalmente a la composición de la materia prima utilizada. La placa de caucho tipo de neumático tiene 36,5% de caucho SBR, 9,1% de caucho natural NR y 32% de negro de carbón N330. Debido al contenido de estireno presente en el caucho tipo SBR, la producción de estireno (compuesto aromático) es inevitable. Adicionalmente, el contenido de aromáticos puede incrementarse durante la degradación del caucho mediante una reacomodación polimérica de la cadena (la parte correspondiente a la cadena de butadieno que se une al estireno) y posterior rompimiento de ésta, dando como resultado otros productos de carácter aromático. Cabe señalar que, cuando se utiliza neumáticos ricos en caucho natural, se espera una mayor formación de compuestos del tipo isopreno y dipenteno (limoneno).

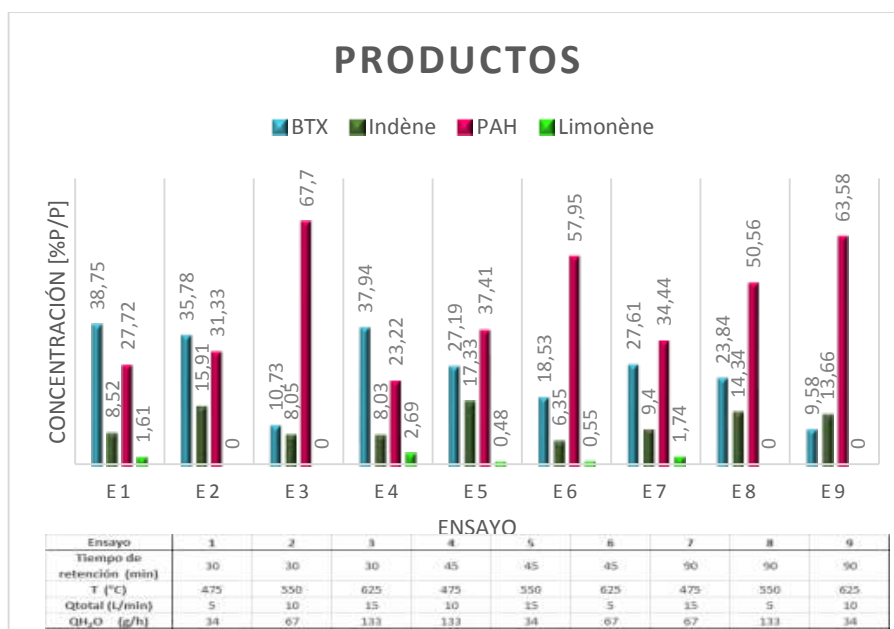
Figura 11. Composición de la fracción aceitosa producida por vapotermólisis evaluada por familia de compuestos a diferentes condiciones de operación.



Analizando las condiciones de operación para cada ensayo, se puede concluir que la variable que más afecta la cantidad de aromáticos presentes en el aceite, es la temperatura. Cuando se trabaja a altas temperaturas (650 °C - 550 °C) como en el ensayo 6, se obtiene una mayor proporción de aromáticos en la composición del aceite. Caso contrario se presenta en los ensayos realizados a 475 °C (E1, E4, E7) donde se da un aumento en la cantidad de alifáticos y una reducción en los compuestos aromáticos. Otra variable que influye en la producción de aromáticos es el tiempo de residencia. Se obtuvieron mayores porcentajes de aromáticos trabajando con 90 min como tiempo de residencia, mientras que el porcentaje más bajo se obtuvo a 45 min. El comportamiento de los resultados en relación con el caudal total y el caudal de vapor no muestran una tendencia clara, pero en la práctica sabemos que al aumentar el flujo total hay un movimiento más rápido de los gases dentro del reactor variando el tiempo que el gas permanece en la zona caliente.

