

TRABAJO DE GRADO EN LA MODALIDAD DE INVESTIGACIÓN

**ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL TIEMPO DE RESIDENCIA DE GASES
EN LA PRODUCCIÓN DE ACEITE PIROLITICO A PARTIR DE CAUCHO DE
LLANTAS DE DESECHO**

LUIS ENRIQUE BOHORQUEZ RODRIGUEZ

CATALINA CAMARGO ANGARITA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICOS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUIMICA**

2016

**ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL TIEMPO DE RESIDENCIA DE GASES
EN LA PRODUCCIÓN DE ACEITE PIROLITICO A PARTIR DE CAUCHO DE
LLANTAS DE DESECHO**

LUIS ENRIQUE BOHORQUEZ RODRIGUEZ

CATALINA CAMARGO ANGARITA

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

Director:

María Paola Maradei García

Ing. Química, Ph.D

Codirector:

Claudia Patricia Tavera Ruiz

Ing. Química

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICOS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUIMICA**

2016

Dedicado a,

Dios que me brindó esta oportunidad tan gratificante y cada uno de mis familiares que aportaron un granito de arena para que mi sueño se hiciera realidad.

Mi madre Luz Daris que con todo el amor de madre y consejera estuvo siempre presente para cualquier circunstancia incondicionalmente.

Mi tía Elsa, que con todo su esfuerzo y motivación me dio la oportunidad de lograr llegar hasta el final de mi carrera profesional.

Mi padre, nonos y tíos que me ayudaron como soporte durante los 5 años de mi carrera.

Mis amigos y colegas por brindarme momentos agradables e inolvidables y permitirme ser lo que soy ahora.

Las personas de CEIQ que me brindaron un apoyo y linda amistad durante los últimos semestres.

Gracias a todas las personas que de alguna forma u otra me ayudaron en el transcurso de los últimos 5 años de vida.

Luis Enrique Bohórquez R.

Dedicado a,

Dios, por ser mi todo cada día, por la fortaleza que me brindó para cumplir esta meta.

Mi mamá por su apoyo en todo momento, por su amor incondicional y esfuerzo. Por ser la mamá de la bebé y por alcanzar juntas este logro.

Mi papá por enseñarme su nobleza y dedicación en cada objetivo de vida, y por Marianita.

Mis abuelos, Marina y José por ser mi razón y motivación, por sus enseñanzas, consejos y sobre todo por educarme y hacerme quién soy.

Iván por ser mi amigo de experiencias. Por estar ahí en las buenas, malas y peores.

Mis amigos por acompañarme en este camino que me ha dejado tantas enseñanzas. En especial a mi junta CEIQ.

Catalina Camargo Angarita

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por darnos la fortaleza en el transcurso de nuestro proyecto y ayudarnos a superar cada obstáculo presentado.

A la profesora María Paola Maradei, por su apoyo y orientación al brindarnos con su sabiduría y conocimiento las mejores recomendaciones y consejos para nuestro trayecto en el proyecto.

A nuestra codirectora, Ing. Claudia Tavera, por su dedicación, paciencia y compañía cada día, tanto en los logros como en las dificultades.

Al grupo INTERFASE por acogernos como familia y colaborarnos en el desarrollo de este proyecto, especialmente a Sebastián Vecino y Liliana Mendoza.

A la escuela de Ingeniería Química junto a todos sus profesores y directivos, que hicieron de este logro y de nuestra carrera un mejor camino.

Infinitas gracias a nuestros amigos y junta CEIQ por su aguante e incondicionalidad durante el transcurso de nuestra vida universitaria.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	16
1. DESCRIPCIÓN DE LA UNIDAD PILOTO DE PIRÓLISIS.....	20
2. METODOLOGÍA	22
2.1. CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA	22
2.2. PUESTA EN MARCHA	23
2.3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	24
2.4. IDENTIFICACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE COMPUESTOS EN EL ACEITE..	26
3. ANÁLISIS DE RESULTADOS	27
3.1. PRUEBAS EXPERIMENTALES	27
3.3. CUANTIFICACIÓN DE AROMÁTICOS EN EL ACEITE PIROLÍTICO.....	32
3.4. CUANTIFICACIÓN DE LOS COMPUESTOS TIPO BTX A TEMPERATURA DE REACCIÓN DE 466 °C Y 600°C.....	36



3.5. CUANTIFICACIÓN DEL LIMONENO EN LOS ACEITES PIROLÍTICOS OBTENIDOS	38
3.6. CUANTIFICACIÓN DE CADA UNO DE LOS COMPUESTOS BTX EN LOS ACEITES PIROLÍTICOS OBTENIDOS A CONDICIONES DE TEMPERATURA DE 466°C	40
4. CONCLUSIONES	45
5. RECOMENDACIONES	46
REFERENCIAS	47
BIBLIOGRAFÍA	52
ANEXOS.....	55

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Unidad de piloto del reactor.	20
Figura 2. Metodología desarrollada para la realización del proyecto.	22
Figura 3. Tendencia del rendimiento de aceite para bajos y altos tiempos de residencia a 466°C y 600°C.	29
Figura 4. Tendencia del rendimiento de gases no condensables para bajos y altos tiempos de residencia a 466°C y 600°C.	30
Figura 5. Concentración de compuestos aromáticos, poliaromáticos, parcialmente saturados y otros compuestos a 466 °C.	34
Figura 6. Concentración de compuestos aromáticos, poliaromáticos, parcialmente saturados y otros compuestos a 600 °C.	35
Figura 7. Concentración de compuestos BTX a condición de 466 °C.	37
Figura 8. Concentración de compuestos BTX a condición de 600 °C.	37
Figura 9. Concentraciones de limoneno a bajos y altos tiempos de residencia de gases a 466 °C.	39
Figura 10. Concentraciones de tolueno a 466°C a bajos y altos tiempos de residencia.	41
Figura 11. Concentraciones de etilbenceno a 466 °C a bajos y altos tiempos de residencia de gases.	41
Figura 12. Concentraciones de xilenos a 466 °C a bajos y altos tiempos de residencia de gases.	42
Figura 13. Concentraciones de benceno a 466 °C a bajos y altos tiempos de residencia de gases.	42

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Concentración en peso de caucho natural (NR), caucho estireno-butadieno (SBR) y caucho butadieno (BR) en la llanta.....	23
Tabla 2. Condiciones trabajadas en la unidad piloto	24
Tabla 3. Condiciones de estudio de Sánchez & Villamizar. [9].....	25
Tabla 4. Rendimientos de aceite, residuo sólido y gas obtenidos experimentalmente.	28
Tabla 5. Rendimientos de aceite, sólido y gas obtenidos de la pirólisis.	33
Tabla 6. Comparación de la concentración de compuestos aromáticos y limoneno encontrados por otros autores.....	36
Tabla 7. Comparación de rendimientos de BTX.....	43

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. PROTOCOLOS DE OPERACIÓN DE LA UNIDAD PILOTO DE PIRÓLISIS	55
ANEXO B. FORMATO DE BITÁCORA EXPERIMENTAL PARA LA TOMA DE DATOS.	61
ANEXO C. RESULTADOS DE LAS PRUEBAS EXPERIMENTALES.	62
ANEXO D. DATOS Y CÁLCULOS PARA HALLAR EL TIEMPO DE RESIDENCIA.....	63
ANEXO E. CLASIFICACIÓN DE LOS COMPUESTOS OBTENIDOS DEL ACEITE PIROLÍTICO.....	64

RESUMEN

TÍTULO: ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL TIEMPO DE RESIDENCIA DE GASES EN LA PRODUCCIÓN DE ACEITE PIROLÍTICO A PARTIR DE CAUCHO DE LLANTAS DE DESECHO*

AUTORES: BOHORQUEZ RODRIGUEZ, Luis Enrique; CAMARGO ANGARITA, Catalina**

PALABRAS CLAVES: Pirólisis de llanta, Tiempo de residencia de gases, Caucho, Llantas usadas, Aceite pirolítico, Rendimiento, Compuestos aromáticos, Aromáticos BTX, Limoneno.

DESCRIPCIÓN:

En el presente trabajo de grado se da a conocer el estudio de la influencia del tiempo de residencia de gases en la producción de aceite pirolítico, en el cual se evalúa el rendimiento de aceite y gas como también la concentración de los compuestos aromáticos obtenidos a partir de pirólisis de caucho de llantas de desecho. Se evaluaron tiempos de residencia bajos (entre 1,58 y 3,70 min) y tiempos de residencia altos tomados de estudios previos (entre 10,40 y 25,70 min), a dos temperaturas, 466 y 600 °C. Se obtuvo un rendimiento máximo de aceite de 43,43% p/p a 600 °C y 155 Nml/min de N₂ con un tiempo de residencia de 2,80 minutos. A bajos tiempos de residencia, los rendimientos fueron muy cercanos a ambas temperaturas, es decir, usando temperatura de 466 °C se tiene el mismo rendimiento que a 600 °C, teniendo un ahorro energético significativo. Por otra parte, la concentración de compuestos aromáticos cuantificados fue de 40,92 %p/p a 466 °C y 155 Nml/min de N₂ a 2,80 minutos de tiempo de residencia. Debido a que las condiciones óptimas fueron a 466 °C y 155 Nml/min, se cuantificaron los compuestos de tipo BTX (etilbenceno, tolueno, xilenos y benceno) a estas condiciones, obteniendo una concentración máxima de 17,43% p/p, a 466 °C y 155 Nml/min. Las concentraciones de tolueno y etilbenceno son mayores a tiempos de residencia bajos, a diferencia de la concentración de xilenos es mayor a altos tiempos de residencia. Para el benceno, debido a que su concentración es muy bajo no se considera la tendencia de este trabajo. Las concentraciones de aromáticos y BTX obtenidos en este estudio fueron superiores a los reportados por varios autores en la literatura.

*Trabajo de grado

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

ABSTRACT

TITLE: STUDY OF THE INFLUENCE OF THE GAS RESIDENCE TIME IN PYROLYTIC OIL PRODUCTION FROM RUBBER SCRAP TIRES.*

AUTHORS: BOHORQUEZ RODRIGUEZ, Luis Enrique; CAMARGO ANGARITA, Catalina.**

KEYWORDS: Tyre pyrolysis, Gas residence time, Scrap rubber, Used tires, Pyrolytic oil, Yield, Aromatics compounds, BTX aromatics, Limonene.

DESCRIPTION:

This paper shows the study of the influence of the gas residence time in pyrolytic oil production where the yield of oil and gas is evaluated as well as the concentration of important compounds obtained from pyrolysis of scrap tires. Low residence times were evaluated (between 1,58 and 3,70 min) as well as high residence times obtained from previous studies (between 10,40 and 25,70 min), and using two different temperatures, 466 and 600 ° C. A maximum oil yield of 43,43% was obtained at 600 ° C and 155 Nml / min of N₂ with a residence time of 2,80 minutes. At low residence times, the oil yields were very closed each other in both temperatures, in other words, if a temperature of 466°C is used, it'd have the same effect as using a temperature of 600 °C with a significant energy saving. Moreover, the concentration of aromatic compounds was quantified with a 40,92 %wt, obtained at 466 °C and 155 Nml / min of N₂ with a residence time of 2,80 minutes. At these conditions were quantified the BTX's compounds (ethylbenzene, toluene, xylenes and benzene) for Because the optimal conditions were 466 ° C and 155 Nml / min, the compounds BTX (ethylbenzene, toluene, xylenes and benzene), obtaining a maximum concentration of 17,43 %wt. Toluene and ethylbenzene's Concentrations are greater at low residence times, unlike the xilenes' concentration is greater at high residence times. For benzene, because its concentration is very low, its tendency is not considered this work. The concentrations of aromatics and BTX compounds obtained in this study were higher than those reported by several authors in the literature.

* Bachelor Thesis

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

INTRODUCCIÓN

El uso de llantas es una necesidad para el ser humano, ya que es un componente clave para los distintos medios existentes de transporte, necesarios para la movilidad de materias primas, productos o personas.

Las llantas son diseñadas para ser extremadamente resistentes a la degradación física, química y biológica. Esto convierte los procesos de disposición en etapas muy complejas, debido a que la estructura química de la llanta impide su biodegradación. Debido a esta complejidad, se ha recurrido a implementar procesos no adecuados como la incineración o disposición en rellenos sanitarios a cielo abierto, los cuales representan problemas ambientales y de salud pública [1]. La incineración artesanal e incontrolada genera una amplia generación de agentes contaminantes al ambiente, tales como SO_x, NO_x, COV's¹ y HAP's², compuestos tóxicos carcinogénicos y mutagénicos, que causan graves afecciones a la salud humana y animal.

Con el fin de reducir esta problemática, nuevas alternativas ambientalmente favorables se han venido implementando, como lo son el reciclaje a través de la trituración y el reencauche. La llanta triturada tiene varios usos y beneficios, dentro de las cuales se destaca el uso como aditivo del asfalto usado en pavimentación de obras civiles. Por otro lado, el reencauche brinda la oportunidad de extender la vida útil de la llanta hasta 100.000 kilómetros, sin embargo en el país esta técnica es limitada por regulaciones, ya que está prohibido reencauchar las llantas más de 12 veces. (Resoluciones 0481 de 2009 y 0230 de 2010 del Ministerio de Comercio, Industria y Turismo) [2].

¹ COV's= Compuestos Orgánicos Volátiles

² HAP's= Hidrocarburos Aromáticos Polinucleares

Aunque dentro del campo nacional existen técnicas de reciclaje como las ya mencionadas, éstas no son aún suficientes para cubrir y tratar la producción de llantas usadas. En vista de ello, se han venido estudiado diferentes procesos de aprovechamiento térmico como la incineración controlada, la gasificación y la pirólisis. En el caso particular de la incineración, éste es un proceso que consiste en la combustión de los materiales orgánicos de las llantas para obtener energía fácilmente por ser un tratamiento exotérmico, sin embargo, las emisiones producidas como monóxido de carbono y COV's no lo favorecen desde el punto de vista ambiental.

