

**UTILIZACIÓN DE CATALIZADORES HETEROPOLIÁCIDOS PARA EL
MEJORAMIENTO DE LA PRODUCCIÓN DE AROMÁTICOS A PARTIR DE
PIRÓLISIS DE LLANTA USADA**

DEYANIRA FERREIRA BELTRÁN

CRISTIAN GIOVANNY PALENCIA BLANCO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA**

BUCARAMANGA

2015

**UTILIZACIÓN DE CATALIZADORES HETEROPOLIÁCIDOS PARA EL
MEJORAMIENTO DE LA PRODUCCIÓN DE AROMÁTICOS A PARTIR DE
PIRÓLISIS DE LLANTA USADA**

DEYANIRA FERREIRA BELTRÁN

CRISTIAN GIOVANNY PALENCIA BLANCO

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

Director:

MARÍA PAOLA MARADEI GARCÍA

Ingeniera Química, PhD.

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA
BUCARAMANGA**

2015

Dedicatoria

Después de cada logro obtenido y meta alcanzada, siempre hay un nuevo desafío. La vida consiste en seguir avanzando, enfrentar los problemas, y vivir cada día lleno de felicidad y agradecimiento por las personas que están a tu lado.

Primeramente quiero agradecer a Dios, porque sin el nada en mi vida sería posible. Su misericordia, su amor, y las bendiciones que a diario se reflejan en mi salud, bienestar y familia, hacen que todo lo que logre se lo deba a él.

A las dos personas que han estado a mi lado dándome su amor, cariño y enseñanzas desde que nací, mis padres. A ellos, todos mis triunfos, por ser mi motor, por su apoyo, guía, amor incondicional, pero sobre todo, por creer en mi e impulsarme cada día a ser una mejor persona y a luchar para alcanzar mis sueños. Este logro es de ustedes y para ustedes, Raúl Ferreira y Clara Beltrán.

A mis hermanas, Nao y Vale, porque en medio de todo, son las mejores hermanas del mundo y siempre las querré, aun cuando poco o mucho estén conmigo.

A mis princesitas, Niki y Sofi, porque siempre con su inocencia y juegos, me hacen olvidar todo lo malo. A sus padres, porque con ellas me han dado el mejor regalo.

A Toda mi familia, mis Abuelas, mis tíos y tías, etc... Sus palabras, consejos y ejemplo se ven reflejados en esta tesis, y más allá, en quien soy.

Infinitas gracias Cristian, por alegrarme la vida con tus locuras, por aguantarme siempre, por enseñarme a no rendirme, por brindarme tu amor, apoyo y comprensión en cada momento. Esta tesis tiene mucho de ti, literalmente.

Y por último, a todos aquellos que me acompañaron a lo largo de esta etapa de mi vida, a los que me ayudaron y apoyaron en lo académico, a los que estuvieron conmigo, con quienes disfruté y aprendí, pero en especial a mis amigos, los pocos que aún están a mi lado, que comparten, se alegran y lloran conmigo, sin importar que tan lejos estén, esta tesis también se las dedico a ustedes.

DEYANIRA FERREIRA BELTRÁN

Dedicado:

A Dios, por darme sabiduría, bendiciones, por guiarme y permitirme cumplir un sueño más.

A mis padres, Gildardo Palencia y Felisa Blanco, por su amor, su cariño, por las enseñanzas y el ejemplo que me han dado, por su apoyo incondicional y sobre todo por creer en mí y darme todas las cosas necesarias para seguir adelante.

A mis dos bellas hermanas, que con su alegría y optimismo me han acompañado en cada ciclo de mi vida.

A mis tíos Vladimir, Adriana, Luis Enrique y Diana, quienes estuvieron apoyándome en un momento esencial de mi carrera, dándome valor y motivación para ser mejor cada día.

A mi hermosa familia, porque aunque estuvieran lejos o cerca nunca dejaron de darme consejos, amor y alegrías.

A Deyanira, por la compañía inigualable, por el gran apoyo y la confianza que me dio, por ser mi compañera de locura, por brindarme cariño y alegrías cada instante a su lado y por haber aportado grandiosas ideas en la realización de este proyecto.

Por último, a mis amigos y a todos aquellos que me acompañaron en esta etapa de mi vida, por regalarme momentos felices, locos, trasnochadas de estudio, sonrisas, lágrimas, momentos de angustia y de fe, tantas cosas inolvidables que han dejado huella y que siempre quedarán guardadas como gratos recuerdos.

CRISTIAN GIOVANNY PALENCIA BLANCO

AGRADECIMIENTOS

A la profesora María Paola Maradei García, por aceptarnos para realizar esta investigación, por su esfuerzo y dedicación, quien con sus conocimientos, experiencia y paciencia, nos apoyó constantemente en el desarrollo de este trabajo para poder terminarlo con éxito.

A los ingenieros Guillermo Acero y Natalia Bedoya, porque sin su ayuda difícilmente hubiésemos terminado a tiempo.

A nuestra secretaria de la escuela, Linita. Quien todo lo sabe, y en todo momento está dispuesta a ayudar.

Al grupo de investigación INTERFASE, por su apoyo en el desarrollo de esta tesis investigativa.

A la Escuela de Ingeniería Química y a la Universidad Industrial de Santander por servir de escenario en nuestro crecimiento personal e intelectual y por habernos permitido gozar de maravillosas experiencias.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	16
1. METODOLOGÍA	21
1.1. ACTIVIDADES PRELIMINARES	22
1.1.1. CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA	22
1.2. IDENTIFICACIÓN DE LOS HPAS A UTILIZAR COMO CATALIZADORES	22
1.3. ETAPA EXPERIMENTAL	23
1.3.1. DESCRIPCIÓN DE LA UNIDAD PILOTO	23
1.3.2. PRUEBAS EXPERIMENTALES	25
1.3.3. CARACTERIZACIÓN DEL ACEITE PIROLÍTICO	28
1.3.4. ESTABILIDAD CATALÍTICA EN EL TIEMPO	29
2. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	31
2.1. PRUEBAS EXPERIMENTALES	31
2.2. COMPOSICIÓN EN AROMÁTICOS DEL ACEITE PIROLÍTICO	33
2.3. DISTRIBUCIÓN DE AROMÁTICOS EN EL ACEITE PIROLÍTICO	35

2.4.	ESTABILIDAD CATALITICA EN EL TIEMPO	39
3.	CONCLUSIONES	46
4.	RECOMENDACIONES	47
	BIBLIOGRAFÍA	48
	ANEXOS	61

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Condiciones de operación. Pruebas pirólisis térmica.	27
Tabla 2. Condiciones de operación. Pruebas pirólisis catalítica.	28
Tabla 3. Comparativo de los rendimientos de productos de pirólisis de llanta entre la pirólisis térmica y la pirólisis catalítica utilizando HPAs.	31
Tabla 4. Simbología utilizada para identificar los compuestos mayoritarios presentes en el aceite pirolítico.	36
Tabla 5. Comparación de los principales aromáticos en el aceite pirolítico a partir de catalizadores tipo zeolitas y HPAs.	38
Tabla 6. Rendimientos obtenidos por catalizadores HPAs a diferente tiempo de operación.	40
Tabla 7. Concentraciones de los principales compuestos en el aceite, obtenidos por catalizadores HPAs a diferentes tiempos de operación.	41
Tabla 8. Pérdidas de masa para cada HPA a diferentes temperaturas.	44

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Metodología desarrollada para la realización del proyecto.	21
Figura 2. Unidad piloto de pirólisis térmica y catalítica de llantas usadas.	24
Figura 3. Comparación de la composición del aceite pirolítico entre la pirólisis térmica y la pirólisis catalítica.	34
Figura 4. Comportamiento de los compuestos en el aceite con catalizadores HPAs.	37
Figura 5. Actividad catalítica de los HPAs a lo largo del tiempo de operación.	42
Figura 6. Rendimiento global de aromáticos a lo largo del tiempo de operación.	42

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Caracterización de la materia prima	61
Anexo B. Protocolos de operación de la unidad piloto de pirólisis.	68
Anexo C. Formato de bitacora experimental	76
Anexo D. Cuantificación de los compuestos presentes en el aceite pirolítico	77
Anexo E. Análisis termogravimétrico.....	79

RESUMEN

TITULO: UTILIZACIÓN DE CATALIZADORES HETEROPOLIÁCIDOS PARA EL MEJORAMIENTO DE LA PRODUCCIÓN DE AROMÁTICOS A PARTIR DE PIRÓLISIS DE LLANTA USADA*

AUTORES: DEYANIRA FERREIRA BELTRÁN Y CRISTIAN GIOVANNY PALENCIA BLANCO**

PALABRAS CLAVES: Llanta usada, aceite, rendimiento, pirólisis térmica, pirólisis catalítica, compuestos aromáticos, catalizadores, heteropoliácidos.

CONTENIDO: El presente trabajo muestra los resultados de la utilización de catalizadores heteropoliácidos para el mejoramiento en la producción de aromáticos a partir de pirólisis de llanta usada. Con el fin de comparar la concentración de los aromáticos presentes en el aceite pirolítico, se realizaron dos etapas experimentales de pirólisis: térmica y catalítica. Las pruebas se realizaron en un reactor tubular de lecho fijo, bajo condiciones de operación de temperatura 466°C, flujo de nitrógeno 155 Nm³/min, presión 1 barg y tiempo de reacción 1 hora. En las pruebas de pirólisis catalítica, se manejaron tres tipos de catalizadores heteropoliácidos soportados en SiO₂. El aumento en la concentración de aromáticos en la pirólisis catalítica respecto a la pirólisis térmica es de 12,98%, 20,55% y 20,99%p para los catalizadores H₃PW₁₂O₄₀, H₄PVMO₁₁O₄₀ y H₃PMO₁₂O₄₀, respectivamente. Se corroboró que el uso de catalizadores ácidos con grandes tamaños de poro favorece la producción de aromáticos, sin embargo, los resultados confirman que no es necesaria una acidez tan elevada, pues aunque aumenta la concentración de aromáticos en el aceite, se disminuye el rendimiento del aceite producido. El tiempo de activación de cada tipo de catalizador, así como la cantidad de coque que se adhiere a ellos, son factores que influyen en la producción de aromáticos a lo largo del tiempo de operación. La producción global de aromáticos en el aceite pirolítico se ve beneficiada por el uso de catalizadores que sean solo un poco más ácidos que las zeolitas, siendo activos rápidamente y puedan mantener la activación por el mayor tiempo de operación posible.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: María Paola Maradei García, PhD.

ABSTRACT

TITLE: HETEROPOLY ACIDS AS CATALYSTS FOR IMPROVING THE PRODUCTION OF AROMATIC FROM PYROLYSIS OF WASTE TIRE**.

AUTHORS: DEYANIRA FERREIRA BELTRÁN AND CRISTIAN GIOVANNY PALENCIA BLANCO**

KEYWORDS: Used tire, oil, yield, thermal pyrolysis, catalytic pyrolysis, aromatics, catalysts, heteropoly acids.

DESCRIPTION: This study shows the results of heteropoly acids catalysts using to improvement in aromatics production from waste tire pyrolysis. To compare the mass fraction of aromatics in the pyrolytic oil, two experimental sets were carried out: thermal and catalytic pyrolysis. The tests were performed in a tubular fixed bed reactor operating at a temperature of 466°C, nitrogen flow of 155 Nml / min, 1 barg of pressure and reaction time of 1 hour. For catalytic pyrolysis test, three types of heteropoly catalysts supported on SiO₂ were used. The increase in the mass fraction of aromatics in catalytic pyrolysis compared to thermal pyrolysis was 12.98%, 20.55% and 20.99 wt% for H₃PW₁₂O₄₀, H₄PMo₁₁VO₄₀ and H₃PMo₁₂O₄₀, respectively. It's confirmed that the use of acid catalysts with large pore sizes favors the production of aromatics, however, the results confirm that is not necessary higher acidity, although it increases the mass fraction of aromatics in the oil, the yield of this last decreased. It is observed that a longer reaction time, there are many influential factors in the production of aromatics, such as activation time and the amount of coke deposited on them. Global production of aromatics in the pyrolytic oil is benefited by the use of catalysts which are only slightly more acidic than zeolites, being active quickly and keeping it at long reaction time.

*Undergraduate thesis

** Physicochemical Faculty of Engineering. Chemical Engineering School. Director: María Paola Maradei García, PhD.

INTRODUCCIÓN

El constante avance tecnológico ligado al desarrollo socioeconómico que ha vivido la humanidad, ha generado una acumulación de desechos causante de una alteración en el equilibrio ambiental. Uno de estos desechos altamente contaminante debido a los materiales sintéticos no biodegradables de los que están compuestas, son las llantas usadas, las cuales después de su uso, son almacenadas en depósitos clandestinos, techos o patios de casas y en espacios públicos con graves consecuencias ambientales y sanitarias. Algunos sectores utilizan las llantas usadas como combustible en sus procesos productivos en forma inadecuada y otros grupos informales las queman a cielo abierto generando problemas de salud pública y medioambiental [1].