2.4.3 Compuestos de valor agregado presentes en el aceite de vapotermólisis. Entre los componentes presentes en el aceite de vapotermólisis, varios presentan un interés comercial. Los compuestos aromáticos ligeros tales como el benceno, el tolueno, el xileno y sus derivados (compuestos BTX) son muy demandados en las industrias, ya que se usan como disolventes, aditivos o para formulación de compuestos químicos. El Indeno se utiliza en la formulación de resinas termoplásticas, el limoneno es ampliamente utilizado en las industrias farmacéuticas para la fabricación de productos de limpieza y sabores. Por otra parte, si se quiere recuperar el aceite como biocombustible, es importante conocer la proporción de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) y como estos afectan el índice de octano. La Figura 12 muestra la proporción de los diversos productos presentes en el aceite. El análisis de los resultados muestra que no hay producto en mayor proporción para todas las diferentes condiciones del diseño experimental. Cuando hablamos de la composición del aceite, es lógico que, como en el caso anterior (composición de la fracción de aceite), seguimos teniendo en cuenta la temperatura como la variable más influyente.

Figura 12. Cantidad másica de productos de valor agregado presentes en la fracción aceite.



En el caso de compuestos de BTX, se produce un aumento cuando se trabaja a temperaturas bajas e intermedias (475°C - 550°C), como se muestra en las pruebas E1, E4, E2, donde se obtiene una mayor cantidad. Los compuestos de tipo BTX se derivan directamente de la molécula de estireno presente en el caucho tipo SBR. La formación de indeno dentro del aceite es mayor en los ensayos E5, E2, E8 que se llevan a cabo a una temperatura de funcionamiento de 550 °C, indicando que la formación de indeno, su producción es favorecida por las temperaturas intermedias [19]. En el caso del limoneno se produce principalmente a bajas temperaturas (475 °C) y bajos tiempos de residencia del vapor en la zona caliente del reactor. Finalmente, la molécula de limoneno se aromatiza a alta temperatura de modo que se transforma en moléculas aromáticas tales como xileno o trimetilbenceno.

3. CONCLUSIONES

En base a los resultados obtenidos del balance de masa, se tiene que el 35% de la masa inicial de caucho se transforma en la fracción sólida, mientras que del 0.7% al 7% se transforma en la fracción aceite (dependiendo de las condiciones de operación). El producto gaseoso no condensable constituye del 35% al 60% del total de los productos obtenidos.

A partir del análisis en los gases no condensables, se observa que la producción se ve favorecida por el aumento en la temperatura y tiempo de residencia en el reactor. Debido a su alto contenido el metano y propano, se puede considerar como un gas combustible.

Las condiciones óptimas para la producción de aceite de vapotermólisis son a temperaturas medias (550°C) y tiempos de residencia medios (45 min). A estas condiciones el aceite presenta un poder calorífico de 43 KJ/Kg y una composición elemental similar a los combustibles tradicionales, por lo que se presenta como una alternativa a estos, sin embargo, es necesario un pretratamiento debido a su alto contenido en azufre y nitrógeno.

La caracterización fisicoquímica del aceite de Vapotermólisis da como resultado un alto contenido en compuestos aromáticos, entre los que se encuentran compuestos tipo BTX los cuales presentan un alto valor económico, la producción de estos compuestos se ve favorecida por las temperaturas bajas e intermedias.