Si se tiene en cuenta la composición de la llanta, entre las alternativas térmicas antes mencionadas, la más viable es la pirólisis. Este es un proceso frecuentemente utilizado para la conversión de materiales de difícil reprocesamiento [3] ya que consiste en la descomposición térmica de macromoléculas en ausencia de oxígeno para la obtención de productos de menor peso molecular (líquidos, gases y carbón residual). Bajo esas condiciones, la pirólisis parece ser una solución interesante para el procesamiento de neumáticos ya que, al realizarse en ausencia de oxígeno, permite reducir las emisiones de gases contaminantes tipo COx, SOx, y NOx; generalmente presentes en gases de combustión. En dicho proceso la materia prima sufre un proceso de degradación que se debe al aumento de la temperatura a rangos cercanos a 300 - 700 °C usando algún gas inerte (nitrógeno) en un reactor de lecho fijo. El producto de la pirolisis del caucho de llanta se ve reflejado en tres fases las cuales corresponden al residuo sólido, productos líquidos (aceite) y gases pirolíticos. Los productos sólidos se pueden utilizar como combustible o servir de precursor en la fabricación carbón activo.

El aceite de pirólisis de neumáticos es en un producto de alto valor agregado debido a sus propiedades físico-químicas; similares a las de los combustibles comerciales como el diésel y la gasolina. Se destaca principalmente, su alto

poder calorífico (42,6 MJ / kg) [1], [2], [4]. Sin embargo, el uso directo de estos líquidos como combustibles no es posible debido a su alto contenido de compuestos azufrados, su elevada acidez y viscosidad.

De acuerdo a varios autores, el aceite pirolítico es una mezcla compleja de hidrocarburos alifáticos, compuestos aromáticos, poliaromáticos y olefinas. De estos compuestos los aromáticos representan la mayor fracción además de ser los compuestos de mayor valor comercial, principalmente los llamados BTX [5]. En petroquímica los compuestos BTX son considerados como el conjunto de moléculas derivadas básicas de benceno. Esta fracción está compuesta por benceno, tolueno, xilenos (o, m, p) y etilbenceno. Actualmente los BTX son obtenidos principalmente por reformado catalítico de naftas en refinerías y destilación de hulla en las industrias petroquímicas y carboquímicas, respectivamente. Su valor comercial es muy alto debido a que son materia prima de procesos de las industrias de plásticos, cauchos, pinturas, químicos y pegamentos [6], [7].

Los rendimientos de las diferentes fracciones en el aceite pirolítico producido a partir de caucho de llantas no sólo dependen de factores como la alimentación, materia prima y tipo de reactor, sino también de las condiciones de operación usadas en el sistema, como lo han sido determinado algunos autores [8]. Sin embargo, a pesar de diversas investigaciones sobre las variables de operación y su influencia en los rendimientos, no se han podido encontrar reportes sobre el efecto del tiempo de residencia en el rendimiento de aceite y en el rendimiento de los compuestos aromáticos BTX.

En un estudio previo realizado por Sánchez & Villamizar [9] se estudió la influencia de la temperatura y el flujo del gas inerte en el rendimiento de aceite y la fracción BTX. Ellos pudieron determinar las mejores condiciones para el

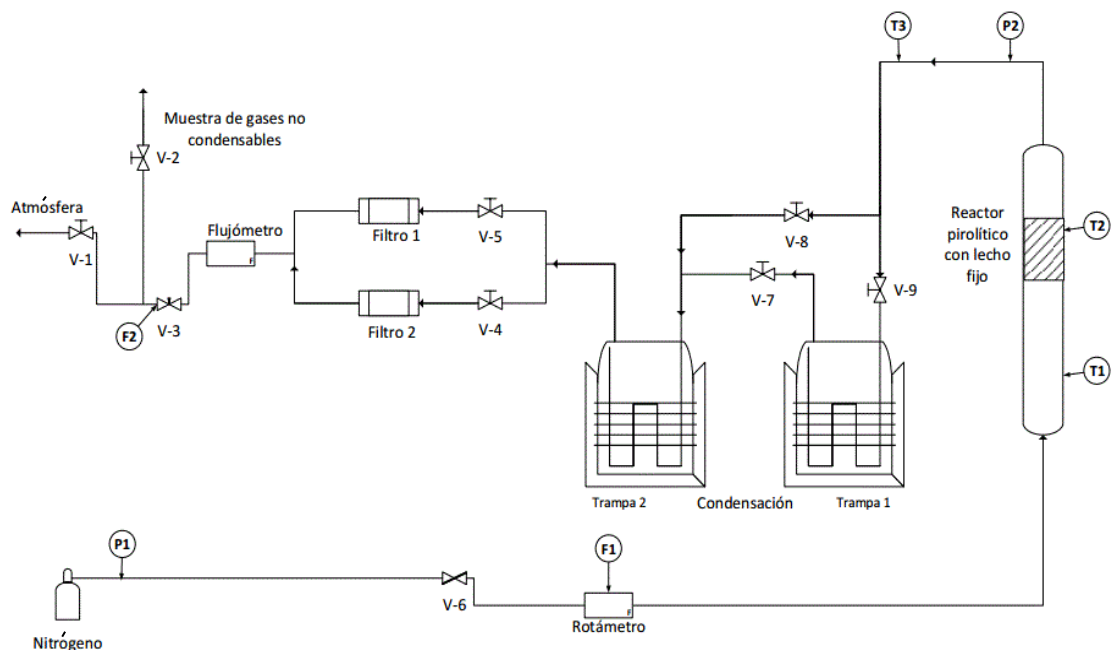


mayor rendimiento tanto de aceite como de BTX, y además concluyeron que un mayor rendimiento de aceite no necesariamente conlleva a un mayor rendimiento de aromáticos. El presente trabajo tiene como objetivo evaluar la influencia del tiempo de residencia en la producción de aceite y compuestos BTX a partir de la pirólisis térmica de caucho de llantas usadas, a condiciones de temperatura más favorables para cada uno [9].

1. DESCRIPCIÓN DE LA UNIDAD PILOTO DE PIRÓLISIS

El desarrollo experimental se realizó en la unidad piloto de pirólisis térmica ilustrada en la Figura 1 y que se encuentra ubicada en el laboratorio 306 del edificio de investigación en la sede UIS-Guatiguará. La unidad cuenta con un reactor tubular elaborado en acero inoxidable 304, de longitud 30,5 cm y diámetros interno y externo de 1,8 y 3,0 cm respectivamente. El reactor se acopla a una chaqueta de calentamiento que cuenta con dos zonas independientes. La chaqueta está fabricada con una resistencia de potencia máxima 2400 W a 220V, para obtener rampas de calentamiento en promedio de 25-30 °C/min [10].

Figura 1. Unidad de piloto del reactor.



El montaje cuenta con dos dispositivos medidores de flujo; un rotámetro que monitorea el flujo de nitrógeno de entrada y un flujómetro digital que muestra el flujo de salida de gas. Además, se cuenta con una válvula de regulación fina (V-3), siete válvulas on-off (V-1, V-2, V-4, V-5, V-7, V-8, V-9) y una válvula de

mariposa (V-6), tres medidores de presión y un medidor de temperatura que se encuentra entre la zona de reacción y la zona de condensación. La válvula V-8 es usada en caso de taponamiento en la trampa 1 ya que es necesario conservar las condiciones de presión constante. Por otra parte, se tiene otras cuatro termocuplas las cuales están conectadas al sistema de control de temperatura de la resistencia de calentamiento del reactor. Estas cuatro termocuplas miden la temperatura inferior y superior tanto del reactor como de las resistencias.

La zona de condensación cuenta con dos trampas, que contienen un serpentín por el cual pasan los gases producidos por la reacción y en donde se recolectan el aceite pirolítico. La trampa 1 es llenada con hielo seco y la trampa 2 con hielo común, los gases producidos son condensados y se acumulan en el inferior de la trampa a lo largo de la prueba. El gas que no es condensado, sigue su trayectoria pasando por uno de los filtro de partículas, encargado de retener sólidos, para el caso de estudio se usó el filtro 1 (Ver Figura 1). El gas de arrastre usado en la reacción es nitrógeno (N_2) inerte el cual es alimentado al reactor por la parte inferior a flujos variables de 116, 155 y 233 Nml/min³.

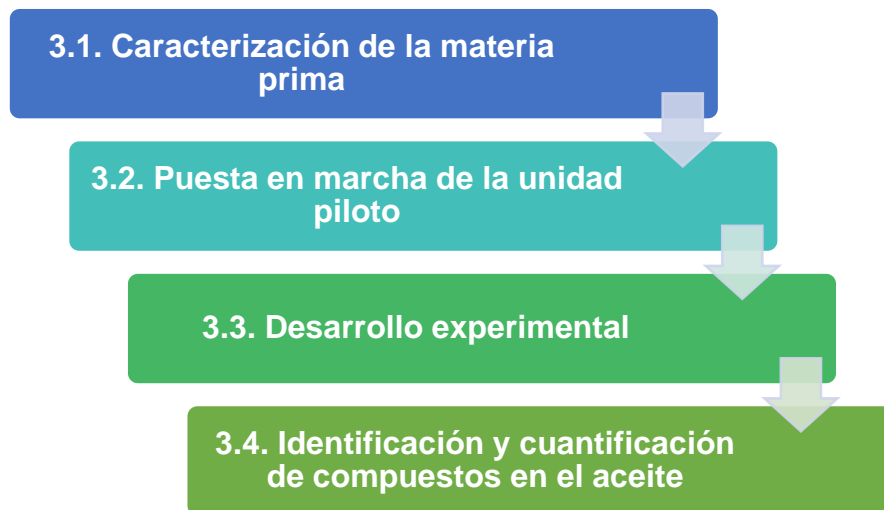
Los protocolos para el uso de la unidad piloto están descritos detalladamente en el Anexo A.

³ Nml/ min: las unidades del flujo de nitrógeno a condiciones normales, usadas para calcular el tiempo de residencia.

2. METODOLOGÍA

El desarrollo metodológico para cumplimiento de los objetivos propuestos es descrito en la Figura 2.

Figura 2. Metodología desarrollada para la realización del proyecto.



2.1. CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA

La materia prima usada para el desarrollo experimental es caucho de llanta de desecho triturada con diámetro de partícula menor a 1 mm adquirida en una empresa trituradora de Medellín, la cual es usada normalmente para el mantenimiento de canchas sintéticas. La caracterización de la densidad real, la densidad aparente y la composición del caucho de llanta fue realizado por Sánchez & Villamizar [9] y Moncada *et al.* [11] en estudios previos.

Tabla 1. Concentración en peso de caucho natural (NR), caucho estireno-butadieno (SBR) y caucho butadieno (BR) en la llanta

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

Tomada de: Sánchez & Villamizar [9].

La Tabla 1 obtenida por los estudios de Sánchez & Villamizar [9] muestra la concentración en peso de los compuestos principales del caucho indicando que éste está compuesta principalmente de caucho natural (NR).

2.2. PUESTA EN MARCHA

Para la puesta en marcha fue necesario el estudio previo del protocolo de carga, el protocolo de prueba de fugas, protocolo de reacción y protocolo de descarga del reactor y trampas, los cuales se encuentran adjuntos en el Anexo A. Con el fin de garantizar la reproducibilidad de los resultados esperados y evitar errores en la operación de la unidad piloto se realizaron pruebas preliminares de funcionamiento adecuado del sistema para comprobar el cierre de balance de masa. Se realizaron duplicados por prueba a las mismas condiciones de temperatura y tiempo de residencia. En estas pruebas de reproducibilidad se obtuvieron cierres de balance mayores al 90%.

La fase inicial es cargar el reactor con sus respectivos elementos (caucho, alúmina, lana de vidrio) teniendo en cuenta el protocolo de carga. Una vez cargado el reactor se realiza la prueba de fugas de acuerdo al protocolo

presentado en el Anexo A, con el fin de garantizar el cierre hermético del reactor y evitar escapes de gas durante la reacción, que pueden afectar los cierres de balances. Posteriormente, en la fase de reacción se toman los datos necesarios en la bitácora descrita en el Anexo B. Por último, en la fase de descarga se pesan la fase líquida y sólida, de acuerdo al protocolo de descarga.

2.3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para la realización de la etapa experimental se seleccionaron tres tiempos de residencia y dos temperaturas. Las temperaturas seleccionadas fueron las obtenidas por Sánchez & Villamizar [9], las cuales corresponden a las temperaturas más favorables para obtención de compuestos aromáticos (466 °C) y para obtención de aceite (600 °C). Los tiempos de residencia fueron controlados mediante el flujo de nitrógeno, correspondiente a 116, 155 y 233 Nml/min y se calcularon teniendo en cuenta el tamaño de partícula a utilizar y demás parámetros descritos en el Anexo D. Las condiciones de operación del plan experimental (2x6) se encuentran especificadas en la Tabla 2.

Tabla 2. Condiciones trabajadas en la unidad piloto

TEMPERATURA [°C]	466			600		
TIEMPO RESIDENCIA [min]	1,80	2,80	3,70	1,58	2,38	3,17
FLUJO DE N₂ [Nml/min]	233	155	116	233	155	116

De acuerdo a las condiciones previamente determinadas, se realizaron doce (12) pruebas en total, las cuales corresponden a dos (2) pruebas en cada

punto⁴, siguiendo el paso a paso detallado en los protocolos de la unidad de pirólisis en el Anexo A.