Se estima que en Colombia se desechan anualmente 61 mil toneladas de llantas [1]; cifra que aumenta aceleradamente por lo que la disposición final de las llantas necesita urgentemente una reglamentación adecuada que comprometa a los grandes productores en el país en su recolección y su debido tratamiento. El ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial, mediante la resolución No. 1457 (del 29 de julio, 2010) establece los sistemas de recolección selectiva y gestión ambiental de llantas usadas y obliga a los productores a realizar todas las acciones pertinentes para recolectarlas, transportarlas y tratarlas adecuadamente una vez su ciclo de uso ha finalizado y salgan de circulación.

La combustión de llantas, medida común a nivel rural, emiten gases nocivos en altas concentraciones a la atmósfera como CO₂, CO, SO_x, y NO_x [2]. Además de los citados anteriormente que son conocidos por tener efectos importantes en el cambio

climático, existen otro tipo de contaminantes gaseosos tóxicos, cancerígenos, y mutagénicos, los cuales generan un alto riesgo para la salud humana [3].

Alternativas comúnmente usadas en Colombia para el reuso de este residuo son: la trituración para el mantenimiento de superficies de canchas sintéticas, la fabricación de baldosas para parques infantiles, combustible en hornos paneleros y coprocesamiento para producción de Clinker¹ [4] [5]. Otras alternativas menos populares en la región pero que podrían constituir una buena alternativa de uso, es su inclusión como aditivo en la preparación de asfaltos a usar en pavimentos de vías terciarias [5]. Sin embargo, estas medidas no pueden sino solucionar parcialmente el problema de disposición final ya que no son suficientes para cubrir toda la oferta actual de llantas usadas producidas anualmente en Colombia.

Alternativas con menos presencia en nuestro país incluyen el aprovechamiento energético de este residuo. Existen procesos técnicamente demostrados como apropiados para la valorización del caucho de llanta usada siendo uno de los mejores la pirólisis térmica, la cual se ha venido trabajando ampliamente a nivel internacional [6] [7]. En Colombia, la única empresa que trabaja con este proceso es REACECOL GREEN SAS que desde hace solo un par de años viene produciendo fuel oil de baja calidad, acero y un residuo sólido de menor valorización [8].

El proceso de pirólisis térmica consiste en la descomposición de la llanta por la acción del calor en un rango de temperaturas entre 350 y 700°C, en atmósfera inerte

¹ Clinker o Clinker Portland, es el principal componente del cemento portland, que es el más común.

produciendo gas combustible, un residuo sólido carbonoso y una mezcla líquida de hidrocarburos. Cada uno de estos productos pueden ser utilizados en diferentes procesos; los gases combustibles son de alto poder calorífico y pueden utilizarse para la generación de energía mecánica o térmica [9], los sólidos carbonosos (conocido como char) se pueden utilizar como combustible sólido, en la fabricación de nuevas llantas o como materia prima para producir carbón activado y los líquidos, son una mezcla de compuestos aromáticos, cíclicos no aromáticos, olefinas y parafinas a usar como combustibles o como materia prima en la producción de compuestos de alto valor agregado para petroquímica o refinado [10].

La obtención de algún producto específico (sólido, líquido o gaseoso) a partir de la pirólisis de llantas, se puede lograr con un adecuado manejo de variables influyentes como la temperatura, tiempo de reacción y el flujo del gas inerte [11]. De los productos obtenidos, el de mayor valor comercial es el aceite, debido a que contienen un alto porcentaje de compuestos aromáticos. Estos últimos tienen un amplio uso en la industria como lo es en la síntesis de plásticos, pinturas, explosivos, pesticidas, detergentes, caucho sintético, perfumes y fármacos. También se utilizan principalmente en forma de mezclas, como disolventes y constituyentes en gran proporción de la gasolina [12].

Varios autores han reportado que las concentraciones de tolueno, benceno, xilenos y estireno en el aceite pirolítico alcanzan valores de 2,54, 0,86, 1,72 y 2,21%p, respectivamente [13]. Sánchez *et al.* [14], reportan que las condiciones óptimas de temperatura para la obtención de altos rendimientos de compuestos aromáticos en el aceite pirolítico es de 466°C.

Por otro lado, estudios han demostrado que la utilización de catalizadores ácidos en el proceso de pirólisis aumenta la concentración de aromáticos en el aceite. Williams *et al.* [15], utilizaron como catalizadores zeolitas tipo Y y ZSM-5, las cuales provocaron un notable aumento en las concentraciones de compuestos aromáticos en el aceite pirolítico. Igualmente, Olazar *et al.* [16], emplearon catalizadores de zeolita tipo HZSM-5, HY, HBeta logrando un incremento considerable de compuestos aromáticos en el aceite concluyendo que ese incremento se debe a propiedades específicas del catalizador como su tamaño del poro (aproximadamente un diámetro de 8 Å) y una acidez elevada basada en una relación Silicio/aluminio (menor a 10). Sin embargo, estudios como el de Arabiourrutia *et al.* [17], en donde se evalúa los rendimientos de sólido, líquido y gas producidos por pirólisis utilizando zeolitas comparándolos con los rendimientos de la pirólisis térmica, se muestra que aunque existe un aumento del rendimiento de aromáticos en el aceite, también existe una reducción en el rendimiento de este último y un aumento en producción de gases.

El uso de catalizadores heteropoliácidos (HPAs) en este tipo de reacciones no se ha estudiado aun. Investigaciones sobre estos compuestos evidencian su viabilidad en procesos que requieran catalizadores ácidos. Kozhevnikov I. [18], reportó que este tipo de compuestos (con estructura Keggin) tienen mayor estabilidad térmica y poseen una alta acidez Brønsted en comparación con los óxidos ácidos y las zeolitas. Según Timofeeva M. [19], los HPAs son excelentes catalizadores en las reacciones de Friedel-Crafts, en la hidratación de olefinas, en reacciones de esterificación y en la alquilación de parafinas.

El uso de catalizadores HPAs soportados en materiales mesoporosos tipo (MCM-41 y SBA-15) para la reacción de alquilación de tolueno con 1-dodeceno ha sido

estudiado por Henríquez *et al.* [20]. Ellos demostraron que existe una alta selectividad hacia los compuestos monoalquilados y que la acidez de estos catalizadores disminuye si la cantidad de aluminio en el soporte es mayor. Por otro lado, SAZO *et al.* [21], realizaron un estudio de la esterificación del ácido benzoico con metanol utilizando catalizadores HPAs soportados y concluyeron que estos compuestos al tener un tipo de soporte (SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, materiales mesoporosos tipo MCM-41 y SBA-15) poseen más sitios ácidos, aumenta su estabilidad térmica y mejoran la selectividad del catalizador en varios tipos de reacciones.

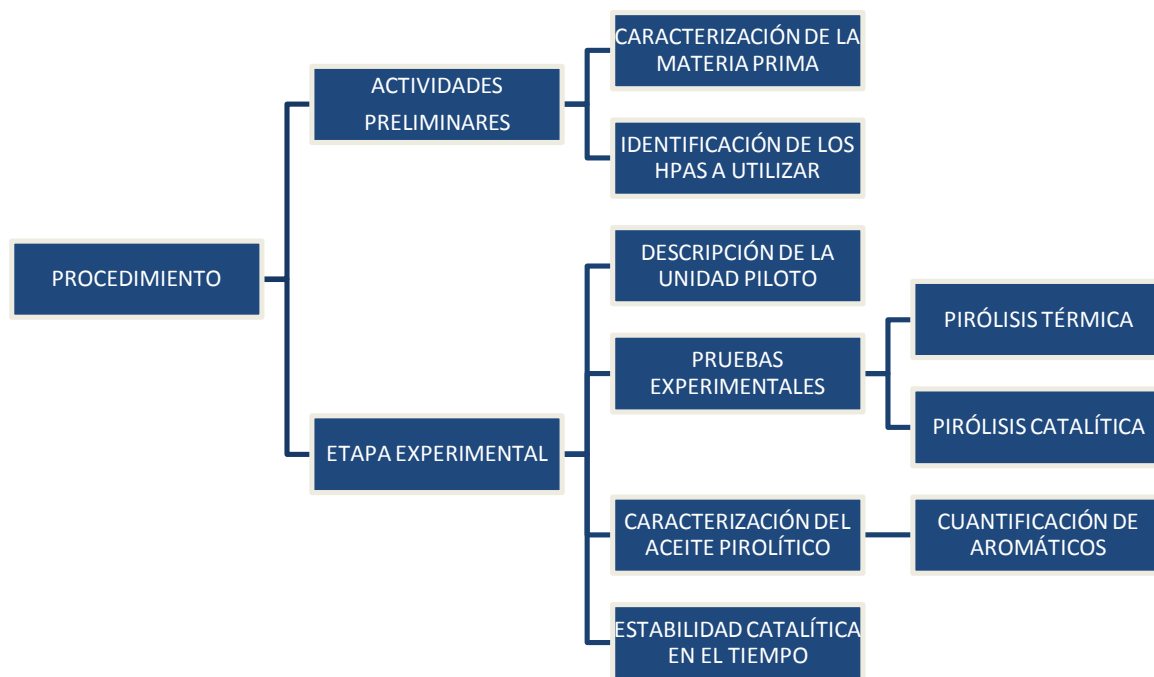
Con estos estudios, se puede concluir que los heteropoliácidos con estructura tipo Keggin presentan una alta acidez cercana a la región de superácido en comparación con los ácidos convencionales, además poseen alta selectividad hacia los compuestos aromáticos y al ser impregnados en un soporte, sus propiedades catalíticas mejoran notablemente. Estas características hacen que los catalizadores HPAs soportados sean muy atractivos para ser utilizados en la pirólisis catalítica de llantas y favorecer la producción de aromáticos.

En este trabajo se propone entonces la utilización de catalizadores HPAs soportados en sílice, con el fin de determinar la viabilidad de su uso en la pirólisis catalítica de llantas usadas para el mejoramiento de la producción de aromáticos. Los catalizadores usados en este estudio fueron sintetizados con anterioridad en la Unidad de Catálisis y Química Estructural (UCCS, por sus siglas en francés) de la Universidad de Lille (Francia) en el marco de un proyecto conjunto de aprovechamiento de caucho de llantas para fines energéticos.

1. METODOLOGÍA

Las etapas que se llevaron a cabo a lo largo de este estudio se presentan en este capítulo. En la Figura 1 se muestran las actividades realizadas en el desarrollo de la investigación planteada.

Figura 1. Metodología desarrollada para la realización del proyecto.



1.1. ACTIVIDADES PRELIMINARES

1.1.1. CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA

La materia prima utilizada hace parte de un lote de caucho de llanta triturada con diámetro de partícula inferior a 1 mm, lote con el cual se ha venido trabajando en el grupo de investigación INTERFASE, perteneciente a la Universidad Industrial de Santander.

Los análisis próximos de la llanta (correspondiente al mismo lote), caucho natural (NR), caucho estireno-butadieno (SBR) y caucho butadieno (BR), así como el análisis elemental fueron tomados de Acosta *et al.* [22]. De Sánchez *et al.*, [14] se tomaron los datos de la cuantificación de los componentes de caucho mayoritarios en la llanta y la densidad real, mientras que la densidad aparente se obtuvo de los resultados de Moncada, S. [23]. Los datos anteriores se presentan en el Anexo A.

1.2. IDENTIFICACIÓN DE LOS HPAS A UTILIZAR COMO CATALIZADORES

La Unidad de Catálisis y Química Estructural (UCCS, por sus siglas en francés) de la Universidad de Lille (Francia), en el marco de un proyecto conjunto, sintetizó tres HPAs (a 20%p) soportados en sílice (SiO_2) para ser utilizados en las pruebas de viabilidad de uso de la pirólisis catalítica de llanta usada en el mejoramiento de la producción de aromáticos.

Los catalizadores seleccionados para este estudio fueron: el ácido fosfotúngstico ($H_3PW_{12}O_{40}$), ácido fosfomolibdico ($H_3PMo_{12}O_{40}$) y ácido vanadosofosfomolibdico ($H_4PVMo_{11}O_{40}$). El protocolo de preparación y las caracterizaciones de estos catalizadores no serán, por tanto, presentados en este estudio.