BIBLIOGRAFIA

- AL-LAL, Ana Maria, *et al.* Desulfurization of pyrolysis fuels obtained from waste: Lube oils, tires and plastics, *Fuel*, Vol 150, pp 208-216, 2015.
- ALVAREZ, J. *et al.*, Evaluation of the properties of tyre pyrolysis oils obtained in a conical spouted bed reactor, *Energy*, vol. 128, pp. 463–474, 2017.
- BANAR, Mufide, *er al.* Characterization of pyrolytic oil obtained from pyrolysis of TDF (Tire Derived Fuel), *Energy Conversion and Management*. vol 62, pp. 22 - 30, 2012.
- CUNLIFFE, Adian; WILLIAMS, Paul. Composition of oils derived from the batch pyrolysis of tyres, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 44, no. 2, pp. 131–152, 1998.
- DE MARCO RODRIGUEZ, Isabel, *et al.* Pyrolysis of scrap tyres, *Fuel Processing Technology*. vol 72, pp, 9-22, 2001.
- GONZALEZ, Juan; ENCINAR, Jose; CANITO, Jose; RODRIGUEZ, Juan. Pyrolysis of automobile tyre waste. Influence of operating variables and kinetics study, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, Vol 58-59, pp. 667-683, 2001.
- ISLAM, Rofiquel, *et al.* Liquid fuels and chemicals from pyrolysis of motorcycle tire waste: Product yields, compositions and related properties,” *Fuel*, vol 87, pp. 3112-3122, 2008.
- KAMINSKY, Walter. Pyrolysis of plastic waste and scrap tyres in a fluid bed reactor, *Resour. Recover. Conserv.*, vol. 5, pp. 205–216, 1980.
- KALITKO V.A. Steam thermolysis of tire shreds: Modernization in afterburning of accompanying gas with waste steam, *Journal. Eng. Phys. Thermophys.*, Vol 83, pp. 179 - 187, 2010.
- LARESGOITI, Maria Fernanda, *et al.* Characterization of the liquid products obtained in tyre pyrolysis,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol 71, pp 917 - 934, 2004.
- LÓPEZ, Félix; CENTENO, Teresa; ALGUACIL, Francisco. Aprovechamiento energético de residuos : el caso de los neumáticos fuera de uso, pp. 1–9, 2012.

MARTINEZ, Juan Daniel, *et al.* Waste tyre pyrolysis - A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 23, pp. 179–213, 2013.

OLIVEIRA, Andrea. Composites renforcés à fibres de carbone : récupération des fibres par vapo-thermolyse, optimisation du procédé, Tesis Doctora. Université Toulouse III, 2012.

SECRETARIA DEL MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES - MEXICO. Aspectos Ambientales del Coprocesamiento energético de llantas de desecho, pp. 1–9.

UCAR, Suat, *et al.* Evaluation of two different scrap tires as hydrocarbon source by pyrolysis, *Fuel*, Vol 84, pp. 1884 - 1892, 2005.

WILLIAMS, Paul, *et al.* The pyrolysis of scrap automotive tyres. The influence of temperature and heating rate on product composition," *Fuel*, vol. 69, no. 12, pp. 1474–1482, 1990.

WILLIAMS, Paul, *et al.* Combustion of Tyre Pyrolysis Oil, *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 76, no. 4, pp. 291–301, 1998.

WILLIAMS, Paul. Pyrolysis of waste tyres: A review, *Waste Management*. Vol 33, pp. 1714 - 1728, 2013.

ANEXOS

ANEXO A: Metodología Experimental.

La decisión sobre las condiciones a las cuales se van a llevar a cabo los experimentos se basaron sobre la metodología Taguchi. Esta metodología se basa en diseñar un producto que tolere variaciones en el proceso de producción, sin disminuir su calidad o reproductibilidad. Con esto la metodología Taguchi permite estudiar la mayor cantidad variables presentes en un proceso, con un número mínimo de experimentos.

La metodología taguchi comprende una serie de combinaciones ortogonales, las cuales nacen de la siguiente ecuación:

- a : Número de experimentos
 - b: Nivel de cada factor
 - c: Número de factores a analizar
- $$L_a(b)^c$$

El estudio experimental se llevó a cabo bajo un arreglo ortogonal tipo L_9 , permitiéndonos estudiar cuatro factores con tres niveles cada uno.

Se entiende por factores las perturbaciones o variables a las que se puede ver sometido nuestro proceso y tienen una respuesta directa sobre la calidad de nuestro producto, por otro lado en nivel son los posibles valores que pueden tomar estos factores, generalmente se toman en un rango amplio, que permita identificar la variación extrema de nuestro producto en relación a la variación de estos factores. Los factores y niveles que se tomaron en consideración para el desarrollo experimental, se muestran a continuación.

Factores (c)	Nivel (b)		
	1	2	3
Tiempo de Residencia (min)	30	45	90
Temperatura (°C)	475	550	625
Flujo total (L/min)	5	10	15
Flujo de vapor de agua (g/h)	34	67	133

Teniendo en cuenta la tabla anterior, relacionando los niveles de los distintos factores se obtiene el plan experimental, para obtener nueve experimentos en total. Una vez recuperados los resultados de los nueve experimentos, es posible realizar un análisis que permita determinar la dependencia de los diferentes factores sobre el producto final y determinar las condiciones de operación óptimas para el proceso, según el tipo de producto final que se desee obtener.