Para el estudio de la influencia del tiempo de residencia, se tomaron los resultados obtenidos por Sánchez & Villamizar [9], los cuales fueron realizados a las mismas condiciones de operación, pero en un reactor de dimensiones mayores, correspondiendo a tiempos de residencia mayores. Las condiciones de estudio de Sánchez & Villamizar [9] son presentadas en la Tabla 3.

Las pruebas experimentales se realizaron bajo presión controlada de 1 barg en la fase de reacción y a 2 barg para la fase de prueba de fugas.

Tabla 3. Condiciones de estudio de Sánchez & Villamizar. [9]

TEMPERATURA [°C]	466			600		
TIEMPO RESIDENCIA [min]	12,8	19,2	25,7	10,8	16,3	21,8
FLUJO DE N₂ [Nml/min]	233	155	116	233	155	116

Todas las pruebas fueron monitoreadas, registrando los datos de temperatura del reactor, temperatura de la chaqueta de calentamiento, valores de flujo a la salida de la unidad piloto y presión del sistema. Este registro se realizó cada dos minutos en un formato tipo bitácora, el cual se presenta en el Anexo B. A partir de estos datos y de valores de masa inicial y final, se determinaron los rendimientos de residuo sólido, aceite y gas.

Las variables de respuesta utilizadas fueron el rendimiento de aceite y la concentración de compuestos aromáticos tipo BTX.

⁴ Punto: la combinación de las diferentes condiciones en el reactor (temperatura y tiempo de residencia).

2.4. IDENTIFICACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE COMPUESTOS EN EL ACEITE

Se tomó una muestra de cada punto y de su réplica. Con estas muestras se prepararon soluciones al 20% p/p en hexano. Las muestras fueron analizadas por GC-MS y GC-FID para identificación y cuantificación de compuestos, respectivamente. Las muestras se inyectaron empleando un Split 1:20 en GC-MS y un split de 1:100 en GC-FID, utilizando en los dos casos el mismo método: temperatura de inyección de 270 °C, temperatura de detector de 300°C y temperatura de horno desde 50°C hasta 290 °C con una rampa de 5°C/min.

La cuantificación se realizó utilizando el método de patrón externo, con el n-heptano como patrón. Los factores de respuestas fueron calculados mediante el método de ECN (Equivalent Carbon Number) encontrando el RRF (Relative Response Factor) teniendo en cuenta la estructura molecular de cada compuesto y su respectivo peso molecular, como lo reporta Scanlon & Willis[12]. Los compuestos encontrados en el aceite pirolítico se encuentran listados con sus respectivas características en el Anexo E.

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1. PRUEBAS EXPERIMENTALES

Para estudiar la influencia del tiempo de residencia en el rendimiento de aceite pirolítico, se realizaron seis (6) puntos con sus respectivas réplicas, controlando las variables de temperatura y el flujo de nitrógeno a diferentes condiciones establecidas según los resultados obtenidos anteriormente por Sánchez & Villamizar [9] Se trabajó a temperatura de 466°C y 600°C y flujos de N₂ entre 116-233 Nml/min cuyos resultados de rendimiento de aceite, gas y char son mostrados en la Tabla 4.

Del desarrollo de las pruebas, con sus respectivas réplicas, se pudo determinar que el rendimiento máximo de líquidos (43,43%p/p) se da a condiciones de temperatura 600°C, flujo de N₂ de 155 Nml/min y tiempo de residencia de 2,38 min. Estos resultados concuerdan con lo obtenido por Wang *et al.*[13], quienes utilizaron un reactor de lecho fijo al vacío a escala piloto, encontrando que a altos tiempos de residencia se incrementa el volumen de gas, el cual es inversamente proporcional al rendimiento de aceite pirolítico. Por lo cual valores bajos de tiempo de residencia serán ideales para la maximización del líquido.

El concepto de tiempo de residencia, como parámetro aislado, no tiene importancia práctica en los procesos industriales de pirólisis, si no va unido al conocimiento de la variación que la temperatura tiene con éste. Así pues, es posible identificar una clara influencia de la temperatura ya que un incremento de esta permite un incremento en el rendimiento de aceite debido a la ruptura de las moléculas del caucho en compuestos de menor peso molecular, como lo

declara Williams *et al.*[14] quienes a 600°C obtienen un rendimiento máximo de aceite de 55% p/p en un reactor batch con una atmósfera inerte de N₂.

Tabla 4. Rendimientos de aceite, residuo sólido y gas obtenidos experimentalmente.

PRUEBA	CONDICIONES DE OPERACIÓN			RENDIMIENTO		
	T* [°C]	Flujo de N ₂ [Nm ³ /min]	tr** [min]	Aceite [%p/p]	Sólido [%p/p]	Gas [%p/p]
P1	466	116	3,70	33,36±0,01	36,82±0,001	29,82±0,001
P2	466	155	2,80	37,78±0,003	36,81±0,005	25,41±0,002
P3	466	233	1,80	37,58±0,015	35,52±0,0001	26,9±0,01
P4	600	116	3,17	40,49±0,007	36,77±0,003	22,74±0,003
P5	600	155	2,38	43,43±0,001	37,90±0,01	18,66±0,001
P6	600	233	1,58	35,60±0,004	35,60±0,001	28,8±0,005
P6.0 ⁵	466	116	25,70	22,00±1,68	64,09±2,10	13,90±0,41
P10.0 ⁵	466	155	19,20	25,08±1,97	62,05±0,37	12,86±1,59
P2.0 ⁵	466	233	12,80	24,57±0,31	62,52±1,27	13,49±0,96
P8.0 ⁵	600	116	21,80	39±1,20	39,9±0,51	21,09±0,68
P12.0 ⁵	600	155	16,30	41,96±0,33	38,05±0,16	19,98±0,17
P4.0 ⁵	600	233	10,80	42,6±1,20	37,79±0,58	19,6±0,61

*T= Temperatura **tr= Tiempo de residencia

3.2. INFLUENCIA DEL TIEMPO DE RESIDENCIA EN EL RENDIMIENTO DE ACEITE

Siendo el rendimiento de aceite la principal variable a evaluar, se realizaron diferentes observaciones entre los que se incluye un análisis gráfico de distorsión que representa la influencia de la temperatura y el tiempo de residencia en la formación de aceite.

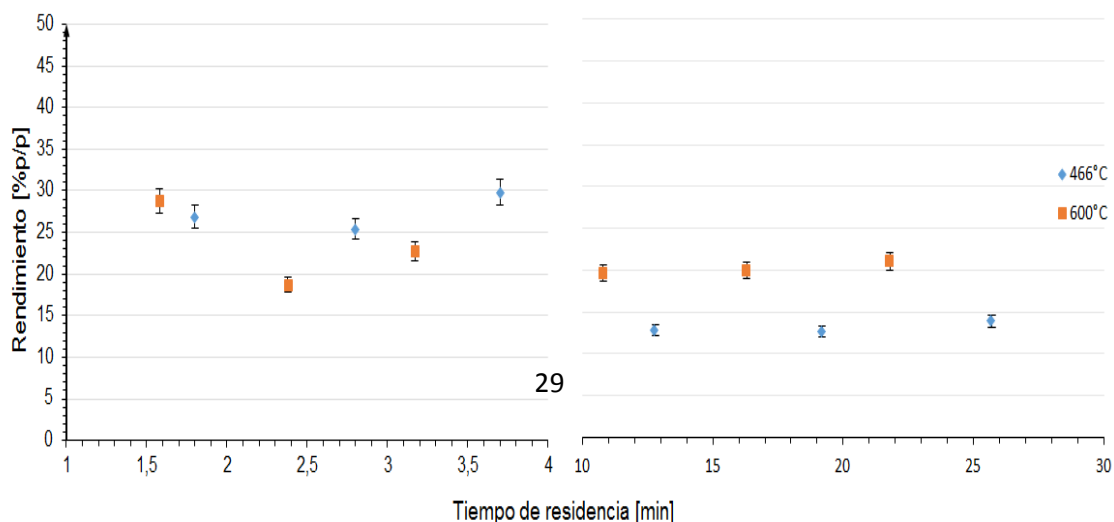
⁵ Resultados de la pirolisis intermedia de caucho de llanta obtenidos por Sánchez & Villamizar [9].

La Figura 3 muestra el rendimiento de aceite en función de la temperatura y el tiempo de residencia. Se analizó el rendimiento de aceite a las temperaturas de 466 y 600 °C y tiempos de residencia entre 1,58 – 25,70 min, teniendo en cuenta los resultados obtenidos en el presente proyecto y el trabajo realizado por Sánchez & Villamizar [9]. La abscisa de dicha figura tiene un rango entre 1,58 y 3,70 min que representan tiempos de residencia bajos y entre 10,80 y 25,70 min para tiempos de residencia altos.

La diferencia entre los tiempos de residencia para un mismo flujo de nitrógeno (N₂) se debe a la influencia de la temperatura y las dimensiones del reactor utilizado.

Se puede observar que la temperatura a tiempos altos de residencia es un factor clave a la hora de evaluar el rendimiento de aceite, encontrándose diferencias considerables en el rendimiento de aceite entre las dos temperaturas a tiempos de residencia mayores, a temperatura de 600 °C los rendimientos de aceite mejores que a 466 °C. Por otro lado, a tiempos bajos de residencia este efecto es mínimo, lo que implica que se puede obtener rendimientos similares trabajando tanto a 466 °C como a 600 °C. Esto es de gran interés en términos de consumo energético, pues a bajos tiempos de residencia es posible obtener buenos rendimientos de aceite a temperatura más baja, teniendo un ahorro energético de 134 °C.

Figura 3. Tendencia del rendimiento de aceite para bajos y altos tiempos de

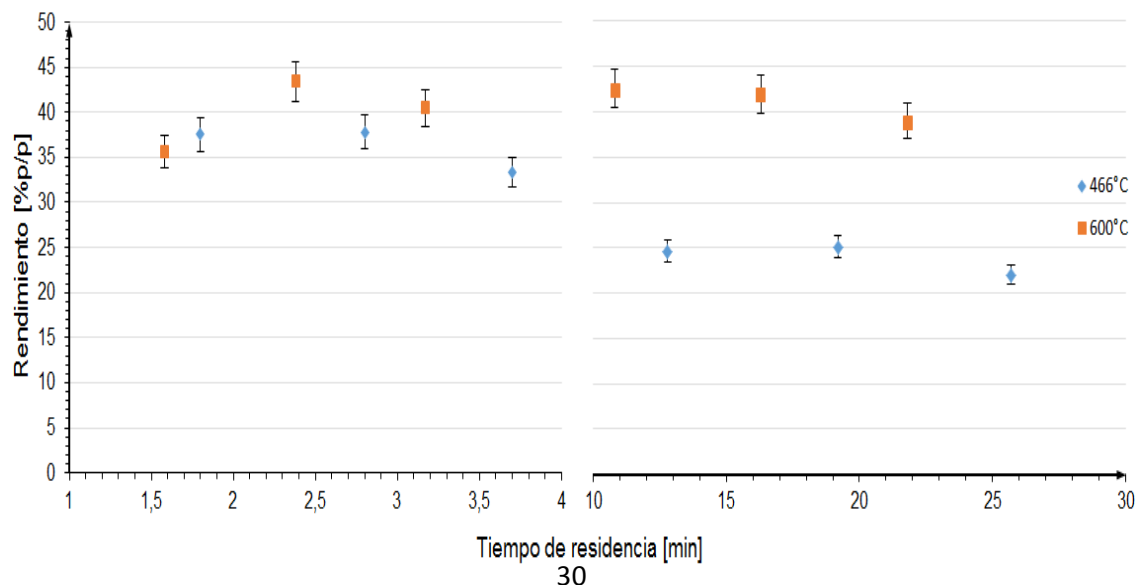


residencia a 466°C y 600°C.

Como concluye Gulzad [15], a 500 °C y tiempo de residencia de 3 min, la reacción es incompleta, la conversión en el reactor pirolítico a estas condiciones está por debajo de 93.5%. Sin embargo, a 600°C, la conversión aumenta a 98% lo cual implica una mayor producción de aceite. Por tanto es posible respaldar que un bajo tiempo de residencia permite resultados favorables para la maximización del rendimiento de aceite.

Comparando los datos de la Figura 3 para aceites y la Figura 4 para gases, es posible concluir que a bajos rendimientos de aceite se obtienen altos rendimientos de gases no condensables. Es favorable cuando se trabaja a condiciones en las cuales el rendimiento de gas es bajo ya que así la producción del aceite de pirólisis de caucho de llanta es alta, resultados que concuerdan con los obtenidos por Nkosi *et al.* [16], donde el incremento en el rendimiento del gas va ligada a la reducción en el líquido lo cual es debido a la descomposición de los vapores en gases permanentes.

Figura 4. Tendencia del rendimiento de gases no condensables para bajos y altos tiempos de residencia a 466°C y 600°C.



A muy bajos tiempos de residencia, es posible establecer que la temperatura no es un factor influyente en el rendimiento de gases no condensables ya que se observan valores muy similares en ambas opciones. De acuerdo con Nkosi *et al.*[16], a altos tiempos de residencia, se observa una disminución de los rendimientos del sólidos y líquidos, mientras que el rendimiento del gas incrementa significativamente, sin embargo con los resultados obtenidos en este estudio no se observa esta tendencia, encontrándose que a 600 °C se obtiene un rendimiento de gas muy similar a tiempos de residencia bajos y altos, mientras que a 466 °C si hay una diferencia más marcada para tiempos bajos y altos, obteniéndose a altos tiempos de residencia rendimientos de gas menores.