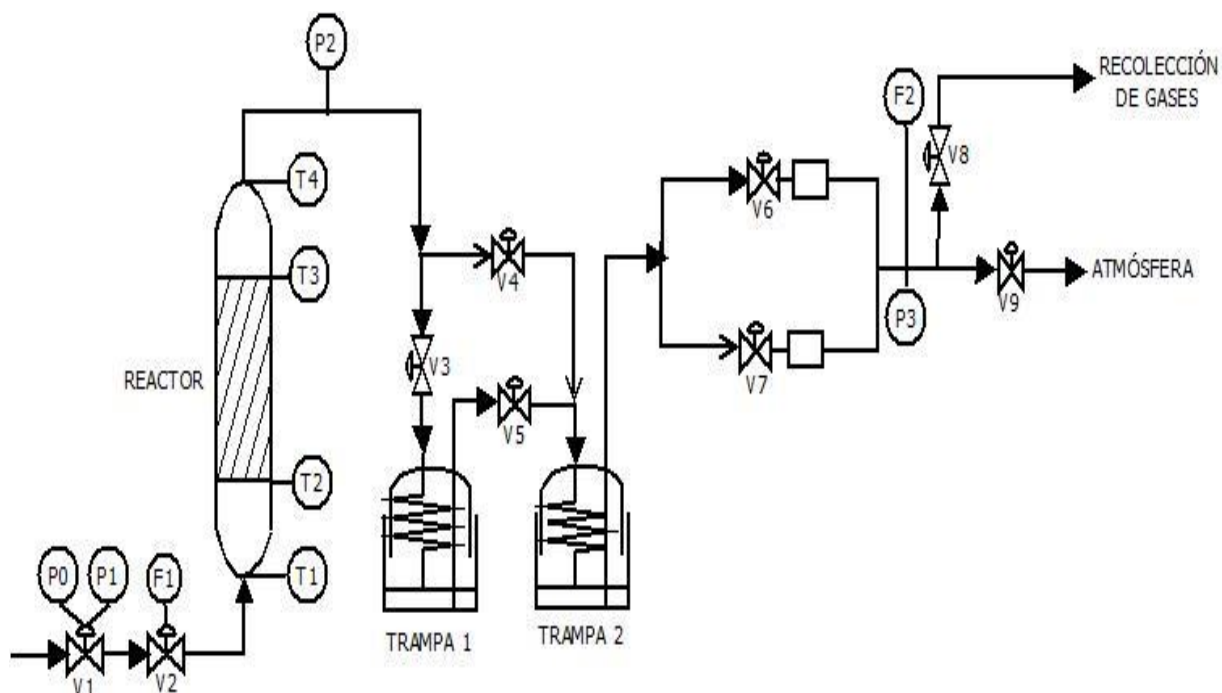
Cabe aclarar que los resultados aquí obtenidos servirán de base en el estudio experimental de producción de aromáticos que se está desarrollando en el marco de la tesis doctoral en cotutela de la ingeniera Claudia Patricia Tavera Ruiz.

1.3. ETAPA EXPERIMENTAL

1.3.1. DESCRIPCIÓN DE LA UNIDAD PILOTO

Para el desarrollo experimental se contó con una unidad piloto de laboratorio como lo muestra la Figura 2. Esta cuenta con un reactor tubular vertical elaborado en acero inoxidable 304, con una longitud de 30,5 cm y diámetros externo e interno de 3 cm y 1,8 cm, respectivamente. El calentamiento del reactor se realiza a partir de un horno tubular que cuenta con una potencia máxima de 2400W a 220V, y maneja rampas de calentamiento en promedio de 25-30 °C/min. La unidad piloto cuenta con dos medidores de flujo de gases (uno rotámetro para monitoreo del flujo de nitrógeno de entrada y uno volumétrico digital para el monitoreo del flujo de gas de síntesis), un medidor de presión, cinco medidores de temperatura, cuatro de ellos en el reactor y uno en la línea de transferencia entre la zona de reacción y la de condensación, esta última consta de dos trampas de enfriamiento.

Figura 2. Unidad piloto de pirólisis térmica y catalítica de llantas usadas.



El gas inerte (N_2) es alimentado por la parte inferior del reactor a una presión de 1 barg, con un flujo estándar de 155 Nml/min.^2 La sección de reacción cuenta con dos zonas de calentamiento independientes: durante las pruebas de pirólisis térmica, la muestra de caucho fue ubicada en la zona superior mientras que en la zona inferior se agregó alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), esto con el fin de garantizar la salida rápida de los volátiles de la zona caliente y evitar reacciones de craqueo. Por otra parte, para las pruebas de pirólisis catalítica, la muestra de caucho fue ubicada en la zona inferior mientras que en la zona superior fue ubicado el catalizador permitiendo así, que los volátiles producidos durante la descomposición térmica del caucho sean

² Nml/min corresponde a la medida del flujo volumétrico en ml/min a condiciones de Temperatura igual a 298K y presión de 1atm relativa

inmediatamente transformados catalíticamente a los productos deseados. Los detalles de los protocolos de montaje y operación se presentan en el Anexo B.

Los gases producidos durante la reacción fueron arrastrados por el gas inerte hacia la zona de condensación de volátiles (aceite) por medio de una línea de transferencia calentada a aproximadamente 180–200°C. La sección de condensación cuenta con dos trampas, elaboradas en acero inoxidable, selladas herméticamente que permiten un enfriamiento del efluente a temperaturas bajas usando hielo seco y hielo, respectivamente, como agente refrigerante; en esta zona se obtiene el aceite de pirólisis. Los gases no condensables son arrastrados hacia la atmósfera pasando previamente por un filtro y un flujómetro volumétrico (Cole-Parmer, rango 0-1280 Nml/min).

1.3.2. PRUEBAS EXPERIMENTALES

Para el desarrollo del plan experimental, se eligieron las condiciones de operación más favorables según reportaron Sánchez *et al.* [14] quienes demostraron mediante un plan experimental asociado a un ANOVA, que las variables más influyentes en el proceso de pirólisis son: la temperatura y el flujo de inerte (nitrógeno). Además, que las condiciones óptimas para obtener un mayor rendimiento de compuestos aromáticos como benceno, tolueno, xileno y etilbenceno son 466°C y 155 Nml/min, respectivamente.

Para el reporte de los datos obtenidos en cada prueba se desarrolló una bitácora experimental (ver Anexo C). En la bitácora se registraron las masas iniciales y finales de la llanta, los soportes (lana de vidrio o alúmina) superior, intermedio e inferior, el catalizador y el peso de los platos de las trampas de condensación; con estos datos se calcularon los rendimientos de char y aceite.

Antes de cada prueba se realizó una prueba de fugas con el fin de minimizar las pérdidas de masa durante el tiempo de reacción, esta prueba de fugas se realizó por un periodo de tiempo y presión igual al doble del de operación, teniendo en cuenta los protocolos de operación mostrados en detalle en el Anexo B.

Pirólisis Térmica

Se realizaron unas pruebas preliminares con el objetivo de estudiar los protocolos de operación del reactor y disminuir así los errores por desconocimiento del mismo. Dicho entrenamiento permitió garantizar un cierre de balance de masa no superior al 10% para las pruebas de pirólisis térmica.

Se realizaron tres pruebas en pirólisis térmica en las condiciones de operación presentadas en la Tabla 1. Sin embargo, para el cálculo de reproducibilidad (media de valores y desviación estándar) solo se tomaron en cuenta las dos últimas pruebas. Esto debido a problemas de inercia de la unidad piloto que conllevó a que la primera prueba hecha con un nuevo juego de parámetros operacionales, presentara rendimientos y composición de aceites afectados por la prueba

inmediatamente anterior realizada en el reactor; generalmente en condiciones de operación diferentes.

Tabla 1. Condiciones de operación. Pruebas pirólisis térmica.

VARIABLE DE OPERACIÓN	UNIDAD	VALOR
Tiempo de reacción	[h]	1
Flujo de nitrógeno	[Nml/min]	155
Temperatura	[°C]	466
Presión	[barg]	1

Para todas las pruebas se determinaron los rendimientos de aceite (líquido), char (sólido) y gases producidos. Los valores de rendimientos reportados en este informe corresponden a $\bar{x} \pm \delta$.

Pirólisis Catalítica

Se realizaron seis pruebas en pirólisis catalítica en las condiciones de operación presentadas en la Tabla 2. Todas las pruebas se realizaron por duplicado; debido a la cantidad de catalizador disponible no fue posible realizar tres pruebas.

Para todas las pruebas se determinaron los rendimientos de aceite (líquido), char (sólido) y gases producidos. Los valores de rendimientos reportados en este informe

corresponden a $\bar{x} \pm \delta$. Los rendimientos de los productos obtenidos (aceite, char y gas) se compararon con los obtenidos de las pruebas de pirólisis térmica.

Tabla 2. Condiciones de operación. Pruebas pirólisis catalítica.

VARIABLE DE OPERACIÓN	UNIDAD	VALOR
Tiempo de reacción	[h]	1
Flujo de nitrógeno	[Nml/min]	155
Temperatura zona térmica	[°C]	466
Temperatura zona catalítica	[°C]	350
Presión	[barg]	1
Relación promedio catalizador/lanta	[g/g]	0,23

1.3.3. CARACTERIZACIÓN DEL ACEITE PIROLÍTICO

Identificación de Aromáticos

Se identificaron los compuestos presentes en el aceite pirolítico obtenido de cada prueba realizada mediante un espectrómetro de masas (GC-MS) utilizando una columna HP-5 de 30 m * 0,320 mm de diámetro * 0,25 μ m. El aceite de cada prueba se diluyó con n-hexano, y se inyectó empleando un Split 1:5, utilizando como base el método reportado por FAIX *et al.* [24].

Cuantificación de Aromáticos

La cuantificación se realizó mediante un cromatógrafo de gases (GC-FID). Se utilizó la misma columna HP-5, empleando como estándar externo el n-heptano. Los factores de respuesta relativos (FRR) se obtuvieron de los reportados por SCANLON *et al.* [25] y para los compuestos que no estaban reportados, se utilizó el método de ECN (Equivalent Carbone Number) [26].

El aceite de cada prueba se diluyó con n-hexano, y se inyectó empleando un Split 1:100, utilizando como base el método reportado por FAIX *et al.* [24], el cual ha sido usado en las investigaciones anteriores afines realizadas en el grupo INTERFASE.

1.3.4. ESTABILIDAD CATALÍTICA EN EL TIEMPO

Con el fin de determinar la estabilidad catalítica en el tiempo de cada catalizador se realizaron pruebas por duplicado en las que se reutilizaron los catalizadores de las pruebas catalíticas iniciales (ítem 2.3.2). Estos fueron sometidos a las mismas condiciones de operación reportadas en la Tabla 2, lo que constituye un trabajo de reacción total de 2h para cada uno.

Para todas las pruebas se determinaron los rendimientos de aceite, char y gases. El aceite se cuantificó para obtener la composición presente en él, y se compararon

los resultados obtenidos en estas pruebas con los obtenidos por las pruebas catalíticas de una hora de operación.

Para determinar la cantidad de coque adherido al catalizador se realizó una prueba de análisis termogravimétrico por cada catalizador. La prueba fue realizada en una balanza de termogravimetría marca TA-Instrument, modelo 2050 bajo la norma ASTM-D7582-12. El porcentaje de masa perdido será equivalente al coque quemado y a los heteropoliácidos que se según HENRIQUEZ *et al.* [20], se descomponen a una temperatura por encima de los 350 y 465°C.

2. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

2.1. PRUEBAS EXPERIMENTALES

Los rendimientos de los productos obtenidos en la pirólisis térmica y catalítica de llanta se muestran en la Tabla 3. Se observa que el rendimiento de aceite disminuye con el uso de los catalizadores estudiados, mientras que los rendimientos de char y del gas aumentan.

Tabla 3. Comparativo de los rendimientos de productos de pirólisis de llanta entre la pirólisis térmica y la pirólisis catalítica utilizando HPAs.

PRUEBA PIRÓLISIS		PRUEBA	RENDIMIENTOS [%p]		
			ACEITE	CHAR	GAS
TÉRMICA		PT	51,41±0,03	36,72±0,30	5,62±0,42
CATALÍTICA	H3PW12O40	PC1	30,18±0,63	50,10±0,16	8,90±0,11
	H4PVMo11O40	PC2	37,69±0,41	47,26±1,11	7,95±0,28
	H3PMo12O40	PC3	40,01±0,67	44,22±0,24	8,07±0,07

Según Olazar *et al.* [16], estos cambios en los rendimientos son consecuencia de la diferencia porosa y ácida de la estructura de los catalizadores. Además, Arrabiourrutia *et al.* [17] y Williams *et al.* [9], proponen que el rendimiento de los gases aumenta mediante el uso de catalizadores ácidos debido al craqueo catalítico de las fracciones más pesadas, las cuales se obtienen como producto condensable

en la pirólisis térmica. Según Kozhevnikov I. [18], el catalizador $H_3PW_{12}O_{40}$, presenta una acidez mayor que los otros dos HPAs proporcionando una mayor reducción en el aceite y según los resultados presentados en la Tabla 3, este es el que más afecta el rendimiento de aceites.

Varios autores que estudiaron la pirólisis catalítica a partir de llantas, mostraron rendimientos de productos basados en diferentes catalizadores, temperaturas y relación catalizador/llanta, utilizando un reactor de lecho fijo. Williams *et al.* [9], compararon los rendimientos de los productos obtenidos con catalizadores zeolitas tipo Y (CBV-780) y (CBV-400) a una temperatura de 500°C y una relación catalizador/llanta de 0,25, y obtuvieron rendimientos de aceite de 46%p y 48%p, char 38%p y 39%p y de gases 14% y 13%p, respectivamente. Igualmente Dűng *et al.* [27], usaron un catalizador zeolita tipo HMOR a una temperatura de 500°C y relación catalizador/llanta 0,25 mostrando un rendimiento de aceite de 41,3%p, char 46,6%p y gas 12,2%p. Olazar *et al.* [16], utilizaron tres tipos de zeolitas, ZSM-5, HY y HBeta a una temperatura de 450°C y una relación de catalizador/llanta de 5, obtuvieron rendimientos de aceite de 35,3%p, 36,7%p, 29,7%p, respectivamente; de char de 34,2%p, 33,1%p, 34,1%p y de gas de 16,7%p, 12,1%p, 19,2%p, respectivamente.