Condiciones experimentales.

Ensayo	Tiempo de residencia (min)	T (°C)	Qtotal (L/min)	QH2O (g/h)
1	30	475	5	34
2	30	550	10	67
3	30	625	15	133
4	45	475	10	133
5	45	550	15	34
6	45	625	5	67
7	90	475	15	67
8	90	550	5	133
9	90	625	10	34

ANEXO B: Método analítico para el micro cromatografo de gases.

Para analizar los gases producidos durante la degradación del caucho, se utilizó el software SOPRANE, las condiciones analíticas se desarrollaron teniendo en cuenta que el gas producto presenta una concentración de hidrocarburos ligeros. Para confirmar la efectividad del método se realizó una calibración con gases diluidos en nitrógeno de concentración conocida.

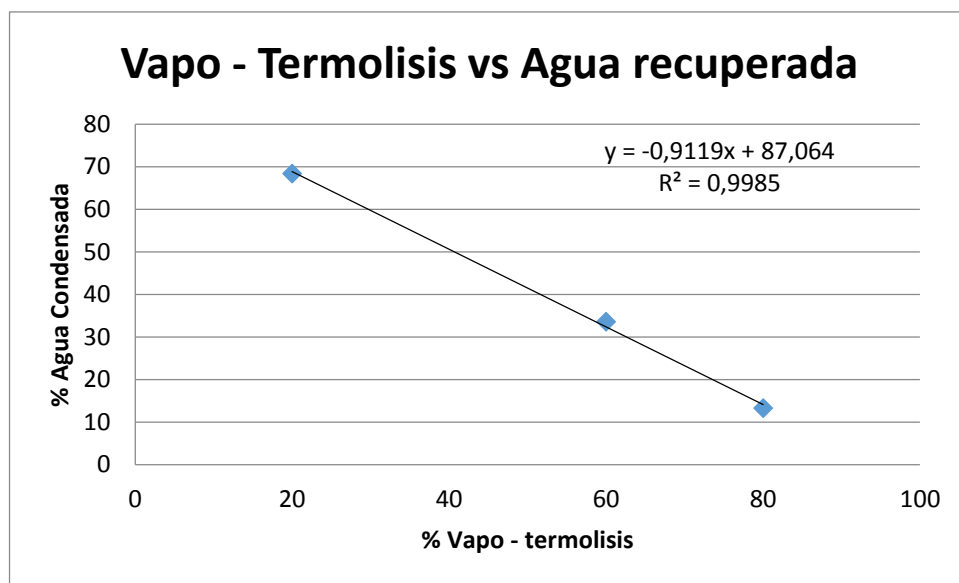
The screenshot shows the 'Conditions analytiques' window in the SOPRANE software. The window title is 'Conditions analytiques' and the method path is 'C:\Soprane (2)\Method\VL'. The parameters are organized into columns for four modules: Module A (MS5A), Module B (PPU), Module C (Alumina), and Module D (OV1). Each parameter has a checkbox and a corresponding value or setting.

Méthode:	C:\Soprane (2)\Method\VL			
Module	Module A MS5A	Module B PPU	Module C Alumina	Module D OV1
Entrée chauffée (°C)	<input type="checkbox"/>			
Chauffage injecteur (°C)	<input checked="" type="checkbox"/> 90.00	<input checked="" type="checkbox"/> 90.00	<input checked="" type="checkbox"/> 90.00	<input checked="" type="checkbox"/> 90.00
Chauffage colonne (°C)	<input checked="" type="checkbox"/> 100.00	<input checked="" type="checkbox"/> 80.00	<input checked="" type="checkbox"/> 110.00	<input checked="" type="checkbox"/> 80.00
Pompe (temps balayage) (s)	Pompe 1: 10.00		Pompe 2: 20.00	
Durée balayage (s)	10.00	20.00	20.00	20.00
Durée injection (ms)	0.00	50.00	50.00	50.00
Temps backflush (s)	10.00			
Durée analyse (s)	120.00			
Pression colonne (psi)	<input checked="" type="checkbox"/> 28.00	<input checked="" type="checkbox"/> 25.00	<input checked="" type="checkbox"/> 28.00	<input checked="" type="checkbox"/> 25.00
Détecteur	<input checked="" type="checkbox"/> ON	<input checked="" type="checkbox"/> ON	<input checked="" type="checkbox"/> ON	<input checked="" type="checkbox"/> ON
Sensibilité	Standard	Standard	Haute	Haute
Prog. Temp. / Pression	Prog A	Prog B	Prog C	Prog D
Créer meth. Enregistrer sous	Imprimer	Param.	Annuler	OK