Martínez *et al.* [17] mencionan que varios autores han podido concluir que los tiempos de residencia altos pueden favorecer algunas reacciones secundarias, tales como craqueo y polimerización, las cuales alteran la distribución y composición de char, aceite y gas. Así mismo, Nkosi *et al.* [16] afirman que esto se debe a la descomposición de aceite en fase vapor en gases permanentes secundarios. Los vapores primarios que son producidos en la pirólisis de llanta son luego degradados en gases secundarios. Por ejemplo, del aceite en fase vapor se obtiene los hidrocarburos pesado e hidrocarburos livianos ($\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_3\text{H}_6 + \dots$), lo cual conlleva a menos aceite y más producto de gases no condensables [16].

Observando en las Figuras 3 y 4 para una temperatura de 466°C, se puede encontrar que cuando se tienen tiempos de residencia altos se obtienen menores rendimientos tanto de aceite como de gas, diferente a lo que ocurre a bajos tiempos de residencia, obteniendo altos rendimientos de ambos lo que implica que la fracción sólida sea más baja. La gran fracción líquida obtenida a bajos tiempos de residencia se debe a que los vapores salen rápido de la zona caliente por lo que evita las reacciones secundarias de craqueo térmico y polimerización, estando de acuerdo a lo mencionado por Martínez *et al.* [17].

Para los altos rendimientos de gases no condensables, la justificación solo puede venir de la fracción sólida (char). A altos tiempos de residencia muchos de los gases hidrocarbonados (tipo isopreno) no alcanzan a salir de la zona caliente y terminan recondensándose y polimerizando en el reactor aumentando la cantidad de sólido presente.

Además en las Figuras 3 y 4, para temperatura de 600°C se observa que los rendimientos del aceite varían en un rango entre $35,60 \pm 0,004$ y $43,43 \pm 0,001$ %p/p. Esta diferencia es poco significativa, en comparación con el rango de rendimientos presente a 466°C. Se puede decir que a medida que la temperatura aumenta, el tiempo de residencia de los gases se convierte en una variable con menos importancia. Según Leung *et al.*[18], las altas temperaturas son el factor clave para el craqueo de gases de hidrocarburos pesados por tanto el efecto del incremento del tiempo de residencia de los gases es muy pequeño a estas condiciones. Según Aylón *et al.*[19], la gran disminución del tiempo de residencia de gases cuando el flujo de nitrógeno aumenta, hace que el craqueo de la fracción gaseosa se limite, lo que conlleva a la obtención de mayores cantidades de líquido en el proceso.

Así mismo, la posible condensación de gases hidrocarbonados es menor debido a que la temperatura es más alta por lo que aquí no se observan efectos de repolimerizaciones como a más baja temperatura.

3.3. CUANTIFICACIÓN DE AROMÁTICOS EN EL ACEITE PIROLÍTICO

Los aceites pirolíticos de caucho de llanta son una mezcla muy compleja de compuestos orgánicos formados por carbonos y una amplia proporción de aromáticos, lo cual permite que sea utilizado como una fuente de productos químicos refinados o como combustible líquido [20].

Por tal motivo se realizó la cuantificación de dichos compuestos y se analizó la dependencia de la formación de estos, respecto a los parámetros evaluados a lo largo del proyecto, tiempo de residencia y temperatura. Los compuestos identificados y cuantificados se clasificaron en compuestos aromáticos (incluyendo BTX), poliaromáticos (HAP's), compuestos parcialmente saturados, alifáticos y otros (compuestos corresponden a picos no identificados). La concentración de aromáticos tipo BTX (benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos) para cada punto se encuentra en la Tabla 5.

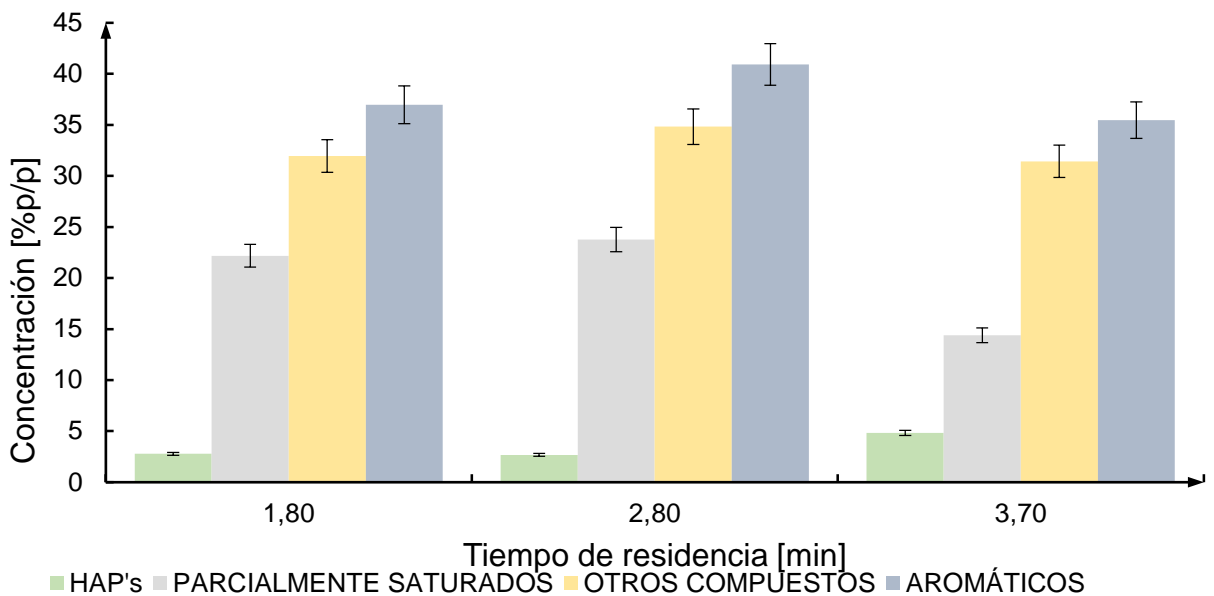
Tabla 5. Concentración de compuestos aromáticos tipo BTX al variar la temperatura y el tiempo de residencia.

Temperatura [°C]	Tiempo de residencia [min]	Concentración de aromáticos BTX [%p/p]
466	3,70	15,85
466	2,80	17,35
466	1,80	18,14
466	25,70	9,91
466	19,20	11,81
466	12,80	6,94
600	3,17	17,24
600	2,38	12,73
600	1,58	9,92
600	21,80	7,09
600	16,30	6,40
600	10,80	4,63

Teniendo en cuenta la cuantificación de los compuestos del aceite pirolítico y sus respectivos cálculos de concentración se graficó la tendencia de formación de dichos compuestos a los diferentes tiempos de residencia evaluando temperatura de 466°C y 600°C (Figuras 5 y 6, respectivamente).

Según lo observado en las Figuras 5 y 6, a temperatura de 466 °C se obtienen las mayores concentraciones de aromáticos. Las mejores condiciones para maximizar la producción de aromáticos y disminuir concentraciones de poliaromáticos es a 466 °C y tiempo de residencia de gases de 2,80 min. También a estas condiciones se producen grandes cantidades de compuestos parcialmente saturados los cuales por medio del craqueo (rompimiento de enlaces) se llegan a formar compuestos con cadenas muy resistentes, y por ciclización se obtienen compuestos aromáticos.

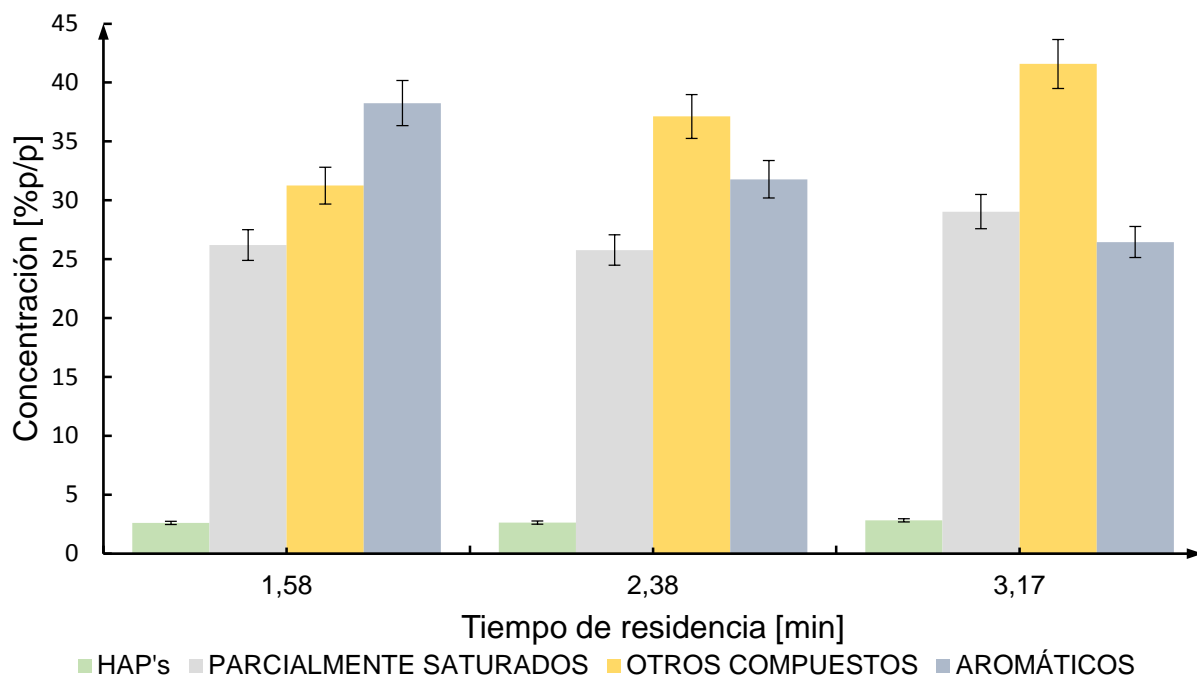
Figura 5. Concentración de compuestos aromáticos, poliaromáticos, parcialmente saturados y otros compuestos a 466 °C.



Estudios de caracterización de líquidos muestran, por ejemplo, que los compuestos mayoritarios obtenidos por pirólisis de NR son isopreno y dipenteno (D, L-limoneno), mientras que para el SBR son estireno y 4-vinilciclohexeno, según Cely *et al* [21]. No obstante, el mecanismo de formación de compuestos aromáticos a partir de caucho de llantas no se ha podido aclarar, aparentemente se presentan mecanismos de producción de dobles enlaces conjugados en cadenas de polímeros, indicando que el cambio

estructural de tal cadena puede ocurrir parcialmente durante el proceso de encruzamiento [21].

Figura 6. Concentración de compuestos aromáticos, poliaromáticos, parcialmente saturados y otros compuestos a 600 °C.



En la Tabla 6 se presenta la comparación de la concentración de compuestos aromáticos y limoneno encontrados en este estudio con los reportados por otros autores. Se puede observar que la concentración de aromáticos obtenidos en este estudio es mucho mayor, considerando además que se observa que en este estudio la concentración de Limoneno es menor a los valores reportados por Olazar *et al.* [22] y Arabiortutia *et al.* [23], indicando una posible transformación de limoneno a aromáticos.

Tabla 6. Comparación de la concentración de compuestos aromáticos y limoneno encontrados por otros autores.

Autor	Condiciones de operación	Concentración Aromáticos (%p/p)	Concentración D-L Limoneno (% p/p)
Olazar <i>et al</i> [22]	500 °C	20,17 %	36,2 %
Arabiourrutia <i>et al.</i> [23]	500 °C	7,77 %	22,89 %
Qu <i>et al.</i> [24]	430 °C y 30 ml/min de N ₂	27,43 %	7,54 %
Este estudio	466 °C y 155 Nml/min de N ₂ (2,80 minutos)	40,92%	19,26%

3.4. CUANTIFICACIÓN DE LOS COMPUESTOS TIPO BTX A TEMPERATURA DE REACCIÓN DE 466 °C Y 600°C

Debido a altas demandas de los compuestos tipo BTX en la industria petroquímica, los compuestos más importantes de estudio son tolueno, xilenos, etilbenceno y benceno ya que son utilizados ampliamente como disolventes e ingredientes para productos químicos.

La concentración de cada uno de estos compuestos se encuentra detallada en las Figuras 7 y 8 y la cuantificación total para cada una de las condiciones evaluadas se registró en la Tabla 5. En la Figura 7 se observa que a tiempos de residencia bajos y temperatura de 466 °C, la concentración de estos compuestos aumenta.

La tendencia que se observa en la Figura 8 es muy parecida a la que se observa a condición de 466 °C, en la cual a bajos tiempos de residencia se percibe una producción significativa de compuestos BTX en el aceite.

Figura 7. Concentración de compuestos BTX a condición de 466 °C.