Comparando los rendimientos reportados en la literatura para zeolitas con respecto a los rendimientos para HPAs, se observa que el rendimiento de los gases es más importante cuando se utilizan zeolitas como catalizadores. Por otra parte, en cuanto al rendimiento de líquidos, los valores mostrados aquí para una temperatura de 466°C y un ratio de catalizador/llanta de aproximadamente 0,23, resultan próximos a los observados por Olazar *et al.* [16] para zeolitas en condiciones de temperatura

similares pero con la ventaja que la cantidad de catalizador HPA necesario para la misma conversión es mucho menor.

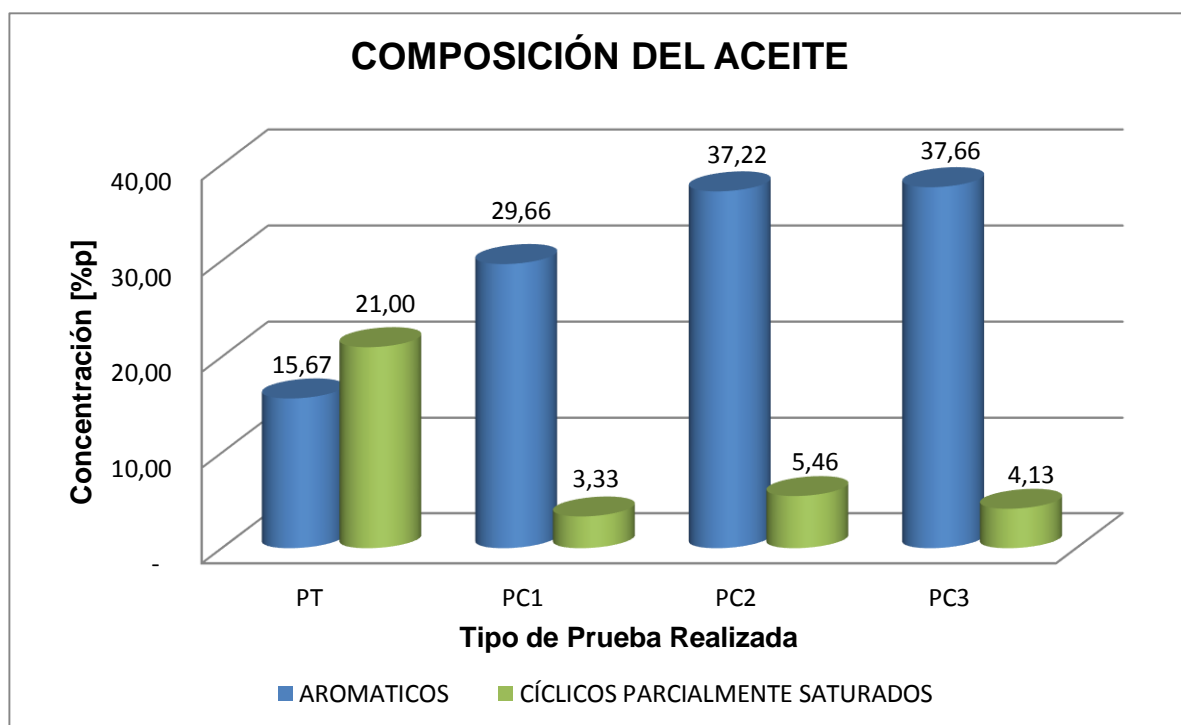
2.2. COMPOSICIÓN EN AROMÁTICOS DEL ACEITE PIROLÍTICO

Los grupos de compuestos que se presentan en mayor proporción en el aceite pirolítico son los compuestos aromáticos y los cíclicos parcialmente saturados (no aromáticos). Estos se identificaron y se cuantificaron individualmente para cada prueba realizada (ver detalles de la cuantificación en el Anexo D). La Figura 3 muestra los resultados obtenidos de la composición general del aceite pirolítico en cada prueba. Se observa que cuando se realiza el proceso de pirólisis térmica, la cantidad de compuestos aromáticos presentes en el aceite es menor que la cantidad de compuestos cíclicos parcialmente saturados. En cambio, cuando se utilizan catalizadores heteropoliácidos, la concentración de aromáticos en el aceite incrementa considerablemente.

Este aumento considerable de compuestos aromáticos en el aceite según Pines *et al.* [28] y Wei *et al.* [29] se atribuye al mecanismo de descomposición del limoneno; compuesto que se encuentra con mayor concentración en el aceite de pirólisis térmica. Además, proponen que al transferirse hidrógenos intermolecular, se obtiene una triolefina que forma hidrocarburos aromáticos como *o,m,p* xilenos, toluenos y trimetilbencenos. No obstante Traynor *et al.* [30], mencionan que no solamente por descomposición del limoneno aumenta la concentración de aromáticos, sino que también, existe una formación de estos compuestos debido a las reacciones producidas por alquenos presentes en los gases. Estos compuestos como eteno y propeno al reaccionar, producen compuestos tales como tolueno,

etilbenceno y cumenos a partir de la reacción Diels-Alder. Olazar *et al.* [16] y Boxiong *et al.* [31], muestran que al utilizar catalizadores ácidos en el proceso de pirólisis aumenta significativamente la composición de compuestos aromáticos debido a la descomposición del dipenteno (limoneno) y a las reacciones secundarias de alquenos.

Figura 3. Comparación de la composición del aceite pirolítico entre la pirólisis térmica y la pirólisis catalítica.



Autores anteriormente mencionados que trabajaron con diferentes tipos de zeolitas, también estudiaron la composición del aceite pirolítico y mostraron las concentraciones de compuestos aromáticos. Williams *et al.* [9], con las zeolitas tipo

Y: (CBV-780) y (CBV-400), obtuvieron una composición total de aromáticos en el aceite de 24,6% y 28,5%p, respectivamente. Dung *et al.* [27] con la zeolita HMOR, obtuvieron una composición total de aromáticos de 24,9%p, y Olazar *et al.* [16] con las zeolitas ZSM-5, HY y HBeta, obtuvieron una composición de aromáticos en el aceite de 28,3 %, 41,9% y 24,82%p respectivamente.

Comparando las concentraciones de aromáticos en el aceite pirolítico reportadas en la literatura para zeolitas con respecto a las concentraciones aquí obtenidas para HPAs, se observa que las concentraciones de aromáticos en el aceite pirolítico obtenido usando zeolitas es menor; lo que concuerda con lo reportado en la literatura sobre la necesidad de sitios ácidos fuertes en la formación de aromáticos para este tipo de proceso, de hecho, los HPAs poseen una acidez importante (cercana a la región superácido) y mayor selectividad hacia los compuestos aromáticos [20], haciéndolos mejores catalizadores que las zeolitas para este tipo de reacciones. Para las pruebas realizadas, se muestra que los HPAs utilizados en la prueba PC2 (37,22 %p) y PC3 (37,66 %p), obtienen mejores concentraciones de aromáticos respecto a la prueba PC1 (29,66 %p) y doblan las concentraciones obtenidas en la pirolisis térmica (15,67 %p).

2.3. DISTRIBUCIÓN DE AROMÁTICOS EN EL ACEITE PIROLÍTICO

Con el fin de establecer que compuestos se encuentran con mayor proporción en el aceite, se seleccionaron los seis compuestos aromáticos principales en la composición del aceite obtenido por pirólisis catalítica; los demás compuestos aromáticos se agruparon como otros. En la Tabla 4, se muestran los compuestos

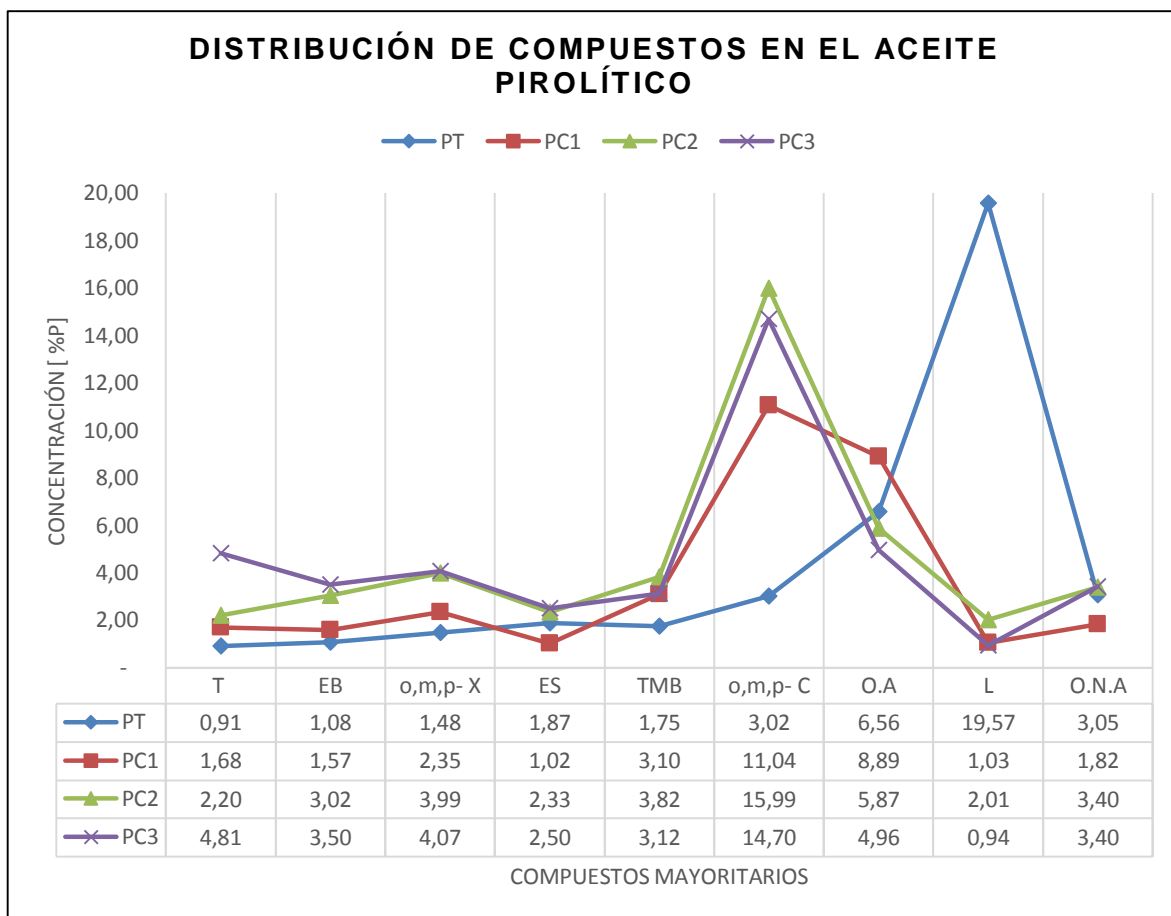
que se presentan con mayor proporción en el aceite y la respectiva simbología con la que se identificaron.

Tabla 4. Simbología utilizada para identificar los compuestos mayoritarios presentes en el aceite pirolítico

COMPUESTO		SIMBOLOGÍA
AROMÁTICOS	TOLUENO	T
	ETILBENCENO	EB
	<i>o,m,p</i> XILENOS	<i>o,m,p</i> X
	ESTIRENO	ES
	TRIMETILBENCENO	TMB
	<i>o,m,p</i> CIMENOS	<i>o,m,p</i> C
	OTROS AROMÁTICOS	OA
CÍCLICOS PARCIALMENTE SATURADOS	LIMONENO	L
	OTROS CÍCLICOS NO AROMÁTICOS	ONA

Entre los compuestos cíclicos parcialmente saturados, el limoneno se encuentra en una alta concentración en la prueba térmica comparado con las catalíticas. El comportamiento de éste y los otros compuestos no aromáticos respecto a los aromáticos obtenidos en cada prueba se muestran en la Figura 4. De acuerdo con la figura, el aumento en la concentración de aromáticos en el aceite pirolítico puede deberse principalmente a la descomposición del limoneno, como también fue observado por Pines *et al.* [28] y Wei *et al.* [29] usando catalizadores zeolitas.

Figura 4. Comportamiento de los compuestos en el aceite con catalizadores HPAs.



La alta producción de aromáticos a partir del uso de catalizadores HPAs muestra que la acidez es un factor importante de los catalizadores. Estudios de diferentes autores [16] [31] con zeolitas como catalizadores hicieron variar la acidez mediante la relación Si/Al. Ellos encontraron un aumento en la concentración de los aromáticos del aceite cuando la acidez era más importante.

La producción de los principales compuestos en el aceite pirolítico a partir de estudios anteriores con zeolitas y los HPAs se comparan en la Tabla 5.