ANEXO C: Prueba de pérdidas en el sistema.

Existe una relación entre el porcentaje de Vapotermólisis y la cantidad de agua recuperada en el sistema de condensación. Para analizar esta dependencia, se realizaron tres ensayos en blanco, a las mismas condiciones de temperatura y flujo total (5L/min), durante dos horas, a diferentes porcentajes de Vapo - termólisis (20%, 60%, 80%); la cuantificación del agua recuperada se obtiene por pesaje del líquido después de la condensación.

La siguiente figura muestra la relación entre el porcentaje de agua recuperado (respecto a la cantidad de vapor introducido inicialmente) y el porcentaje de Vapotermólisis.



% Vapotermólisis vs % Agua recuperada (Ensayo en blanco)

La grafica muestra una tendencia lineal negativa para el porcentaje de agua recuperada, si el porcentaje de vapotermólisis utilizado es grande, la recuperación porcentual del agua en el condensador será menor.

Esto se puede explicar debido a que porcentajes más altos de vapotermólisis, implica un aumento en el flujo de vapor de agua y un menor flujo de nitrógeno. El nitrógeno es menos denso que el agua, por el que este flujo circulara más fácilmente a la zona de condensación, junto con el vapor de agua. Por el contrario, si se tiene un mayor flujo de vapor, la circulación dentro del reactor será más lenta y el agua se puede condensar en el interior del reactor y no en el sistema de condensación.

Durante los ensayos experimentales también se observó esta tendencia, para los diferentes valores de vapo - termólisis utilizados, respecto a la cantidad de agua recuperada en el ensayo, estos datos se muestran en la tabla a continuación.

Ensayo	1	2	3	4	5	6	7	8	9
% Vapo-termólisis	26	25	33	50	9	50	17	100	13
% Agua condensada	66	55	62	54	81	46	78	27	79