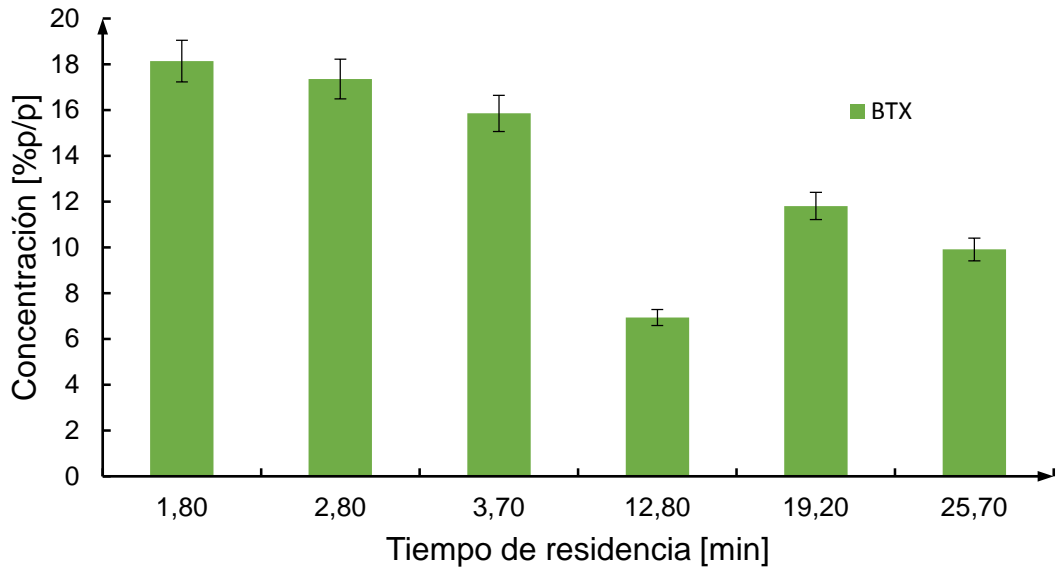
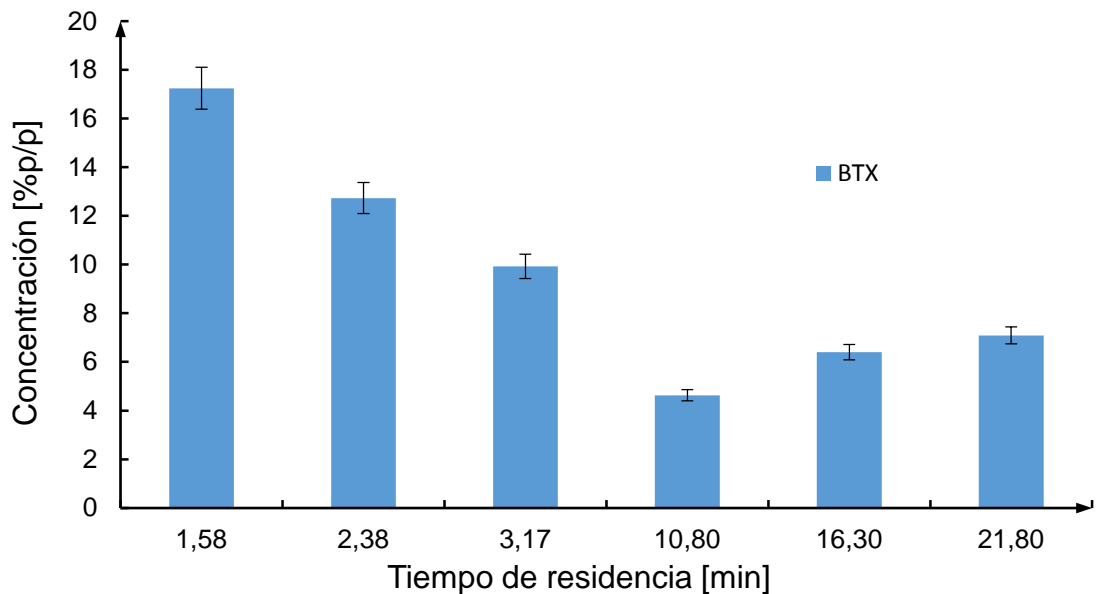


Figura 8. Concentración de compuestos BTX a condición de 600 °C.



Las concentraciones en general a 466 °C son mayores que las que se observan a 600 °C lo cual indica que se obtienen estos compuestos tipo BTX a menores temperaturas, acorde con lo también observado por Juma *et al.* y

Sánchez & Villamizar [9], [25]. Por tal motivo se decidió analizar la formación de limoneno y BTX sólo a condiciones de temperatura 466°C.

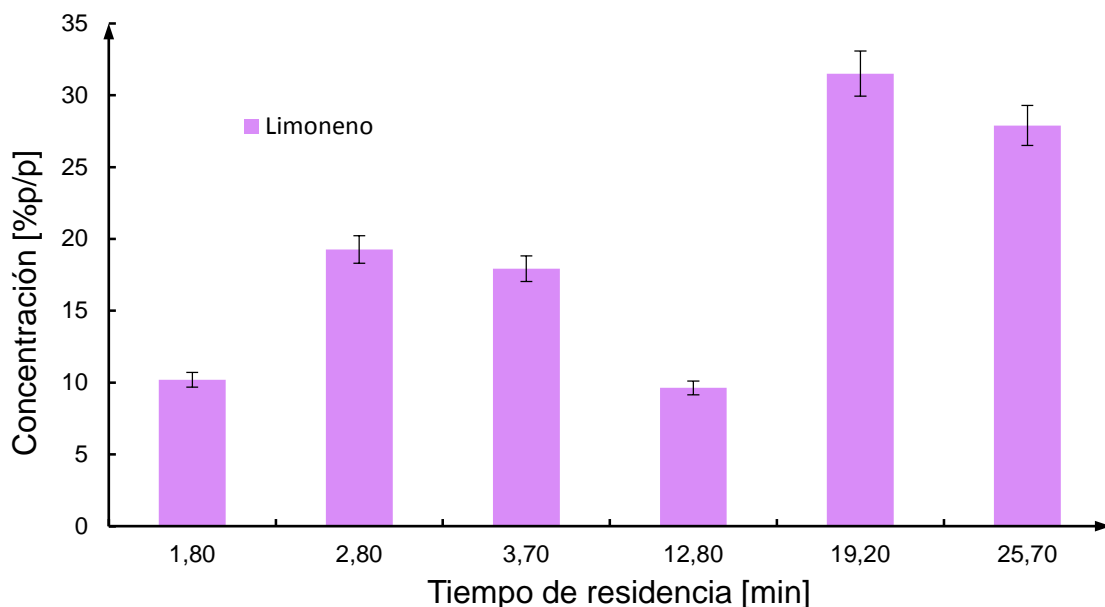
Además y según lo reportado por Laresgoti *et al.* [8] las concentraciones de hidrocarburos aromáticos volátiles aumentan con el aumento temperatura de pirólisis, sin embargo a partir de temperatura de pirólisis de 500 ° C, ocurre una caída en la concentración. Así mismo, el aumento de la temperatura de pirólisis causa una disminución en la concentración de limoneno y un aumento en la concentración de benceno, xileno y estireno, tal como relata Williams [14].

Al revisar los resultados obtenidos en la cuantificación de compuestos de Cunliffe & Williams [26] comparamos concentraciones de los aromáticos tipo BTX. Ellos realizaron el proceso de pirólisis en un reactor discontinuo de lecho fijo con corriente de gas de nitrógeno y obtuvieron resultados a 475°C de concentración de benceno de 55 ppm, tolueno de 3200 ppm, etilbenceno de 235 ppm y de xilenos (o-m-p) de 6875 ppm. A su vez reportan una concentración de 30330 ppm de limoneno como compuesto más abundante. Así mismo, autores como Pakdel *et al.* [27] quienes usaron una unidad de pirólisis al vacío y se encontraron a concentración de benceno 0,68% p/p, tolueno 1,86 %p/p, xilenos 1,6 %p/p, y una concentración de 4,00 %p/p de limoneno.

3.5. CUANTIFICACIÓN DEL LIMONENO EN LOS ACEITES PIROLÍTICOS OBTENIDOS

Ya que a 466 °C es la temperatura con la mejor conversión de aromáticos, sólo se evaluó la concentración del limoneno a esta condición teniendo como variable independiente el tiempo de residencia.

Figura 9. Concentraciones de limoneno a bajos y altos tiempos de residencia de gases a 466 °C.



Según la Figura 9, a altos tiempos de residencia se obtienen concentraciones mayores de limoneno ya este proviene del poliisopreno mayoritariamente, el cual se arregla y se cierra en anillo para luego si cortarse es por esto que tiempos de residencia prolongados son adecuados para que estas reacciones sucedan.

De igual forma, de acuerdo a la descomposición del NR, se puede explicar la formación de dipenteno (limoneno) como producto principal resultado de una primera etapa de ciclización y reticulación de la cadena polimérica principal que lo compone y una etapa final de depolimerización a compuestos cíclicos [21], lo que justifica la preferencia a tiempos de residencia extensos para su formación.

3.6. CUANTIFICACIÓN DE CADA UNO DE LOS COMPUESTOS BTX EN LOS ACEITES PIROLÍTICOS OBTENIDOS A CONDICIONES DE TEMPERATURA DE 466°C

Se hizo una evaluación individual para cada uno de los componentes BTX (benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos) con el fin de determinar las mejores condiciones de temperatura y tiempo de residencia para la formación de estos compuestos y conocer más a fondo la reacción de pirólisis que ocurre.

La temperatura y tiempo de residencia son parámetros determinantes en las reacciones de craqueo. En el rango de las condiciones estudiadas, otras variables como el tamaño y tipo de reactor también influyen en el rendimiento de compuestos tipo BTX [28].

Así pues, en la Figuras 10 y 11 se observa que la concentración de tolueno y etilbenceno, respectivamente, aumenta con la disminución del tiempo de residencia; esto se debe a que compuestos como el tolueno y etilbenceno se forman con facilidad a partir de los aromáticos parcialmente saturados como el limoneno. Los compuestos BTX como el etilbenceno y tolueno se forman en una etapa final de despolimerización del NR y SBR a compuestos cíclicos a tiempos bajos de residencia de acuerdo con Cely *et al.* [21].

A diferencia del tolueno y etilbenceno, las concentraciones de los xilenos son mayores a tiempos de residencia altos, como se observa en la Figura 12. Los xilenos se forman en una etapa de despolimerización también, pero se requieren mayores tiempos de residencia para la formación de éstos, debido a la complejidad en la distribución de los enlaces que conforman el orto-xileno, para-xileno y meta-xileno.

Figura 10. Concentraciones de tolueno a 466°C a bajos y altos tiempos de residencia.

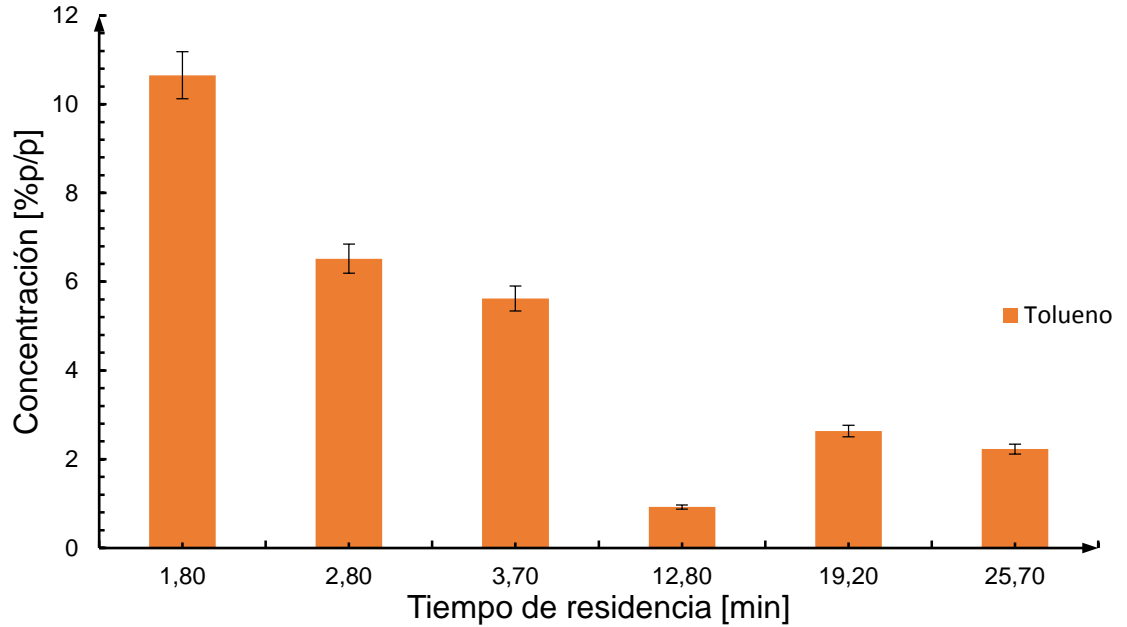


Figura 11. Concentraciones de etilbenceno a 466 °C a bajos y altos tiempos de residencia de gases.

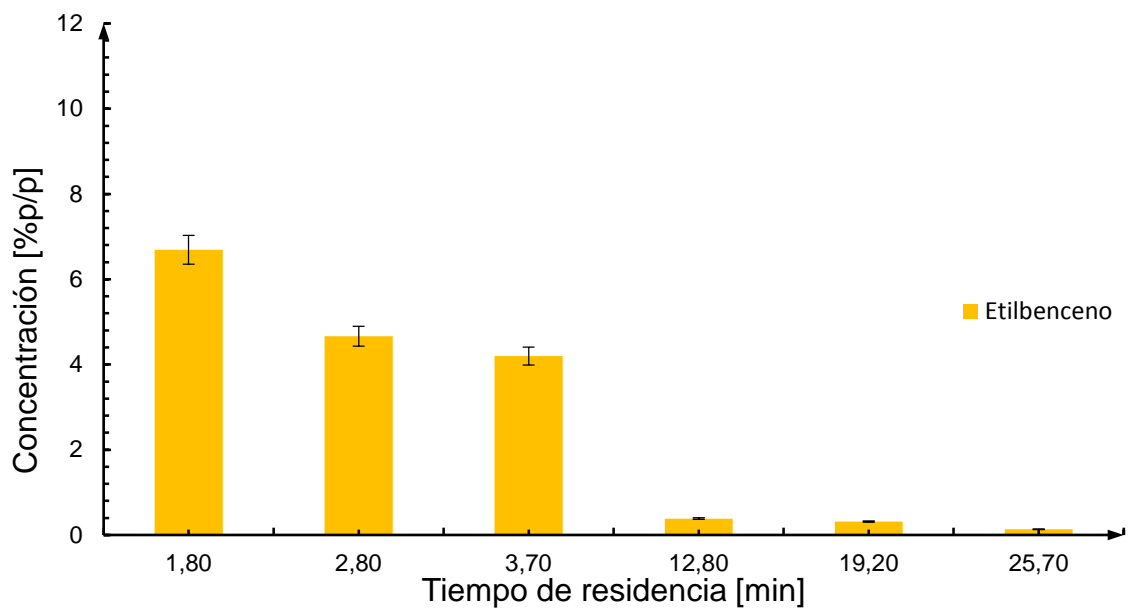


Figura 12. Concentraciones de xilenos a 466 °C a bajos y altos tiempos de residencia de gases.