Tabla 5. Comparación de los principales aromáticos en el aceite pirolítico a partir de catalizadores tipo zeolitas y HPAs

REFERENCIA	RELACIÓN CATALIZADOR / LLANTA Y TEMPERATURA DE OPERACION	TIPO DE CATALIZADOR	CONCENTRACIÓN DE LOS PRINCIPALES AROMÁTICOS [%p]						
			T	EB	<i>o,m,p</i> X	ES	TMB	<i>o,m,p</i> C	Total
Williams <i>et al.</i> [9]	0,25 – 500° C	Y CBV - 400	7	1	8	-	4	-	20,0
		Y CBV - 780	5	1	7,3	-	4,3	-	17,6
Olazar <i>et al.</i> [16]	5 – 450° C	HY	6,15	1,87	6,59	0,05	1,43	-	16,1
		H Beta	2,49	1,21	2,31	0,04	0,81	-	6,9
		HZSM - 5	2,94	1,58	4,22	0,07	2,57	-	11,4
Este estudio	0,23 – 466° C	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	1,68	1,57	2,35	1,02	3,1	11,04	20,8
		H ₄ PVMo ₁₁ O ₄₀	2,2	3,02	3,99	2,33	3,82	15,99	31,4
		H ₃ PMo ₁₁ O ₄₀	4,81	3,5	4,7	2,5	3,12	14,7	33,3

De acuerdo a los resultados de la Tabla 5, se puede decir que los catalizadores HPAs mejoran la producción de aromáticos usando una relación catalizador/llanta menor y una temperatura de operación más baja que las necesarias para catalizadores de tipo zeolita.

Williams *et al.* [15], indican que la alta selectividad de los catalizadores hacia los compuestos aromáticos se debe principalmente al tamaño del poro. Las zeolitas utilizadas en los estudios realizados por Williams *et al.* [9] y Olazar *et al.* [16], poseen

diámetros de poro inferiores a los 10 Å, por tanto, son materiales microporosos. Por otro lado, el soporte utilizado en los catalizadores HPAs aquí estudiados, SiO₂, es un material mesoporoso (Según Henriquez *et al.* [20], el diámetro del poro de los materiales mesoporosos se encuentra entre 20 y 500Å) razón por la que se pudiera pensar que los HPAs presentan mejor selectividad hacia la producción de aromáticos, en especial hacia los *o,m,p* cimenos.

Kozhevnikov I. [18] y Babu *et al.* [32], estudiaron la acidez de algunos HPAs. De acuerdo a sus resultados, la acidez de los HPAs utilizados en esta investigación decrece en el siguiente orden: H₃PW₁₂O₄₀ > H₃PMo₁₂O₄₀ > H₄PVMo₁₁O₄₀. Para este estudio el mejor rendimiento de aromáticos fue dado para el heteropoliácido de acidez intermedia pasada una hora de operación.

2.4. ESTABILIDAD CATALITICA EN EL TIEMPO

La actividad catalítica en función del tiempo de reacción se determinó mediante la reutilización de los catalizadores iniciales para un tiempo total de operación de dos horas. Los rendimientos de los productos adquiridos y la cuantificación de los compuestos presentes en el aceite pirolítico de estas pruebas se compararon con los obtenidos en las pruebas catalíticas iniciales y se muestran en las Tablas 6 y 7, respectivamente.

Tabla 6. Rendimientos obtenidos por catalizadores HPAs a diferente tiempo de operación

TIEMPO DE OPERACIÓN	CATALIZADOR HPA	PRUEBA	RENDIMIENTOS [%p]		
			ACEITE	CHAR	GAS
1 HORA	$H_3PW_{12}O_{40}$	PC1	30,18±0,63	50,10±0,16	8,90±0,11
	$H_4PVMo_{11}O_{40}$	PC2	37,69±0,41	47,26±1,11	7,95±0,28
	$H_3PMo_{12}O_{40}$	PC3	40,01±0,67	44,22±0,24	8,07±0,07
2 HORAS	$H_3PW_{12}O_{40}$	P1C1	38,01±2,10	44,55±0,16	8,23±0,22
	$H_4PVMo_{11}O_{40}$	P1C2	37,89±1,04	45,68±1,41	7,85±0,27
	$H_3PMo_{12}O_{40}$	P1C3	40,29±0,42	45,23±0,28	7,95±0,93

Se observa que existe un aumento de la producción de aceite debido a que el caucho aun no es totalmente consumido en un tiempo de 1h.

La Tabla 7 muestra que las concentraciones de los compuestos aromáticos observados varían de forma diferente para cada catalizador. El catalizador ($H_3PW_{12}O_{40}$) utilizado en las pruebas PC1, muestra una menor concentración de aromáticos en la primera hora de operación respecto a los demás HPAs, pero en la segunda hora, presenta un importante aumento de los mismos, por lo que se considera que este catalizador requiere un tiempo de activación mayor que los otros dos HPAs. El catalizador utilizado en las pruebas PC2 ($H_4PVMo_{11}O_{40}$), presenta un pequeño aumento en la concentración de los aromáticos tras la segunda hora de operación respecto a la primera, esto refleja que su tiempo de activación es rápido y se mantiene a lo largo de las dos horas. Por último, el catalizador usado en las PC3 ($H_3PMo_{12}O_{40}$), obtiene una gran reducción en la concentración de aromáticos al cabo de las dos horas, lo cual demuestra que su actividad catalítica en el tiempo

es muy corta (solo para la primera hora de operación) desactivándose más rápidamente que los otros dos catalizadores estudiados.

Tabla 7. Concentraciones de los principales compuestos en el aceite, obtenidos por catalizadores HPAs a diferentes tiempos de operación

TIEMPO DE OPERACIÓN	PRUEBA	CONCENTRACIÓN DE LOS PRINCIPALES AROMÁTICOS [%p]								
		T	EB	<i>o,m,p</i> X	ES	TMB	<i>o,m,p</i> C	O.A	L	O.N.A
1 HORA	PC1	1,68	1,57	2,35	1,02	3,10	11,04	8,89	1,03	1,82
	PC2	2,20	3,02	3,99	2,33	3,82	15,99	5,87	2,01	3,40
	PC3	4,81	3,50	4,07	2,50	3,12	14,70	4,96	0,94	3,40
2 HORAS	P1C1	4,27	4,26	5,48	2,78	4,10	13,76	6,49	1,52	3,70
	P1C2	4,08	3,44	4,94	3,33	4,99	15,15	4,42	3,49	4,42
	P1C3	0,66	1,08	1,65	1,09	2,03	9,08	3,65	4,57	1,94

Dado que con los resultados anteriores no se puede determinar si los catalizadores $H_3PW_{12}O_{40}$ y $H_4PVMo_{11}O_{40}$ se desactivan, se decide realizar una tercera serie de pruebas catalíticas reutilizando por segunda vez los catalizadores con el fin de determinar si su actividad catalítica se mantiene constante.

Figura 5. Actividad catalítica de los HPAs a lo largo del tiempo de operación.

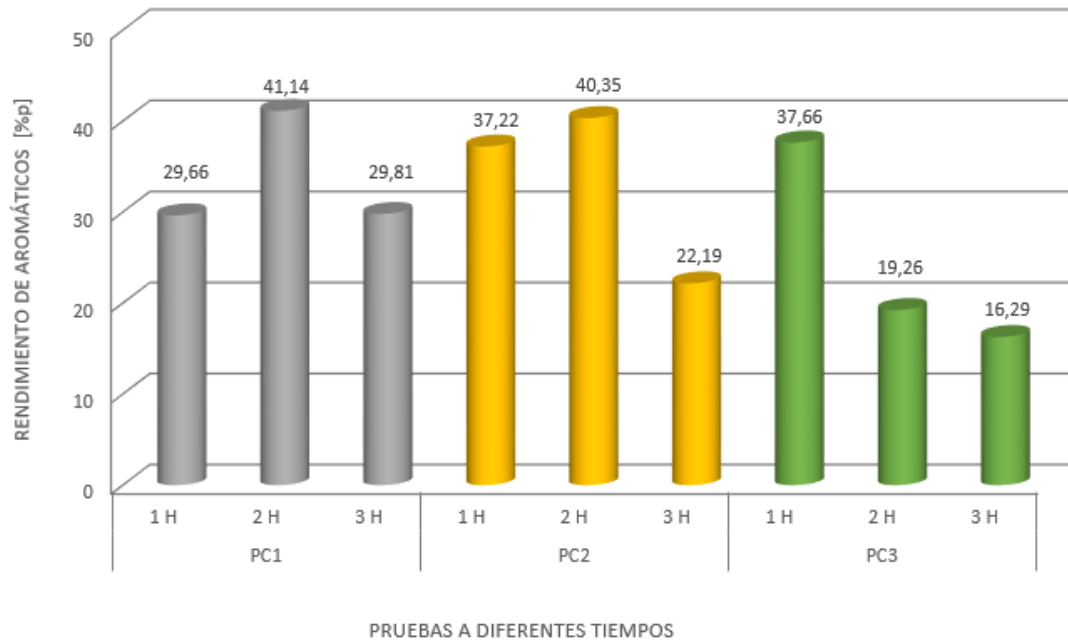
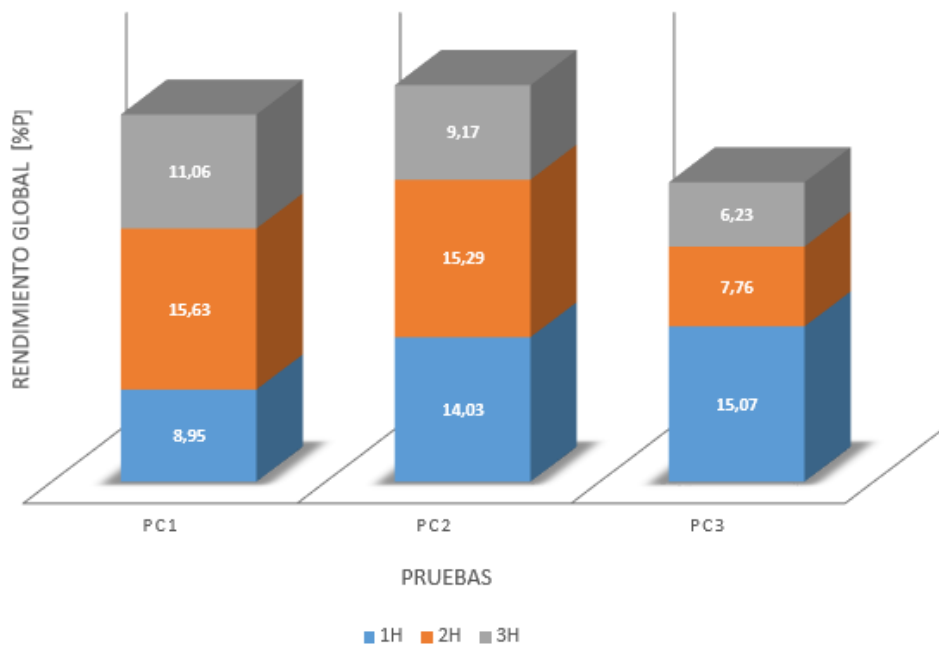


Figura 6. Rendimiento global de aromáticos a lo largo del tiempo de operación.



La Figura 5 muestra el efecto del tiempo de operación en el rendimiento de aromáticos en el aceite reportado a la cantidad de aceite producido, mientras que la Figura 6 muestra el rendimiento de aromáticos totales reportados a la cantidad de caucho inicial. Se puede observar que no existe una relación entre el rendimiento de aceite y el rendimiento total de aromáticos, como también ha sido observado en la literatura [10] [17]. Además, se evidencia que para un periodo de operación de tres horas, todos los catalizadores presentan una desactivación reflejada en la disminución del rendimiento de aromáticos. Por último, se observa que la producción de aromáticos con el uso de los HPAs está limitada tanto por el tiempo de activación que requiere cada catalizador como por su desactivación, lo cual permite afirmar que el desempeño de los dos primeros catalizadores ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ y $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$), es mucho mejor que el del $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, pues estos logran mantener su activación hasta dos horas de operación.

Cantidad de coque adherido a los catalizadores HPAs

El análisis termogravimétrico se realizó con el fin de determinar la cantidad de coque adherido a los catalizadores luego de 2 y 3 horas de operación, para esto se tuvo en cuenta la temperatura de descomposición de los HPAs que está por encima de 350 y 465°C. En este estudio se considerará como coque las pérdidas de masa ocurridas a temperaturas superiores a los 600°C en atmósfera de aire. Los termogramas para cada prueba se presentan en el Anexo E. La Tabla 9, se observa la pérdida de masa de cada catalizador a diferentes temperaturas.

Tabla 8. Pérdidas de masa para cada HPA a diferentes temperaturas

PÉRDIDAS [%p]					
Catalizador	Tiempo de operación	Humedad y volátiles	HPAs	Compuestos Ligeros	Coque
Temperatura [°C]		25-150	150-600	-	-
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	2 Horas	1,58	19,87	-	-
	3 Horas	2,06	22,36	-	-
Temperatura [°C]		25-150	150-400	400-600	600-950
H ₄ PMo ₁₁ VO ₄₀	2 Horas	2,33	18,17	9,13	12,11
	3 Horas	2,29	17,35	17,50	10,91
Temperatura [°C]		25-150	150-400	400-600	600-950
H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	2 Horas	2,87	16,86	15,44	10,79
	3 Horas	2,19	16,24	16,98	9,61

Los tres catalizadores muestran pérdidas de humedad y otros compuestos volátiles hasta los 150°C. El catalizador H₃PW₁₂O₄₀, presenta porcentajes más bajos en comparación a los demás catalizadores.