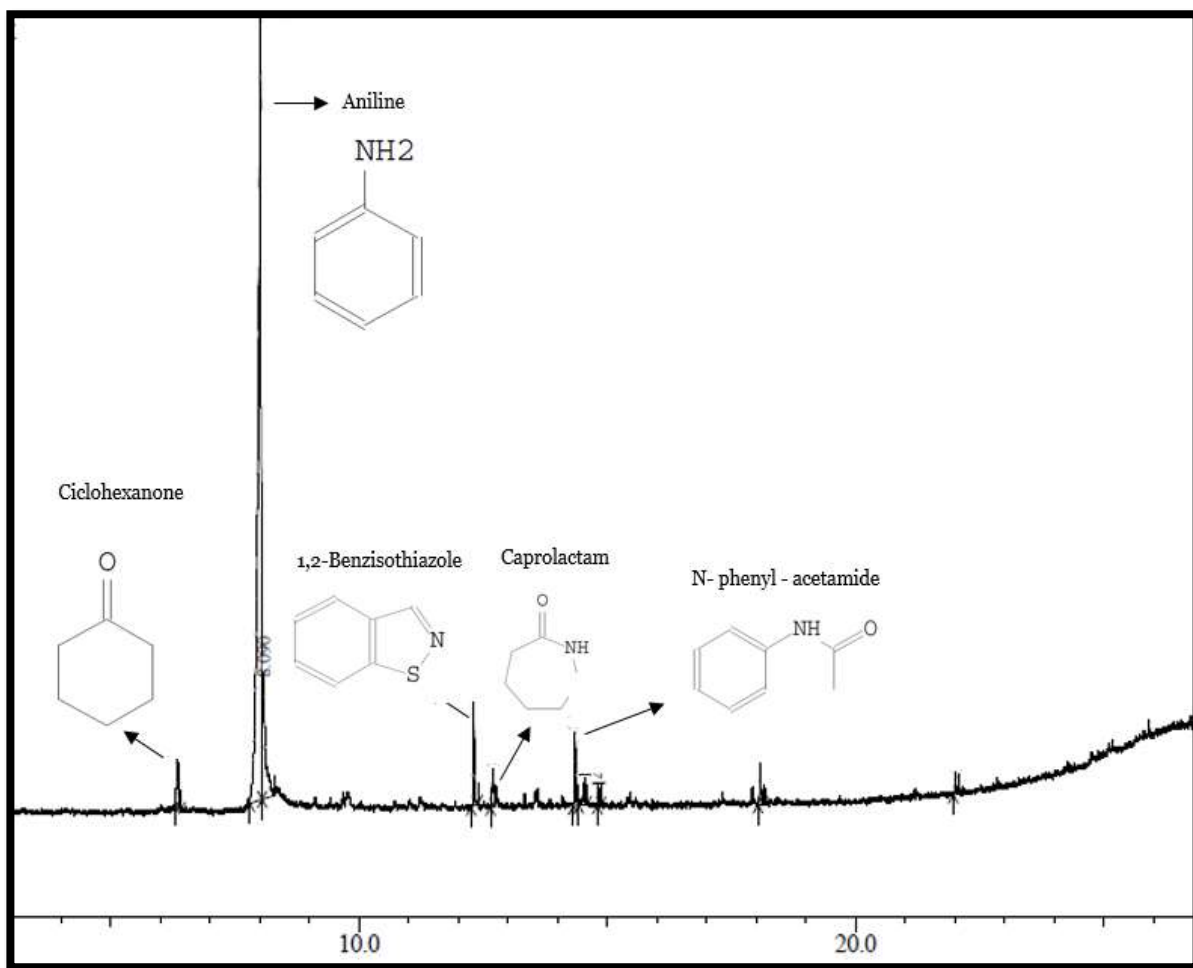
De esta manera podemos estimar las perdidas en el proceso asociadas a la condensación.

ANEXO D: Balance global para todas las condiciones.

Ensayo	Condiciones Experimentales				Entradas		Salidas					
	tiempo de retención (min)	T(°C)	Qtotal (L/min)	QH2O (g/h)	Masa de llantas (g)	M. Vapor (g) (t. estabilización+t. retención)	Fase Solida (g)	Fase Condensable (g)		Fase no condensable (gaz) (g)	Agua no Condensable (g)	
								Fase Aceite (g)	Phase Aqueuse (g)			
							Agua (g)	F. Organica (g)				
1	30	475	5	34	49,97	28,33	17,36	1,80	18,73	5,40	25,41	9,60
2	30	550	10	67	51,27	55,83	17,92	2,10	30,81	8,06	23,19	25,03
3	30	625	15	133	51,27	110,83	17,83	1,20	68,55	18,36	13,88	42,28
4	45	475	10	133	51,80	144,08	18,08	1,98	77,48	26,49	5,25	66,61
5	45	550	15	34	51,71	36,83	17,93	3,50	29,69	6,66	23,62	7,14
6	45	625	5	67	51,08	72,58	17,68	0,36	33,46	6,04	27,00	39,12
7	90	475	15	67	51,57	122,83	18,27	1,50	96,21	16,42	15,38	26,62
8	90	550	5	133	50,53	243,83	17,86	1,85	66,95	11,25	19,57	176,88
9	90	625	10	34	50,28	62,33	16,97	1,50	49,39	7,47	24,34	12,94

ANEXO E: Cromatograma para la fracción acuosa.

La composición de la fracción acuosa se determinó por cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masa, el resultado es un cronograma como el que se muestra a continuación.



La composición de la fracción acuosa no es muy compleja, debido a la baja fracción orgánica presente y su alto contenido de agua. Su componente principal es la anilina (60% - 70%), seguido de otros compuestos en proporciones menores, tales como ciclohexanona, benzotiazol, caprolactama y N-fenilacetamida.