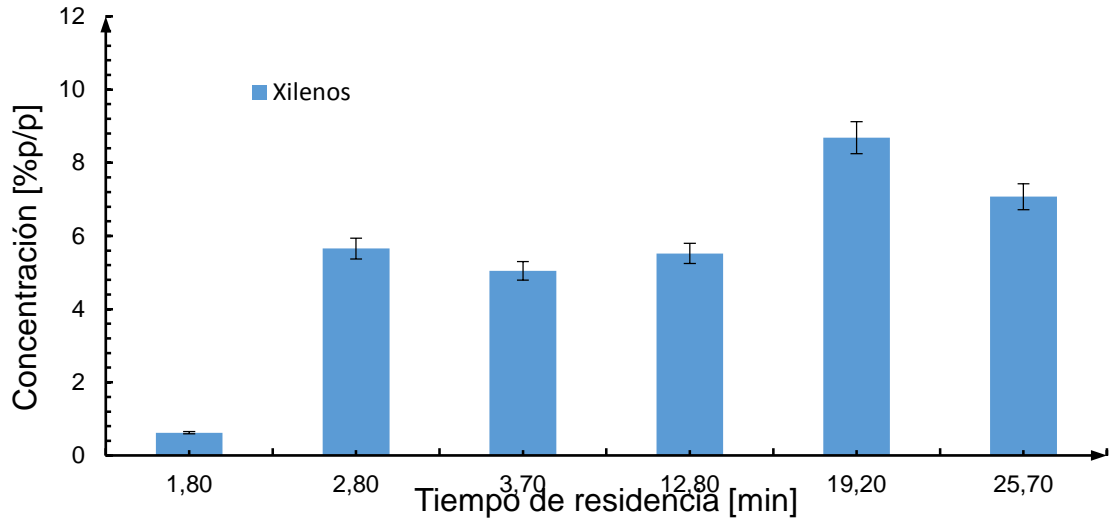
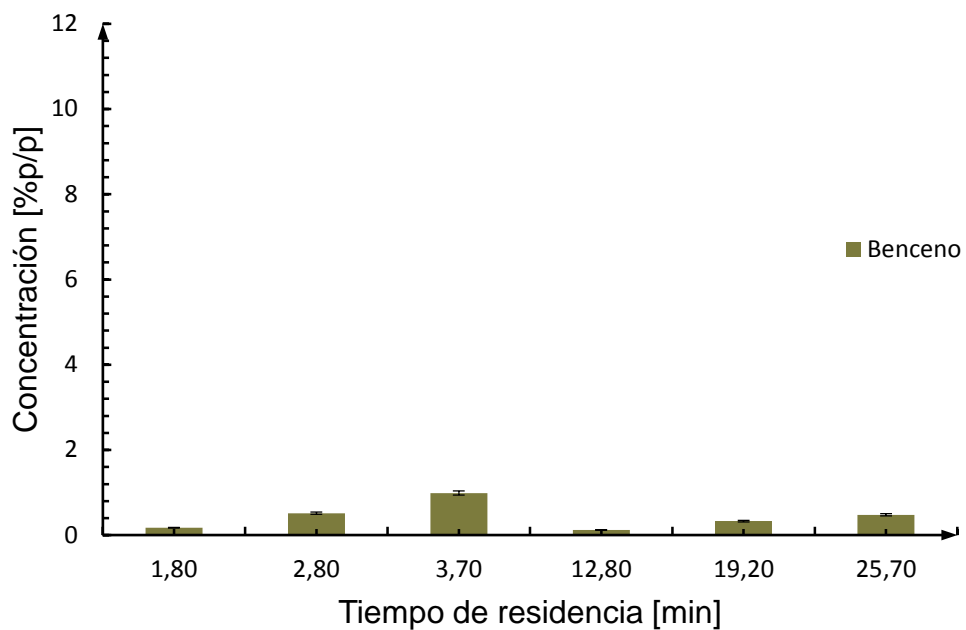


Figura 13. Concentraciones de benceno a 466 °C a bajos y altos tiempos de residencia de gases.



En la Figura 13, las concentraciones de benceno son tabuladas pero no muestra mucha relevancia en comparación a las concentraciones de los otros compuestos BTX debido a que sus concentraciones fueron muy bajas y no tienen ninguna tendencia en función del tiempo de residencia. El benceno es el compuesto minoritario en cuestión debido a que para su formación se debe pasar por la degradación térmica de otros compuestos anteriormente formados con fuertes estructuras moleculares que impiden la separación de sus moléculas. Como se observó en el inciso anterior, las altas temperatura y el tiempo de residencia cumplen un papel fundamental a la hora de maximizar el rendimiento de aceite pirolítico, así como también la concentración de aromáticos aumenta con la disminución en el tiempo de residencia y la disminución de la temperatura. Por tanto, al evaluar y tener en cuenta ambas condiciones de interés es posible determinar que al involucrar el ahorro energético es posible obtener un importante rendimiento de aceite a temperaturas menores (466°C) y a su vez una concentración considerable de compuestos aromáticos.

En la Tabla 7 se comparan los rendimientos BTX obtenidos en este estudio con los reportados por otros autores.

Tabla 7. Comparación de rendimientos de BTX.

Autor	Condiciones de operación	Concentración de BTX [%p/p]
Bajus <i>et al.</i> [29]	450 °C y 50 ml/min de N ₂	7,5%
	570 °C y 50 ml/min de N ₂	8%
Li <i>et al.</i> [30]	600 °C	11%
Olazar <i>et al.</i> [22]	500 °C	2,74%
Este estudio	466 °C y 155 Nml/min de N ₂ (2,8 minutos)	17,43%

Se puede observar que el rendimiento de BTX fue mucho más alto en el presente estudio, concluyendo efectivamente que la interacción de las variables temperatura/tiempo de residencia permiten una maximización de la concentración de BTX, los cuales son obtenidos en mayor concentración a tiempos de residencia bajos.

4. CONCLUSIONES

En la pirólisis de caucho de llanta, el tiempo de residencia si es un variable influyente en el rendimiento de aceite y formación de compuestos aromáticos de interés debido a que a bajos tiempos de residencia se destaca el porcentaje máximo de producción.

Con base en los resultados obtenidos se observa que a pesar de que el rendimiento de aceite es mejor a condiciones de temperatura de 600°C, a bajos tiempos de residencia es posible obtener rendimientos similares a temperatura más baja (466 °C), lo cual implica menores costos de operación, ya que una menor temperatura implica un ahorro energético.

Entre los compuestos BTX producidos a bajos tiempo de residencia, el etilbenceno y el tolueno son los predominantes. De igual forma se obtiene un porcentaje de concentración significativo para estos compuestos de interés.

5. RECOMENDACIONES

Con el fin de facilitar el manejo del equipo y obtener mayor exactitud en el registro de los datos, sería ideal contar con un sistema de control del flujo del gas inerte (nitrógeno N_2) que permita establecer un valor fijo en el caudal de entrada al sistema.

Evaluar el tiempo de residencia a temperaturas superiores a 600 °C para determinar si a mayores temperaturas, el tiempo de residencia se vuelve un factor insignificante.

Considerar la posibilidad de un sistema de separación del aceite pirolítico para obtener los compuestos BTX y limoneno como productos principales de la pirolisis térmica.

REFERENCIAS

- [1] J. C. MEJIA BAYONA, “Análisis De Sensibilidad De Un Proyecto De Reciclaje De Llantas,” p. 9, 2013.
- [2] V. Y D. T. MINISTERIO DE AMBIENTE, “Resolución 1457 29 Julio 2010, Por la cual se establecen los Sistemas de Recolección Selectiva y Gestion Ambiental de Llantas Usadas y se adoptan otras disposiciones.” p. 9, 2010.
- [3] R. C. MIRANDA, C. C. SEGOVIA, AND C. A. SOSA, “Piröllisis de llantas usadas: Estudio cinético,” *Inf. Tecnol.*, vol. 32, no. IX, pp. 8–16, 2006.
- [4] EUROPEAN TYRE AND RUBBER MANUFACTURERS' ASSOCIATION (ETRma), reporte: “End of life tyres: a valuable resource with growing potential,” p. 1-22, 2011.
- [5] J. CHEN, H. ZHENG, X. MA, S. ZHANG, X. LI, AND Q. MIAO, “Improvement methods of BTX yield during coal pyrolysis,” *Clean Coal Technol.*, vol. 20, no. 2, pp. 90–93, 2014.
- [6] J. M. LÓPEZ, “La industria petroquímica de los aromáticos en el siglo XXI,” *CEPSA*, pp. 99–102, 1999.
- [7] A. MARTINEZ-TOLEDO AND M. D. C. CUEVAS-DÍAZ, “Producción de BTX en México: Usos, toxicología y análisis,” *Tlatemoani; Rev. Académica Investig.*, no. 5, pp. 1–12, 2011.



- [8] M. F. LARESGOITI, B. M. CABALLERO, I. DE MARCO, A. TORRES, M. A. CABRERO, AND M. J. CHOMÓN, “Characterization of the liquid products obtained in tyre pyrolysis,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 71, no. 2, pp. 917–934, 2004.
- [9] Y. M. SÁNCHEZ AND D. F. VILLAMIZAR, Tesis de pregrado en ingeniería química: “Estudio experimental de la pirólisis intermedia de caucho de llanta usada para producción de combustibles líquidos,” Escuela de ingeniería química, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga. 2014.
- [10] D. FERREIRA AND C. PALENCIA, Tesis de pregrado en ingeniería química: “Utilización de catalizadores heteropoliácidos para el mejoramiento de la producción de aromáticos a partir de pirólisis de llanta usada,” Escuela de ingeniería química, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga. 2015.
- [11] R. ACOSTA, S. MONCADA, P. GAUTHIER-MARADEI, AND D. NABARLATZ, “Estudio preliminar de la producción de aceite y carbón mediante pirólisis intermedia de caucho de llantas usadas,” vol. 24, no. 1, pp. 139–145, 2013.
- [12] J. T. SCANLON AND D. E. WILLIS, “Calculation of flame ionization detector relative response factors using the effective carbon number concept,” *J. Chromatogr. Sci.*, vol. 23, pp. 333–340, 1985.
- [13] X. ZHANG, T. WANG, L. MA, AND J. CHANG, “Vacuum pyrolysis of waste tires with basic additives,” *Waste Manag.*, vol. 28, no. 11, pp. 2301–2310, 2008.
- [14] P. T. WILLIAMS, S. BELSER, AND D. T. TAYLOR, “The pyrolysis of scrap automotive tyres: The influence of temperature and heating rate on



product compositionTitle,” *Fuel*, vol. 69, no. 12, pp. 1474–1482, 1990.

- [15] A. GULZAD, Reporte dentro del marco del proyecto: “Recycling and pyrolysis of scrap tire,” Universidad eslovaca de tecnología, Facultad de química y tecnología de alimentos, Bratislava. 2011.
- [16] N. NKOSI AND E. MUZENDA, “A review and discussion of waste tyre pyrolysis and derived products,” *Proc. World Congr. En Eng. 2014*, vol. II, 2014.
- [17] J. D. Martínez, N. Puy, R. Murillo, T. García, M. V. Navarro, and A. M. Mastral, “Waste tyre pyrolysis - A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 23, pp. 179–213, 2013.
- [18] D. Y. C. LEUNG, X. L. YIN, Z. L. ZHAO, B. Y. XU, AND Y. CHEN, “Pyrolysis of tire powder: Influence of operation variables on the composition and yields of gaseous product,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 79, no. 2, pp. 141–155, 2002.
- [19] E. AYLÓN, A. FERNÁNDEZ-COLINO, R. MURILLO, M. V. NAVARRO, T. GARCÍA, AND A. M. MASTRAL, “Valorisation of waste tyre by pyrolysis in a moving bed reactor,” *Waste Manag.*, vol. 30, no. 7, pp. 1220–1224, 2010.
- [20] D. PRADHAN AND R. K. SINGH, “Thermal pyrolysis of bicycle waste tyre using batch reactor,” *Int. J. Chem. Eng. Appl.*, vol. 2, no. 5, pp. 332–336, 2011.
- [21] Y. V. CELY, Tesis de maestría en ingeniería química: “Modelo



matemático de la pirólisis intermedia de caucho de llantas en un reactor a lecho fijo”. Escuela de ingeniería química, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga. 2015.