La descomposición de los HPAs soportados en la SiO₂ se da en diferentes rangos de temperatura. Para el H₃PW₁₂O₄₀, el termograma solo muestra una gran pérdida entre 150 a 600°C que no puede ser atribuida a varios eventos de descomposición. Sin embargo es posible que en este rango de temperatura se esté observando la descomposición de dicho HPA, la cual se da a mayor temperatura que para los otros dos catalizadores ya que la disposición de los átomos de tungsteno en este HPA, aumentan su estabilidad térmica [20].

En el caso de los otros dos catalizadores, el termograma muestra dos diferentes pérdidas en el rango entre 150 y 600°C, permitiendo suponer que en el rango de

temperatura 150-400°C se estaría dando la descomposición de estos dos HPA para después observar entre 400 y 600°C la descomposición de otros componentes productos de la reacción de pirólisis. Para los tres catalizadores, la pérdida de masa asociada a la descomposición del HPA concuerda con lo inicialmente impregnado en cada catalizador que era de aproximadamente 20%p.

La última pérdida de masa observada en los dos últimos catalizadores de la Tabla 9 fue atribuida a compuestos más pesados que en este estudio fueron asociados a coque. Cabe resaltar que para el caso del HPA con Tugsteno, no se observó una pérdida de masa a temperaturas superiores a los 600°C. Los resultados aquí presentados permiten suponer que la cantidad de coque depositada en los catalizadores es de aproximadamente 10%; cantidad que parece permanecer constante entre 2 y 3h de tiempo de reacción.

3. CONCLUSIONES

El uso de catalizadores HPAs en la pirólisis de llanta proporciona un aumento en la producción de aromáticos en el aceite, respecto a los resultados de pirólisis térmica y catalítica con catalizadores tipo zeolitas. El rendimiento global de aromáticos depende principalmente de la acidez del catalizador y del tiempo de activación que este requiere. La formación de coque solo se muestra en dos catalizadores, el $H_4PMo_{11}VO_{40}$ y $H_3PMo_{12}O_{40}$, el cual se mantiene casi constante entre los tiempos de operación de 2 y 3 horas.

El ácido fosfotungstico ($H_3PW_{12}O_{40}$) es el más ácido de los HPAs y requiere un periodo de activación de más de 1 hora para facilitar la producción de aromáticos a concentraciones superiores a las obtenidos por los otros HPAs.

El ácido vanadosofosfomolibdico ($H_4PMo_{11}VO_{40}$) es el menos ácido de los tres, pero su actividad catalítica se ve favorecida por el corto tiempo de activación que necesita y por la facilidad para mantenerse activo en diferentes tiempos de operación, además es el HPA que mayor producción de aromáticos genera.

Por último, el ácido fosfomolibdico ($H_3PMo_{12}O_{40}$) pareciera ser el mejor de los HPAs utilizados, ya que su tiempo de activación es el más corto en comparación con los otros dos y por lo tanto en la primer hora de operación presenta la mayor concentración de aromáticos, sin embargo, su desactivación es muy rápida y tras la segunda hora de operación, la concentración de aromáticos decae considerablemente.

4. RECOMENDACIONES

Se recomienda incrementar el área de transferencia de calor en las trampas de enfriamiento para favorecer la condensación de aceite, si no es posible cambiar la estructura de las trampas, se aconseja utilizar un baño refrigerante (mezcla de hielo seco y acetona) en lugar de los sólidos utilizados (hielo seco).

Utilizar un equipo adecuado para optimizar la medición de flujo de salida de gases y evitar errores por balance de masa, así como de mejorar la recolección de los mismos, para poder cuantificar los compuestos presentes en ellos.

BIBLIOGRAFÍA

1. COLOMBIA. MINISTERIO DE AMBIENTE, VIVIENDA Y DESARROLLO TERRITORIAL. Resolución 1457. Julio 29, 2010. Por la cual se establecen los sistemas de recolección selectiva y gestión ambiental de llantas usadas y se adoptan otras disposiciones. Diario oficial. Bogotá, D.C.
2. DOWNARD, J., *et al.* Uncontrolled combustion of shredded tires in a landfill Part 1: Characterization of gaseous and particulate emissions. *Atmospheric Environment*, 2015, vol.104, p.195-204.
3. REISMAN, J. Emisiones al aire de la combustión de llantas usadas California, Estados Unidos, Octubre, 1997.
4. HERNANDEZ, G. Plan tecnológico del proceso de reciclado de llantas. Tesis de Maestría. Querétaro, México: Universidad Autónoma de Querétaro, 2013.
5. PARQUE AMBIENTAL MUNDO LIMPIO S.A. Reciclaje de llantas. Consultado el 27 de marzo de 2015. Disponible en: <http://www.mundolimpio.com.co/productos>.

6. KLEAN INDUSTRIES INC. Energy technologies: Pyrolysis. Consultado el 6 de abril de 2015. Disponible en: <http://www.kleanindustries.com/s/Pyrolysis.asp>

7. KOOL MANUFACTURING COMPANY. Design and build pyrolysis energy recovery systems. Consultado el 1 de abril de 2015. Disponible en: <http://www.koolmanufacturing.com/contact.html>

8. REACECOL GREEN S.A.S. Primera organización en Latinoamérica con tecnología para la recuperación y reutilización de residuos contaminantes como llantas, plásticos, petroquímicos y sus derivados. Consultado el 10 de marzo de 2015. Disponible en: <http://www.reacecolgreensas.com/reacecol-pruebas/preguntas-frecuentes-reacecol.html>

9. WILLIAMS, P., BRINDLE, A. Aromatic chemicals from the catalytic pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2003, vol.67, p.143-164.

10. JUMA, M., KORE, Z., ANNUS, J., MARKOŠ, J., & JELEMENSKÝ, L. Pyrolysis and combustion of scrap tire. *Petroleum & Coal*, 2006, vol.48, No.1, p.15-26.

11. MARTÍNEZ, J., MURILLO, R., PUY, N., GARCÍA, T., NAVARRO, M., MASTRAL, A. Waste tire pyrolysis—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013, vol.23, p.179-213.

12. STELLMAN, J., MCCAN, M., *et al.* Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo. Ed. Chantal Dufresne, Madrid, España, 2001, vol.4, p.282-339.

13. KAR, Y. Catalytic pyrolysis of car tire waste using expanded perlite. *Waste Management*, 2011, vol.31, p.1772-1782.

14. SÁNCHEZ, Y., VILLAMIZAR, D. Estudio experimental de la pirólisis intermedia de caucho de llanta usada para la producción de combustibles líquidos. Tesis de pregrado. Bucaramanga, Santander: Universidad Industrial de Santander, Escuela de Ingeniería Química, 2014.

15. WILLIAMS, P., BRINDEL, A. Catalytic pyrolysis of tires: influence of catalyst temperature. Elsevier Science Ltd, *Fuel*, 2002, vol.81, p.2425-2434.

16. OLAZAR, M., BILBAO, J., LOPEZ, G., AGUADO, R., ARABIOURRUTIA, M. Effect of acid catalysts on scrap tire pyrolysis under fast heating conditions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2008, vol.82, p.199-204.

17. ARABIOURRUTIA, M., BARONA, A., OLAZAR, M., BILBAO, J., LOPEZ, G., AGUADO, R., HZSM-5 and HY Zeolite Catalyst Performance in the Pyrolysis of Tires in a Conical Spouted Bed Reactor. American Chemical Society, 2008, vol.47, p.7600-7609.
18. KOZHEVNIKOV, I.V. Sustainable heterogeneous acid catalysis by heteropoly acids. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2007, vol.262, p. 86-92.
19. TIMOFEEVA, M. N. Acid catalysis by heteropoly acids. Applied Catalysis A: General, 2003, vol.256, p.19-35.
20. HENRIQUEZ, M.A., SILVA, M. Preparación de catalizadores superácidos del tipo heteropoliácido soportados para el estudio de la reacción de alquilación de tolueno con 1-dodeceno. Tesis de pregrado. Caracas, Venezuela: Universidad Central de Venezuela, 2013.
21. SAZO, V., LÓPEZ, C., GOLDWASSER, M., FELIU, J., PÉREZ P. Síntesis y caracterización de catalizadores HPW/AISBA-15, y su evaluación en la reacción de esterificación del ácido benzoico con metanol. Caracas, Venezuela, Universidad Central de Venezuela, Escuela de Química, Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica, 2012.

22. ACOSTA, R., MONCADA, S., MARADEI, P., NABARLATZ, D. Estudio preliminar de la producción de aceite y carbón mediante pirólisis intermedia de caucho de llantas usadas. Universidad Industrial de Santander, Grupo de Investigación INTERFASE, Escuela de Ingeniería Química. Bucaramanga, Santander, 2013.
23. MONCADA S. Análisis de la producción de aceite y char por pirólisis intermedia del caucho proveniente de las llantas usadas. Tesis de pregrado. Bucaramanga, Santander: Universidad Industrial de Santander, Escuela de Ingeniería Química, 2013.
24. FAIX, O. *et al.* Thermal degradation products of wood. Gas chromatographic separation and mass spectrometric characterization of monomeric lignin derived products. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 1990, vol.48, p.281-285.
25. SCANLON, J. WILLIS, D. Calculation of flame ionization detector relative response factors using the effective carbon number. *Journal of Chromatographic Science*, 1985, vol. 23, p. 333-340.
26. KATRITZKY, A., *et al.* Prediction of gas chromatographic retention times and response factors using a general quantitative structure-property relationship treatment. Gainesville, Florida, United States. University of Florida, Department of Chemistry, Center for heterocyclic compounds, 1994, vol.66, p.1799–1807.

27. DŨNG, N., MHODMONTHIN, A., WONGKASEMJIT, S., JITKARNKA, S. Effects of ITQ-21 and ITQ-24 as zeolite additives on the oil products obtained from the catalytic pyrolysis of waste tire. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2009, vol.85, p.338-344.
28. PINES H. *et al.*, Pyrolysis of d-Limonene and of Related Hydrocarbons. *Mechanisms of Pyrolysis*, 1995, vol.77, p. 4370.
29. WEI Q. *et al.*, Pyrolysis of waste tire on ZSM-5 zeolite with enhanced catalytic activities. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, vol.91, p.2389-2395.
30. TRAYNOR S., CROWLEY, K., COCKER W. The pyrolysis of limonene – A reappraisal. *Journal Chemical Research*, 1981, vol.7, p.175.
31. BOXIONG, S., WU, C., WANG, T., GUO, B., LIANG, C. Pyrolysis of waste tyres with zeolite USY and ZSM-5 catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, vol.73, p.150-157.
32. BABU, B., PARAMESWARAM, G., KUMAR, A., PRASAD, P.S., LINGAIAH, N. Vanadium containing heteropoly molybdates as precursors for the preparation of Mo-V-P oxides supported on alumina catalysts for ammoxidation of *m*-xylene. *Applied Catalysis A: General*, 2012, p. 339-345.

33.KO, D., MUI, E., LAU, K., MCKAY, G. Production of activated carbons from waste tire-process design and economical analysis. *Waste Management*, 2004, vol.24, p.875-880.

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

BIBLIOGRAFIA

ACOSTA, R., MONCADA, S., MARADEI, P., NABARLATZ, D. Estudio preliminar de la producción de aceite y carbón mediante pirólisis intermedia de caucho de llantas usadas. Universidad Industrial de Santander, Grupo de Investigación INTERFASE, Escuela de Ingeniería Química. Bucaramanga, Santander, 2013.

ARABIOURRUTIA, M., BARONA, A., OLAZAR, M., BILBAO, J., LOPEZ, G., AGUADO, R., HZSM-5 and HY Zeolite Catalyst Performance in the Pyrolysis of Tires in a Conical Spouted Bed Reactor. American Chemical Society, 2008, vol.47, p.7600-7609.

BABU, B., PARAMESWARAM, G., KUMAR, A., PRASAD, P.S., LINGAIAH, N. Vanadium containing heteropoly molybdates as precursors for the preparation of Mo-V-P oxides supported on alumina catalysts for ammoxidation of *m*-xylene. Applied Catalysis A: General, 2012, p. 339-345.

BOXIONG, S., WU, C., WANG, T., GUO, B., LIANG, C. Pyrolysis of waste tyres with zeolite USY and ZSM-5 catalysts. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, vol.73, p.150-157.

COLOMBIA. MINISTERIO DE AMBIENTE, VIVIENDA Y DESARROLLO TERRITORIAL. Resolución 1457. Julio 29, 2010. Por la cual se establecen los

sistemas de recolección selectiva y gestión ambiental de llantas usadas y se adoptan otras disposiciones. Diario oficial. Bogotá, D.C.

DOWNARD, J., *et al.* Uncontrolled combustion of shredded tires in a landfill Part 1: Characterization of gaseous and particulate emissions. *Atmospheric Environment*, 2015, vol.104, p.195-204.

DÜNG, N., MHODMONTHIN, A., WONGKASEMJIT, S., JITKARNKA, S. Effects of ITQ-21 and ITQ-24 as zeolite additives on the oil products obtained from the catalytic pyrolysis of waste tire. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2009, vol.85, p.338-344.