- [22] M. OLAZAR, R. AGUADO, M. ARABIOURRUTIA, G. LOPEZ, A. BARONA, AND J. BILBAO, “Catalyst effect on the composition of tire pyrolysis products,” *Energy and Fuels*, vol. 22, no. 5, pp. 2909–2916, 2008.
- [23] M. ARABIOURRUTIA, G. LOPEZ, G. ELORDI, M. OLAZAR, R. AGUADO, AND J. BILBAO, “Product distribution obtained in the pyrolysis of tyres in a conical spouted bed reactor,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 62, no. 18–20, pp. 5271–5275, 2007.
- [24] W. QU *et al.*, “Pyrolysis of waste tire on ZSM-5 zeolite with enhanced catalytic activities,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 91, no. 10, pp. 2389–2395, 2006.
- [25] M. JUMA, Z. KOREŇOVÁ, J. MARKOŠ, J. ANNUS, AND Ľ. JELEMENSKÝ, “Pyrolysis and Combustion of Scrap Tire,” *Pet. Coal*, vol. 48, no. 1, pp. 15–26, 2006.
- [26] A. M. CUNLIFFE AND P. T. WILLIAMS, “Composition of oils derived from the batch pyrolysis of tyres,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, ol. 2, no. 44, pp. 131–152, 1998.
- [27] B. BENALLAL, C. ROY, H. PAKDEL, S. CHABOT, AND M. A. POIRIER, “Characterization of pyrolytic light naphtha from vacuum pyrolysis of used tyres. Comparison with petroleum naphtha,” *Fuel*, vol. 74, no. 11, pp. 1589–1594, 1995.



- [28] R. BERNHARDT, W. LADNER, J. O. NEWMAN, AND P. SAGE, "The Thermal Cracking of Coal-Derived Materials," *Natl. Coal Board*, pp. 188–198, 1980.
- [29] M. BAJUS AND N. OLAHOVÁ, "Thermal conversion of scrap tyres," *Pet. Coal*, vol. 53, no. 2, pp. 98–105, 2011.
- [30] S.-Q. LI, Q. YAO, Y. CHI, J. YAN, AND K. CEN, "Pilot-scale pyrolysis of scrap tires in a continuous rotary kiln reactor," *Ind. Eng. Chem. Res.*, no. 43, pp. 5133–5145, 2004.

BIBLIOGRAFÍA

ACOSTA, R. *et al.*, 2013. Estudio preliminar de la producción de aceite y carbón mediante pirólisis intermedia de caucho de llantas usadas. , 24(1), pp.139–145.

ARABIOURRUTIA, M. *et al.*, 2007. Product distribution obtained in the pyrolysis of tyres in a conical spouted bed reactor. *Chemical Engineering Science*, 62(18–20), pp.5271–5275.

AYLÓN, E. *et al.*, 2010. Valorisation of waste tyre by pyrolysis in a moving bed reactor. *Waste Management*, 30(7), pp.1220–1224. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2009.10.001>.

BAJUS, M. & OLAHOVÁ, N., 2011. Thermal conversion of scrap tyres. *Petroleum and Coal*, 53(2), pp.98–105.

BENALLAL, B. *et al.*, 1995. Characterization of pyrolytic light naphtha from vacuum pyrolysis of used tyres. Comparison with petroleum naphtha. *Fuel*, 74(11), pp.1589–1594.

BERNHARDT, R. *et al.*, 1980. The Thermal Cracking of Coal-Derived Materials. *National Coal Board*, pp.188–198. Available at: http://web.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint_archive/Files/25_1_HOUSTON_03-80_0188.pdf.

CELY, Y.V., 2015. *Modelo matemático de la pirólisis intermedia de caucho de llantas en un reactor a lecho fijo*.

CHEN, J. *et al.*, 2014. Improvement methods of BTX yield during coal pyrolysis. *Clean Coal Technology*, 20(2), pp.90–93.

CUNLIFFE, A.M. & WILLIAMS, P.T., 1998. Composition of oils derived from the batch pyrolysis of tyres. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2(44), pp.131–152.

ETRMA, 2011. End of life tyres: a valuable resource with growing potential. *End of life tyres - a valuable resource with growing potential*. Available at: http://www.wastexchange.co.uk/documenti/tyres/ETRMA_ELTS_report_2006.pdf

f.

FERREIRA, D. & PALENCIA, C., 2015. *Utilización de catalizadores heteropoliácidos para el mejoramiento de la producción de aromáticos a partir de pirólisis de llanta usada.*

GULZAD, A., 2011. *Recycling and pyrolysis of scrap tire*, Bratislava.

JUMA, M. *et al.*, 2006. Pyrolysis and Combustion of Scrap Tire. *Petroleum & Coal*, 48(1), pp.15–26.

LARESGOITI, M.F. *et al.*, 2004. Characterization of the liquid products obtained in tyre pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 71(2), pp.917–934.

LEUNG, D.Y.C. *et al.*, 2002. Pyrolysis of tire powder: Influence of operation variables on the composition and yields of gaseous product. *Fuel Processing Technology*, 79(2), pp.141–155.

LI, S.-Q. *et al.*, 2004. Pilot-scale pyrolysis of scrap tires in a continuous rotary kiln reactor. *Industry engineering chemistry research*, (43), pp.5133–5145.

LÓPEZ, J.M., 1999. La industria petroquímica de los aromáticos en el siglo XXI. *Ingeniería Química*, pp.99–102.

MARTINEZ-TOLEDO, A. & CUEVAS-DÍAZ, M.D.C., 2011. Producción de BTX en México: Usos, toxicología y análisis. *Tlatemoani; Revista Académica de Investigación*, (5), pp.1–12.

MARTÍNEZ, J.D. *et al.*, 2013. Waste tyre pyrolysis - A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 23, pp.179–213.

MEJIA BAYONA, J.C., 2013. Análisis De Sensibilidad De Un Proyecto De Reciclaje De Llantas. , p.9. Available at: [http://repository.unimilitar.edu.co/bitstream/10654/11952/1/ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD DE UN PROYECTO DE RECICLAJE DE LLANTAS.pdf](http://repository.unimilitar.edu.co/bitstream/10654/11952/1/ANÁLISIS_DE_SENSIBILIDAD_DE_UN_PROYECTO_DE_RECICLAJE_DE_LLANTAS.pdf).

MINISTERIO DE AMBIENTE, V. Y D.T., 2010. Resolución 1457 29 Julio 2010, Por la cual se establecen los Sistemas de Recolección Selectiva y Gestión Ambiental de Llantas Usadas y se adoptan otras disposiciones. , p.9. Available at: <https://www.minambiente.gov.co/index.php/component/content/article/248-plantilla-asuntos-ambientales-y-sectorial-y-urbana-sin-galeria-14#resoluci?n>.

MIRANDA, R.C., SEGOVIA, C.C. & SOSA, C.A., 2006. Pirólisis de llantas usadas: Estudio cinético. *Informacion Tecnologica*, 32(IX), pp.8–16.

NKOSI, N. & MUZENDA, E., 2014. A review and discussion of waste tyre pyrolysis and derived products. *Proceedings of the World Congress En Engineering 2014*, II.

OLAZAR, M. *et al.*, 2008. Catalyst effect on the composition of tire pyrolysis products. *Energy and Fuels*, 22(5), pp.2909–2916.

PRADHAN, D. & SINGH, R.K., 2011. Thermal pyrolysis of bicycle waste tyre using batch reactor. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 2(5), pp.332–336. Available at: <http://www.ijcea.org/show-33-393-1.html>.

QU, W. *et al.*, 2006. Pyrolysis of waste tire on ZSM-5 zeolite with enhanced catalytic activities. *Polymer Degradation and Stability*, 91(10), pp.2389–2395.

SÁNCHEZ, Y.M. & VILLAMIZAR, D.F., 2014. *Estudio experimental de la pirólisis intermedia de caucho de llanta usada para producción de combustibles líquidos*. Universidad Industrial de Santander.

SCANLON, J.T. & WILLIS, D.E., 1985. Calculation of flame ionization detector relative response factors using the effective carbon number concept. *Journal of chromatographic science*, 23, pp.333–340.

WILLIAMS, P.T., BELSER, S. & TAYLOR, D.T., 1990. The pyrolysis of scrap automotive tyres: The influence of temperature and heating rate on product compositionTitle. *Fuel*, 69(12), pp.1474–1482.

ZHANG, X. *et al.*, 2008. Vacuum pyrolysis of waste tires with basic additives. *Waste Management*, 28(11), pp.2301–2310.



ANEXOS

|

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

I. PROTOCOLO DE CARGA DEL REACTOR

Para iniciar la reacción se debe empezar cargando el reactor, para esto se deben seguir los pasos citados a continuación:

- a) Definir el tamaño de partícula de caucho de llanta a utilizar en la experimentación.
- b) Calcular la densidad aparente de las partículas a cargar; es necesario pesar previamente una muestra de caucho de llanta que se va a introducir en una probeta graduada con un volumen de líquido definido.
- c) Definir la cantidad de peso de materia prima que corresponde al lecho fijo de 11 cm de altura. Para esto se usa la siguiente fórmula:

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

Donde $\rho_{aparente}$ es la densidad aparente de partícula el cual corresponde a 0.3477 g/cm³, A_T corresponde al área transversal de la torre que es 2.545 cm² y h es la altura del lecho fijo que son 11 cm.

- d) Medir y pesar la lana de vidrio que se pondrá como soporte en la parte superior de la torre.

La lana de vidrio superior corresponde aproximadamente a 2 cm y con un peso que varía de 0,8 a 1,3 g. La alúmina del soporte inferior corresponde a 11 cm de altura. El propósito del soporte inferior y sostener el lecho fijo de materia prima a esa altura que es donde se encuentra la parte superior de la chaqueta de calentamiento la cual para que este proyecto de investigación son dos temperaturas diferentes, 466 y 600 °C. El soporte superior se utiliza para mantener el lecho fijo para que así no se salga por la parte superior de la torre.

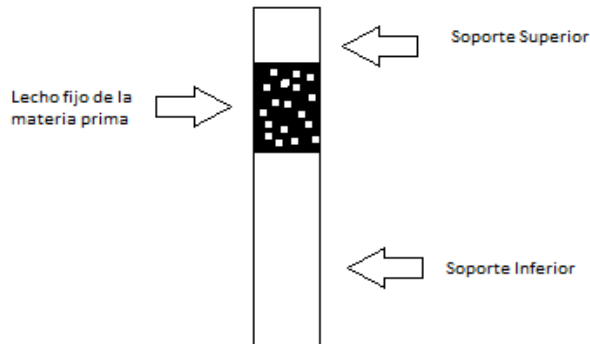


Figura 1-Anexo A. Reactor pirolítico con lecho fijo.

- e) Cargar el soporte inferior de alúmina. Con una pequeña barra metálica se ayuda para la medición de la altura adecuada de éste. Es necesario previamente calentar esta alúmina a 500 °C para extraer toda la humedad de estas esferas y conservarlas en un desecador para evitar la humedad afecte los pesos finales. Se sella la parte inferior de la torre herméticamente usando unas abrazaderas entre la cual se debe poner un empaque de teflón para asegurar que no se presente pérdida de gas en la prueba.
- f) Introducir una lana sobre la alúmina de 0,21 g aproximadamente para evitar la mezcla del lecho fijo y la alúmina.
- g) Pesar la materia prima (aproximadamente 9,734 g) se introduce por la parte superior de la torre con la ayuda de un embudo para asegurar que el peso de la materia prima dentro de la torre sea el mismo pesado previamente. Golpear suavemente la torre para evitar los espacios intersticiales amplios que se forman entre las partículas del lecho fijo.
- h) Introducir la lana de vidrio superior y cerrar la parte superior de la torre como se hizo en la parte inferior.

NOTA: Es importante tanto para la parte inferior y superior de la torre apretar bien las abrazaderas ya que en la fase de la reacción se llegan a tan altas temperaturas lo cual podría ocasionar que estas se aflojen lo suficiente como para que existan pérdida por fugas.



- i) Ubicar la torre en el soporte en donde se encuentra la chaqueta de calentamiento y cuidadosamente ajustar las mangueras de entrada y salida de la torre para que así esté cierre sin ningún problema con la torre adentro.
- j) Pesar los platos que para tener los pesos iniciales de estás. Es importante asegurarse que estas trampas estén totalmente secas (sin residuos de agua) para evitar problemas en los cierres de balances.

II. PROTOCOLO DE PRUEBA DE FUGAS

Luego de pesar adecuadamente las trampas y los elementos que conforman el lecho fijo es necesario realizar prueba de fugas, con el fin de evitar inconvenientes de pérdidas de gases durante la reacción.

- a) Ajustar las seis (6) tuercas que se soltaron inicialmente para el desmontaje.
- b) Abrir la válvula del tanque de nitrógeno hasta que el sistema llegue a 2 bares de presión relativa. Asegurando de que todas las válvulas estén abiertas a excepción de la válvula de salida V-1 y V-2 para que flujo de nitrógeno llegue a todo el montaje.
- c) Cerrar la válvula de entrada V-6 con lo cual se procede a inspeccionar minuciosamente los posibles puntos de fuga. Para lo cual se vierte una solución de jabón diluido en agua en tuberías, uniones y en las trampas para buscar formación de burbujas indicando la presencia de algún escape de nitrógeno a través de estas.
- d) Tomar nota de la presión actual del sistema del flujómetro digital y se deja 40 horas en estas condiciones. Si luego de este tiempo, la presión disminuye menos del 10% de la que se anotó inicialmente, se dice que el sistema está a una presión constante.



III. PROTOCOLO DE REACCIÓN

Después de proceder con el protocolo de prueba de fugas (asumiendo que no hay pérdidas mayores al 10% de presión en el sistema) se puede comenzar con la reacción.

- a) Despresurizar el sistema abriendo la válvula de salida V-1 hasta que alcance aproximadamente 1 bar de presión. Abrir la bala de nitrógeno previamente ajustada a 1 bar para así ajustar el flujo de salida deseado.
- b) Colocar el hielo seco en la trampa 1 y el hielo común en la trampa 2; dejar que el sistema se estabilice (temperatura y presión) para así cuadrar el flujo de nitrógeno de entrada deseado.
- c) Ubicar las cuatro (4) termocuplas AR, AT, BT Y BT en la resistencia y en la torre respectivamente; donde A corresponde a la parte inferior de la torre, B la parte superior de la torre, T la torre y R la resistencia. NOTA: asegurarse que las termocuplas estén bien ubicadas para asegurar que las temperaturas leídas sean las reales y así tener un control de calentamiento del reactor óptimo.
- d) Cerrar la resistencia de calentamiento con la tuerca para asegurar la transferencia por conducción entre esta y la torre. Proceder a conectar y encender el sistema de control de las temperaturas del reactor.
- e) Proceder a empezar la reacción; consta de encender la resistencia de calentamiento y conectar el cordón de calentamiento. Se usa una bitácora previamente modificada para la toma de datos que perturban el sistema durante la reacción.
- f) Tomar los datos iniciales de:
 - La temperatura superior e inferior del reactor y temperatura superior e inferior de la resistencia de calentamiento las cuales son las cuatro temperaturas que muestra el controlador de la resistencia
 - El flujo de salida y entrada del sistema



- La temperatura de las trampas y la presión en la que ocurre la reacción.

Repetir esta toma de datos cada dos (2) minutos durante dos (2) horas para determinar los cierres de balances de cada prueba a sus condiciones de reacción estipuladas.

NOTA: Es necesario que durante la reacción se esté ajustado la válvula de precisión V-3 que se encuentra a la salida del sistema asegurándose que el flujo de entrada de nitrógeno permanezca constante.

IV. PROTOCOLO DE DESCARGA DEL REACTOR Y TRAMPAS

Después de terminar la reacción es necesario realizar una serie de pasos para desmontar el reactor y realizar los pesos respectivos de las trampas para obtener los rendimientos de aceite y char para cada prueba.

- a) Apagar y desconectar el controlador de la resistencia para que el reactor deje de calentar.
- b) Desconectar el cordón de calentamiento al cabo de 30 minutos cuando ya la temperatura del reactor este en 120 °C aproximadamente.
- c) Abrir la chaqueta de calentamiento y ubicar el ventilador justo en frente del reactor para un enfriamiento más rápido y uniforme.
- d) Sacar las bolsas de hielo seco y hielo común de las trampas 1 y 2.
- e) Cerrar la bala de nitrógeno al cabo de otros 30 minutos para que así deje de circular gases en el sistema.
- f) Desatornillar las tuercas superior e inferior del reactor cuando éste se encuentre a temperatura ambiente.
- g) Abrir la parte superior del reactor para así sacar la lana superior y realizar el peso de este.
- h) Extraer cuidadosamente el char pegándole pausadamente por los lados al reactor. Realizar el peso del char. No pegar tan fuerte para que así la alúmina no salga por la parte superior también.



- i) Abrir la parte inferior del reactor lentamente sin dejar perder ninguna esfera de la alúmina ubicada dentro de este. Realizar el peso de la alúmina rápidamente ya que esta absorbe humedad y podría modificar los cierres de balances.
- j) Pesar la lana de vidrio que estaba ubicada como soporte sobre la alúmina.
- k) Desatornillar las cuatro tuercas de las trampas asegurándose que cada una de estas tengan los tapones correspondientes para que no se escapen volátiles.
- l) Llevar las dos trampas a la cámara de extracción y llenarlas con agua caliente a 80 °C aproximadamente durante un periodo de 40 minutos.
- m) Extraer el agua de las trampas y dejar enfriar durante unos minutos.
- n) Agitar por unos minutos las trampas para asegurarse de que todo el aceite que se encontraba en el serpentín se deposite en los platos del fondo.
- o) Abrir cuidadosamente las abrazaderas de las trampas para realizar el peso de los platos. Es necesario secar los alrededores de las abrazaderas por posible agua depositada para que no altere los pesos de aceite obtenido.
- p) Recuperar la muestra de aceite obtenida en Marcar correctamente cada frasco con la información necesaria para la identificación del mismo.
- q) Lavar los platos y el serpentín de las trampas con hexano para asegurarse que no haya queda aceite retenido en el sistema.

NOTA: los pesos de cada uno de estos datos (char, alúmina, lana de vidrio, platos de las trampas) son anotados en un cuaderno donde se tiene la información de cada una de las pruebas realizadas con este reactor.

ANEXO B. FORMATO DE BITÁCORA EXPERIMENTAL PARA LA TOMA DE DATOS.

Tabla 1- Anexo B. Modelo de la bitácora experimental para el registro de los datos obtenidos durante la práctica.

BITÁCORA EXPERIMENTAL								
FECHA:		HORA DE INICIO		HORA FINAL		DURACIÓN		
NOMBRE DE LA PRUEBA		PRUEBA #						
Peso Inicial Llanta		Peso Inicial Trampa 1		TOTAL MASA FINAL				
Peso inicial lana sup		Peso Inicial Trampa 2		CIERRE BALANCE				
Peso inicial alúmina								
PRESIÓN [psi]		TIEMPO DE RESIDENCIA [min]		FLUJO DE N2 (Nm ³ /m)		TEMPERATURA [°C]		
CONDICIONES DE OPERACIÓN								
TIEMPO DE CALENTAMIENTO	TEMPERATURA REACTOR SUPERIOR	TEMPERATURA REACTOR INFERIOR	TEMPERATURA RESISTENCIA SUPERIOR	TEMPERATURA RESISTENCIA INFERIOR	FLUJO TOTAL EN SALIDA DE GASES	FLUJO DE GASES	TEMPERATURA TRAMPAS	PRESIÓN

TEMPERATURA FINAL REACTOR			
TIEMPO	RAMPA DE CALENTAMIENTO		
Peso Char			
Peso Char retenido en lana			RENDIMIENTO CHAR
Peso total char			
	PESO FINAL TRAMPA 1		PESO FINAL TRAMPA 2
Peso final alúmina	Peso final lana superior		Aceite Trampa 1
Peso aceite retenido en lana superior	PESO TOTAL ACEITE	RENDIMIENTO ACEITE	Aceite Trampa 2
Volumen de gases generados (ml)	Peso molecular según Kyary	Peso gas generado	Rendimiento Gas

ANEXO C. RESULTADOS DE LAS PRUEBAS EXPERIMENTALES.
Tabla 1 – Anexo C. Resumen de las condiciones y los resultados de las pruebas experimentales.

PRUEBA	CONDICIONES DE OPERACIÓN			PESO			RENDIMIENTO		
	Temperatura [°C]	Flujo de N ₂ [ml/min]	Tiempo de residencia [min]	Gas	Char	Aceite	Gas	Char	Aceite
				[g]	[g]	[g]	[%p/p]	[%p/p]	[%p/p]
P1.1	466	116	3,7	3.055	3.657	3.249	30.67%	36.17%	32.62%
P1.2				2.883	3.673	3.393	28.98%	36.92%	34.11%
P2.1	466	155	2,8	2.514	3.698	3.736	25.27%	37.17%	37.55%
P2.2				2.555	3.630	3.785	25.55%	36.45%	38.00%
P3.1	466	233	1,8	2.721	2.484	3.556	27.95%	35.55%	36.52%
P3.2				2.518	3.457	3.762	25.86%	35.51%	38.63%
P4.1	600	116	3,17	2.232	3.617	4.064	22.51%	46.49%	40.99%
P4.2				2.293	3.699	3.993	22.97%	37.04%	39.98%
P5.1	600	155	2,38	1.729	3.768	4.240	17.76%	38.7%	43.54%
P5.2				1.943	3.682	4.3	19.57%	37.10%	43.32%
P6.1	600	233	1,58	2.824	3.548	3.570	28.40%	35.70%	35.91%
P6.2				2.904	3.533	3.511	29.20%	35.51%	35.29%

ANEXO D. DATOS Y CÁLCULOS PARA HALLAR EL TIEMPO DE RESIDENCIA.

Tabla 1- Anexo D. Parámetros necesarios para calcular el tiempo de residencia.

PARÁMETRO	VALOR	UNIDADES
Densidad real	0,51187	[g/ml]
AT_{reactor}	9,621	[cm ²]
d_{reactor}	1,8	[cm]
H_{lecho}	11	[cm]
P_{lecho}	2	[Bar]
T_{reactor}	739,17 – 873,15	[K]
P_o	1	[Bar]
T_o	298	[K]
Tiempo de residencia	2	[s]

Tabla 2- Anexo D. Tiempo de residencia para diferentes condiciones de operación de temperatura [°C] y flujo de N₂ [Nml/min] para un tamaño de partícula entre 0,85-1,00 [mm].

T [°C] / Flujo de N ₂ [Nml/ml]	466	600
116	2,8	2,38
155	1,8	1,58
233	3,7	3,17

Ecuación 1- Anexo D. Relación para el cálculo de tiempo de residencia de gases a partir de los parámetros previamente establecidos.

$$t_R = (1 - P_p) \left(\frac{AT_{\text{reactor}} * h_{\text{lecho}}}{F_{N_2}} \right) \frac{\left(\frac{P_{\text{reactor}}}{T_{\text{std}}} \right)}{\left(\frac{T_{\text{reactor}}}{P_{\text{std}}} \right)} * 60$$

Nomenclatura:

∴ t_R = tiempo de residencia [min]

∴ P_p = Porosidad de partícula

∴ AT_{reactor} = área total del reactor [cm²]

∴ h_{lecho} = altura del lecho [cm]

∴ F_{N_2} = Flujo de nitrógeno a la entrada del sistema [Nml/min]

∴ P_{reactor} = Presión del sistema = 2 [bar]

∴ P_{std} = Presión estándar = 1 [bar]

∴ T_{reactor} = Temperatura del sistema = 739 [K] – 873 [K]

∴ T_{std} = Temperatura estándar = 298 [K]

ANEXO E. CLASIFICACIÓN DE LOS COMPUESTOS OBTENIDOS DEL ACEITE PIROLÍTICO.

Tabla 1- Anexo E. Compuestos identificados en el aceite con su respectiva formula molecular, ECN y RRF.

CLASIFICACIÓN	COMPUESTO	FORMULA MOLECULAR	ECN	RRF [12] [30]
<i>AROMÁTICOS</i>	Tolueno	C ₇ H ₈	7	0,92
	Etilbenceno	C ₈ H ₁₀	8	0,92
	Xileno	C ₈ H ₁₀	8	0,93
	Estireno	C ₈ H ₈	7,9	0,92
	Cumeno	C ₉ H ₁₂	9	0,93
	M-cimeno	C ₁₀ H ₁₄	10	0,94
	Beta-cimeno	C ₁₀ H ₁₄	10	0,94
	Para-Cimeno	C ₁₀ H ₁₄	10	0,94
	1-propinilbenceno	C ₉ H ₁₀	9	0,92
	Sec-butilbenceno	C ₁₀ H ₁₄	10	0,94
	Alfa-metil estireno	C ₉ H ₁₀	9	0,92
	1-metil-4-sec butil benceno	C ₁₀ H ₁₆	10	0,95
	Fenilbenceno	C ₁₂ H ₁₀	12	0,90
	Propilbenceno	C ₉ H ₁₂	9	0,93
	1-etil-2-metilbenceno	C ₉ H ₁₂	9	0,93
1,2,3-trimetilbenceno	C ₉ H ₁₂	9	0,93	
<i>HAP's</i>	1-metiltetralin	C ₁₁ H ₁₄	11	0,93
	Naftaleno	C ₁₀ H ₈	10	0,9
	benzotiazol	C ₇ H ₅ N	7	1,35
	Metilindano	C ₁₁ H ₁₂	11	0,92
<i>AROMÁTICOS PARC. SATURADOS</i>	4-Etenil ciclohexeno	C ₈ H ₁₂	7,8	0,97
	4-vinil-ciclohexeno	C ₈ H ₁₂	8	0,90
	1-metil-4-(1-metiletenil) ciclohexeno	C ₁₀ H ₁₈	10	0,92
	1,5,5,6-tetrametil-1,3-ciclohexadieno	C ₁₀ H ₁₆	10	0,90
	1-isopropil-4-metil-1,4 ciclohexadieno	C ₁₀ H ₁₆	10	0,90
	1-metil-4-(1-metiletilindeno)	C ₁₀ H ₁₂	9,95	0,93
	M-menta-4,8-dieno	C ₁₀ H ₁₆	10	0,90



CLASIFICACIÓN	COMPUESTO	FORMULA MOLECULAR	ECN	RRF [12] [30]
<i>AROMÁTICOS PARC. SATURADOS</i>	Limoneno	$C_{10}H_{16}$	9,85	0,97
	1,4-Dimetilciclohexeno-4-carboxaldehido	$C_9H_{13}O$	9	1,01
<i>ALIFÁTICOS</i>	2,3-dimetil-2,4-hexadieno	C_8H_{13}	8	0,91
	3-cloro-1-fenil-2-buteno	$C_{10}H_{11}Cl$	10	1,04
	3-etil-2-metil-1,3-hexadieno	C_9H_{16}	9	0,92
	3-metil-1,3,5-hexatrieno	C_8H_{12}	8	0,90
	2-etenil-4-metil-1 penteno	C_8H_{16}	8	0,93
	2,5-dimetil-2,4-hexadieno	C_8H_{13}	8	0,91
	2,5-dimetil-3-metileno-hexadieno	C_9H_{16}	9	0,92
	7-hexadeceno	$C_{16}H_{32}$	16	0,98
	Eicosano	$C_{12}H_{42}$	12	1,09
	Neo-allo-cimeno	$C_{10}H_{16}$	10	0,95
<i>OTROS</i>	benzotiazol	C_7H_5NS	7	1,35
	1-metil-7,8-Diazabicyclo-oct-7-eno	C_7H_{11}	7	0,88