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

HENRIQUEZ, M.A., SILVA, M. Preparación de catalizadores superácidos del tipo heteropoliácido soportados para el estudio de la reacción de alquilación de tolueno con 1-dodeceno. Tesis de pregrado. Caracas, Venezuela: Universidad Central de Venezuela, 2013.

HERNANDEZ, G. Plan tecnológico del proceso de reciclado de llantas. Tesis de Maestría. Querétaro, México: Universidad Autónoma de Querétaro, 2013.

JUMA, M., KORE, Z., ANNUS, J., MARKOŠ, J., & JELEMENSKÝ, L. Pyrolysis and combustion of scrap tire. *Petroleum & Coal*, 2006, vol.48, No.1, p.15-26.

KAR, Y. Catalytic pyrolysis of car tire waste using expanded perlite. *Waste Management*, 2011, vol.31, p.1772-1782.

KATRITZKY, A., *et al.* Prediction of gas chromatographic retention times and response factors using a general quantitative structure-property relationship treatment. Gainesville, Florida, United States. University of Florida, Department of Chemistry, Center for heterocyclic compounds, 1994, vol.66, p.1799–1807.

KLEAN INDUSTRIES INC. Energy technologies: Pyrolysis. Consultado el 6 de abril de 2015. Disponible en: <http://www.kleanindustries.com/s/Pyrolysis.asp>

KO, D., MUI, E., LAU, K., MCKAY, G. Production of activated carbons from waste tire-process design and economical analysis. *Waste Management*, 2004, vol.24, p.875-880.

KOOL MANUFACTURING COMPANY. Design and build pyrolysis energy recovery systems. Consultado el 1 de abril de 2015. Disponible en: <http://www.koolmanufacturing.com/contact.html>

KOZHEVNIKOV, I.V. Sustainable heterogeneous acid catalysis by heteropoly acids. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007, vol.262, p. 86-92.

MARTÍNEZ, J., MURILLO, R., PUY, N., GARCÍA, T., NAVARRO, M., MASTRAL, A. Waste tire pyrolysis—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013, vol.23, p.179-213.

MONCADA S. Análisis de la producción de aceite y char por pirólisis intermedia del caucho proveniente de las llantas usadas. Tesis de pregrado. Bucaramanga, Santander: Universidad Industrial de Santander, Escuela de Ingeniería Química, 2013.

OLAZAR, M., BILBAO, J., LOPEZ, G., AGUADO, R., ARABIOURRUTIA, M. Effect of acid catalysts on scrap tire pyrolysis under fast heating conditions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2008, vol.82, p.199-204.

PARQUE AMBIENTAL MUNDO LIMPIO S.A. Reciclaje de llantas. Consultado el 27 de marzo de 2015. Disponible en: <http://www.mundolimpio.com.co/productos>.

PINES H. *et al.*, Pyrolysis of d-Limonene and of Related Hydrocarbons. *Mechanisms of Pyrolysis*, 1995, vol.77, p. 4370.

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

REACECOL GREEN S.A.S. Primera organización en Latinoamérica con tecnología para la recuperación y reutilización de residuos contaminantes como llantas, plásticos, petroquímicos y sus derivados. Consultado el 10 de marzo de 2015. Disponible en: <http://www.reacecolgreensas.com/reacecol-pruebas/preguntas-frecuentes-reacecol.html>

REISMAN, J. Emisiones al aire de la combustión de llantas usadas California, Estados Unidos, Octubre, 1997.

SÁNCHEZ, Y., VILLAMIZAR, D. Estudio experimental de la pirólisis intermedia de caucho de llanta usada para la producción de combustibles líquidos. Tesis de pregrado. Bucaramanga, Santander: Universidad Industrial de Santander, Escuela de Ingeniería Química, 2014.

SAZO, V., LÓPEZ, C., GOLDWASSER, M., FELIU, J., PÉREZ P. Síntesis y caracterización de catalizadores HPW/AISBA-15, y su evaluación en la reacción de esterificación del ácido benzoico con metanol. Caracas, Venezuela, Universidad Central de Venezuela, Escuela de Química, Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica, 2012.

SCANLON, J. WILLIS, D. Calculation of flame ionization detector relative response factors using the effective carbon number. *Journal of Chromatographic Science*, 1985, vol. 23, p. 333-340.

STELLMAN, J., MCCAN, M., *et al.* Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo. Ed. Chantal Dufresne, Madrid, España, 2001, vol.4, p.282-339.

TIMOFEEVA, M. N. Acid catalysis by heteropoly acids. *Applied Catalysis A: General*, 2003, vol.256, p.19-35.

TRAYNOR S., CROWLEY, K., COCKER W. The pyrolysis of limonene – A reappraisal. *Journal Chemical Research*, 1981, vol.7, p.175.

WEI Q. *et al.*, Pyrolysis of waste tire on ZSM-5 zeolite with enhanced catalytic activities. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, vol.91, p.2389-2395.

WILLIAMS, P., BRINDEL, A. Catalytic pyrolysis of tires: influence of catalyst temperature. Elsevier Science Ltd, *Fuel*, 2002, vol.81, p.2425-2434.

WILLIAMS, P., BRINDLE, A. Aromatic chemicals from the catalytic pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2003, vol.67, p.143-164.

ANEXOS

ANEXO A. CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA

El lote de llanta utilizado en esta investigación tiene un tamaño de partícula menor a 1mm, posee una densidad real de $511,86 \pm 0,06 \text{ Kg/m}^3$ [14] y una densidad aparente de $347,7 \pm 0,01 \text{ Kg/m}^3$ [23].

Acosta *et al.* [22], realizaron la caracterización de la llanta mediante análisis elemental siguiendo la norma ASTM D-5373-08 y usaron un equipo de análisis marca LECO, modelo TruSpec Micro; para el análisis próximo utilizaron una balanza de termogravimetría ATG 2050, marca TA instruments, siguiendo la norma ASTM D7582. Los resultados de los análisis elemental y próximos (Figura 1 y Figura 2 – Anexo A), se presentan en la Tabla 1-Anexo A y concuerdan con los reportados por algunos autores en la literatura [33] [34].

Tabla 1- Anexo A. Análisis del caucho de llanta triturada.

TIPO DE ANÁLISIS	COMPONENTE	%p/p	TIPO DE ANÁLISIS	COMPONENTE	%p/p
ELEMENTAL	C	80,84	PRÓXIMO	Humedad	1,197
	H	7,52		Volátiles	65,41
	O	2,82		Carbono fijo	27,31
	N	1,41		Cenizas	6,082
	S	1,41			
	Cenizas	6,00			

- ANÁLISIS PRÓXIMO

Figura 1 - Anexo A. Análisis próximo de la llanta triturada.

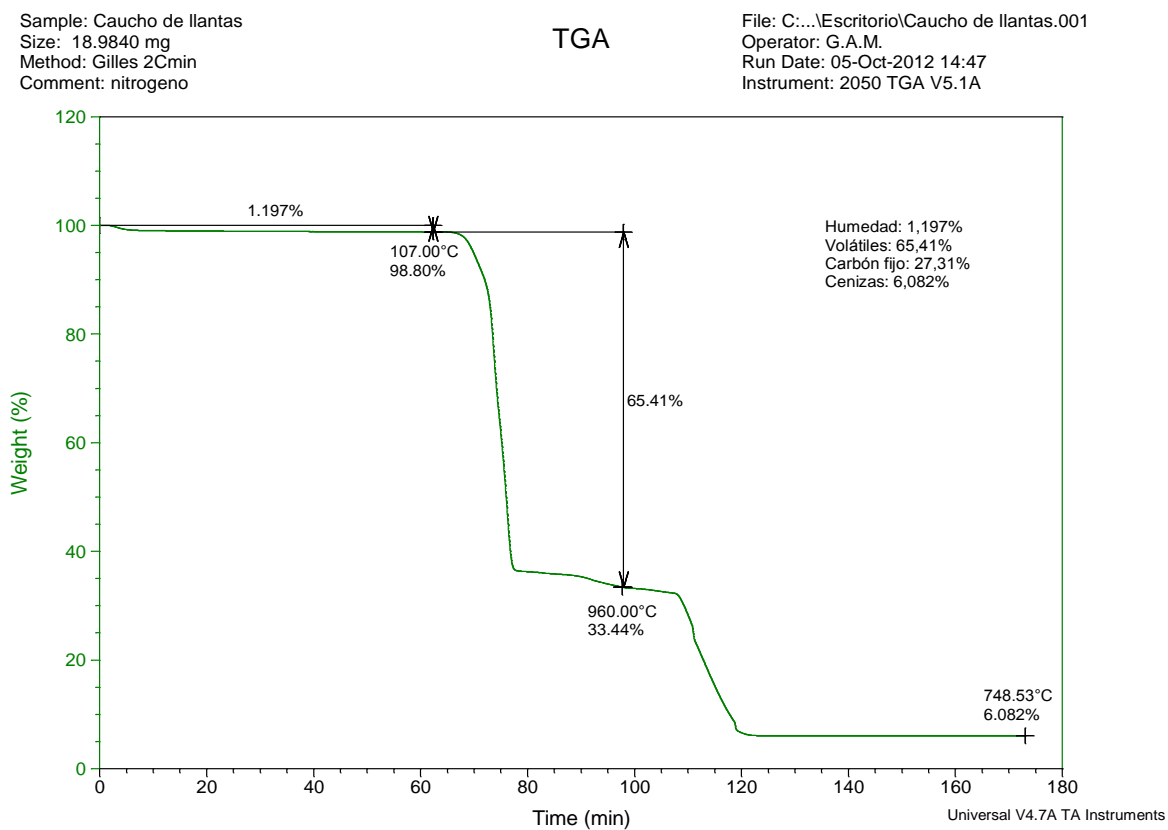
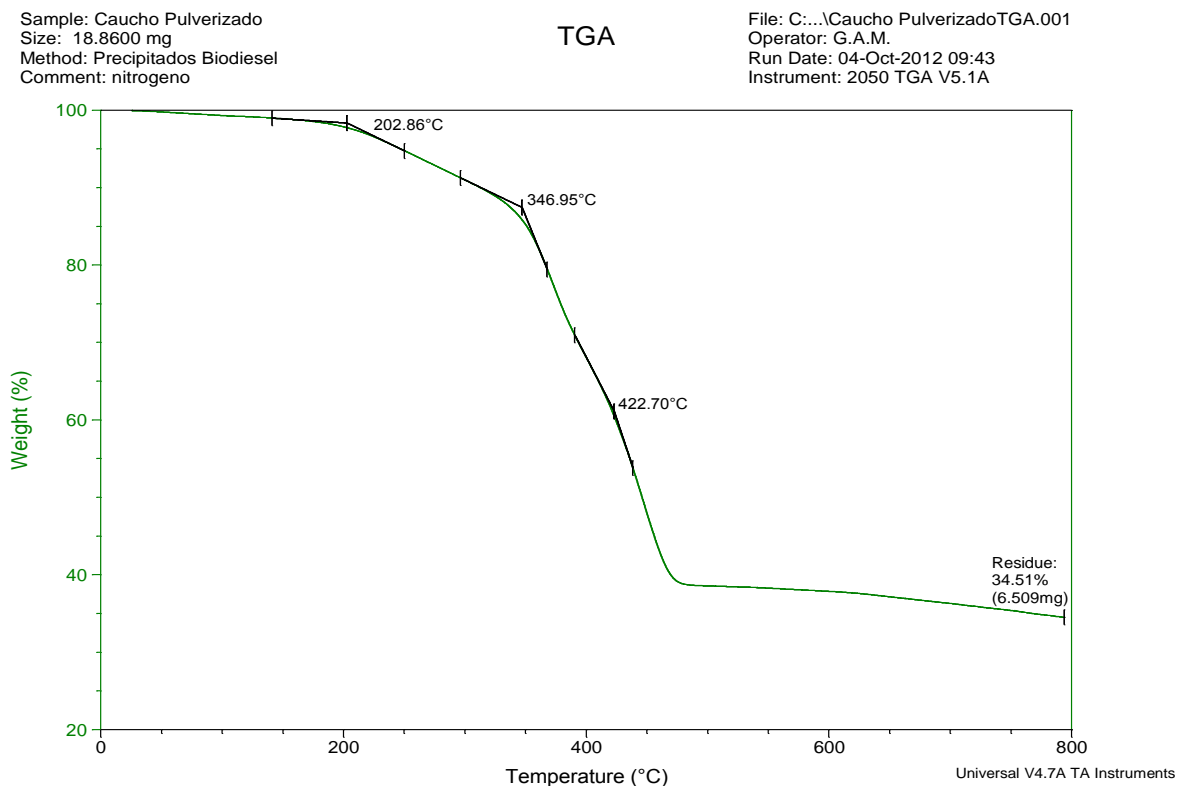


Figura 2 - Anexo A. Análisis próximo de la llanta triturada.



Sánchez, *et al.* [14], realizaron los análisis próximos del NR (Figura 3-Anexo A), BR (Figura 4-Anexo A), SR (Figura 5-Anexo A) y SBR (Figura 6-Anexo A). Luego de realizar las curvas de calibración y los cálculos necesarios para hallar la concentración en peso del NR, BR y SBR en la llanta, reportaron como resultado en la cuantificación de la composición del caucho de llanta que el componente principal es el caucho natural (NR), como se puede ver en la Tabla 2- Anexo A.

Tabla 2- Anexo A. CONCENTRACION DE NR, SBR Y BR PRESENTE EN LA LLANTA.

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

* Calculado por diferencia.

Fuente: Sánchez *et al.*, 2014.

- ANALISIS PROXIMOS DE NR, SBR, BR Y

Figura 3 - Anexo A. Análisis próximo de Caucho natural (NR).

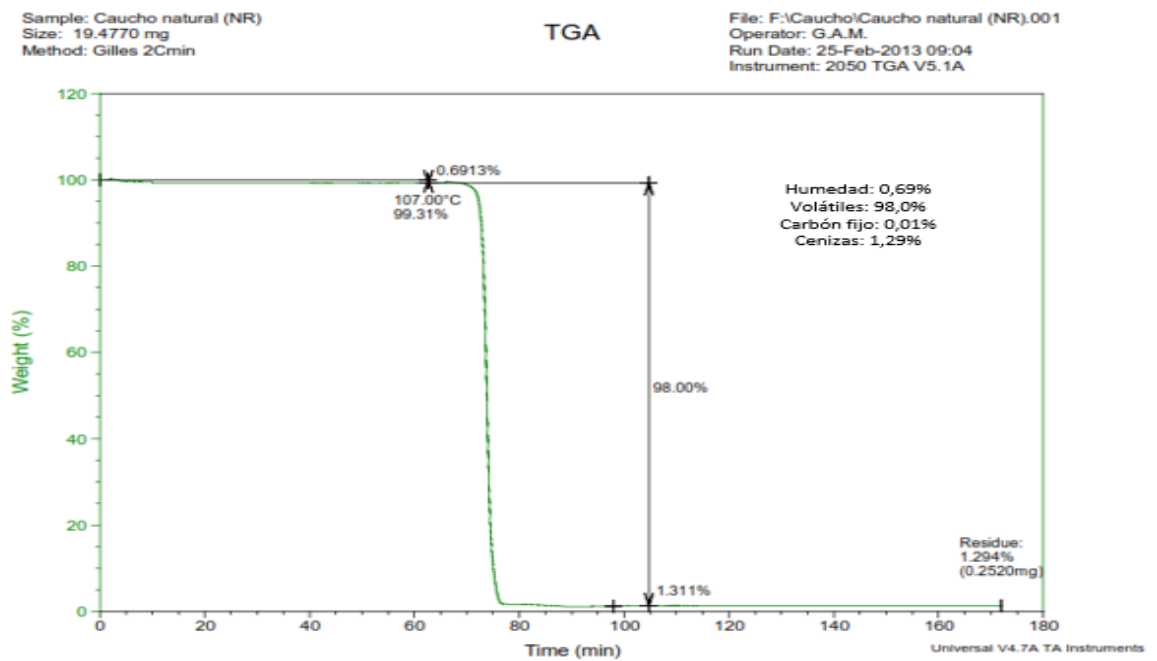


Figura 4 - Anexo A. Análisis próximo de Butadieno (BR).

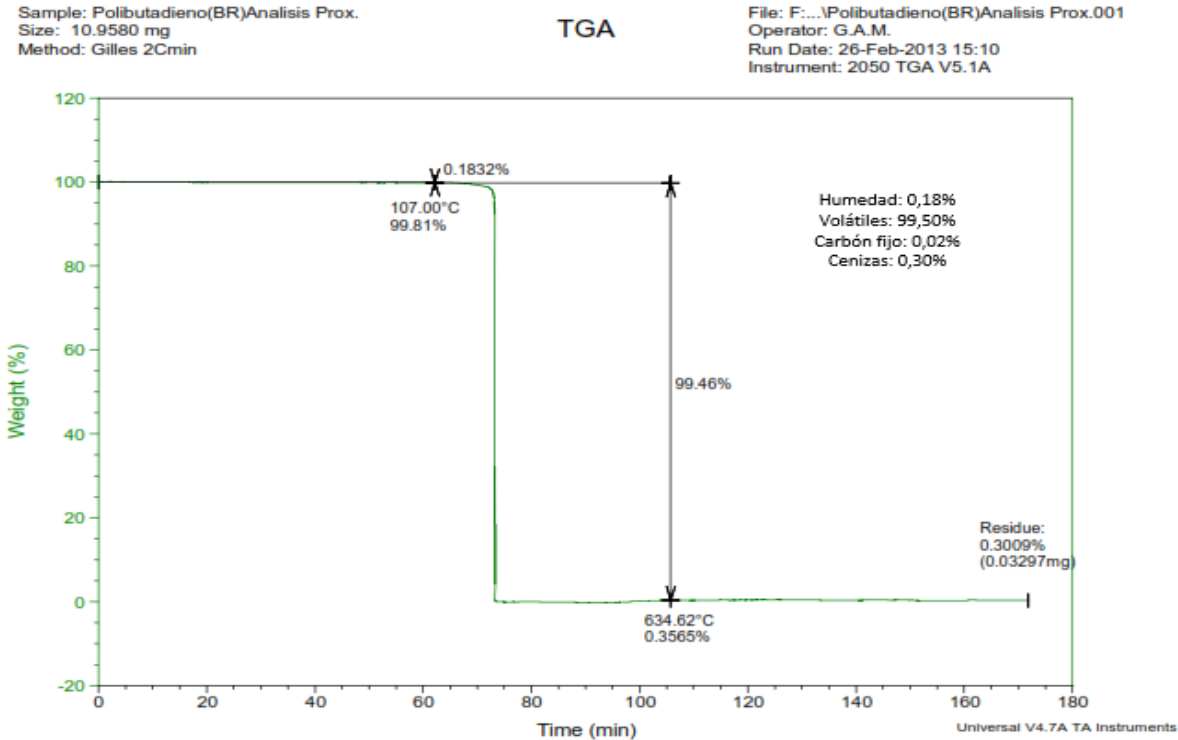


Figura 5 - Anexo A. Análisis próximo de Estireno (SR).

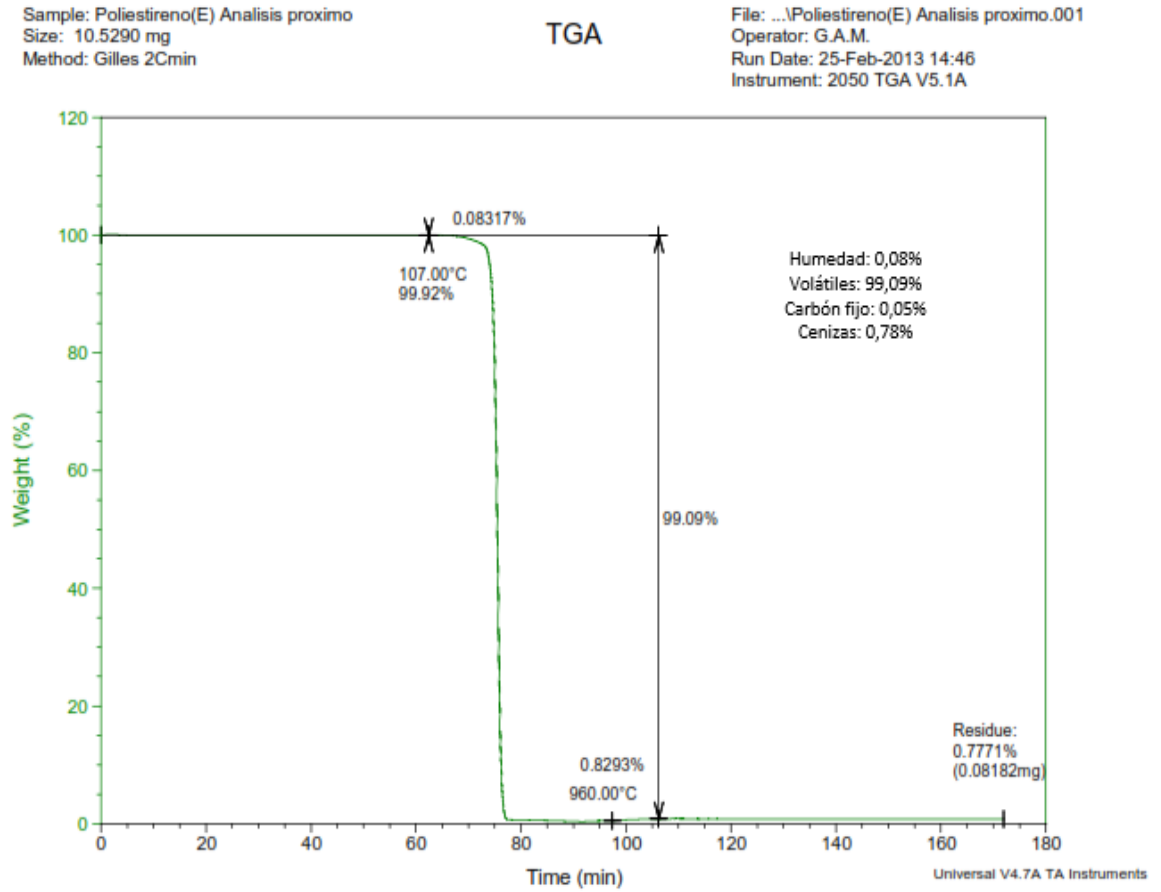
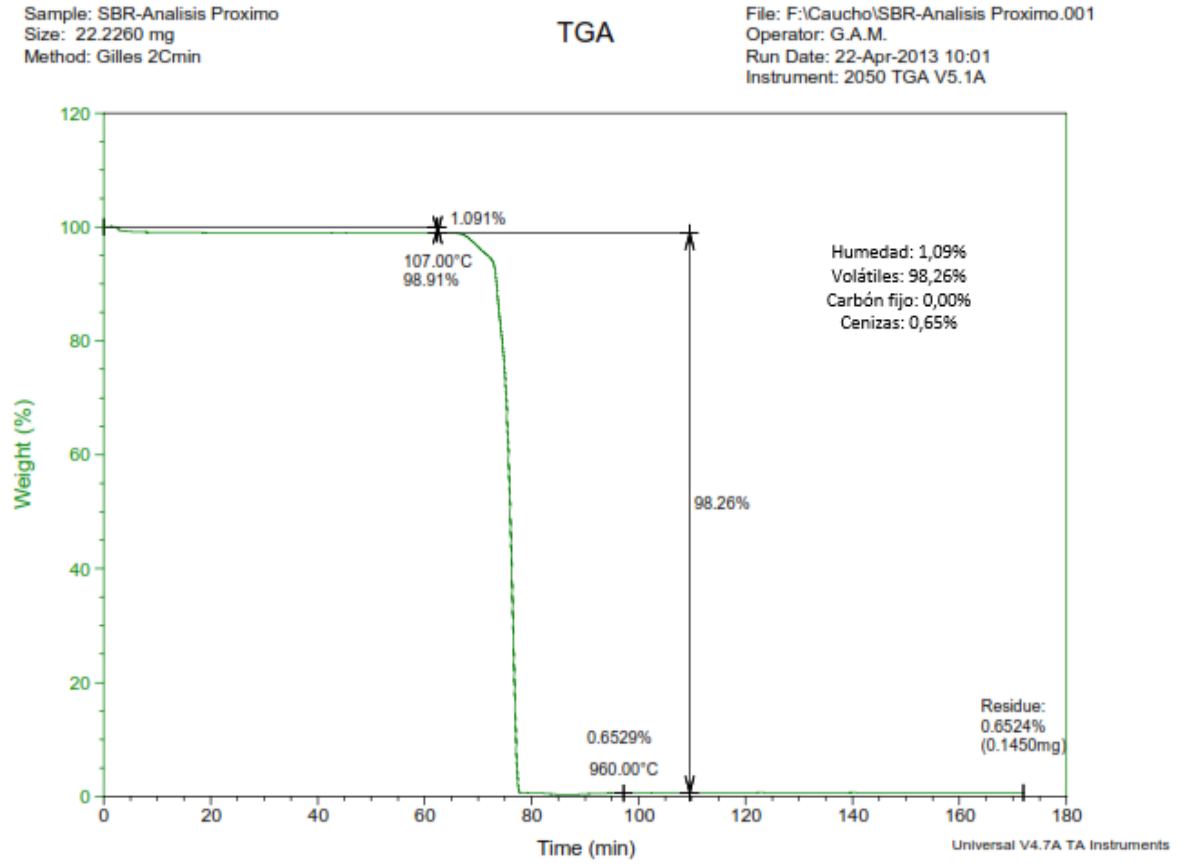


Figura 6 - Anexo A. Análisis próximo de Estireno-Butadieno (SBR).



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

PROTOCOLO DE CARGAS

- CANTIDAD DE LLANTA

El lote de llantas utilizado tiene un tamaño de partícula inferior a 1 mm y tiene una densidad aparente de 347,7 Kg/m³ de acuerdo a Moncada S. [23]. A partir de estos datos se calcula la cantidad de materia prima necesaria que será la misma para todas las pruebas, según la siguiente expresión:

$$m = \rho_{apa} * \pi * r^2 * h$$

Donde ρ_{apa} es la densidad aparente, r es el radio del reactor que es igual a 0,9 cm y h es la altura del lecho que corresponde a 11 cm.

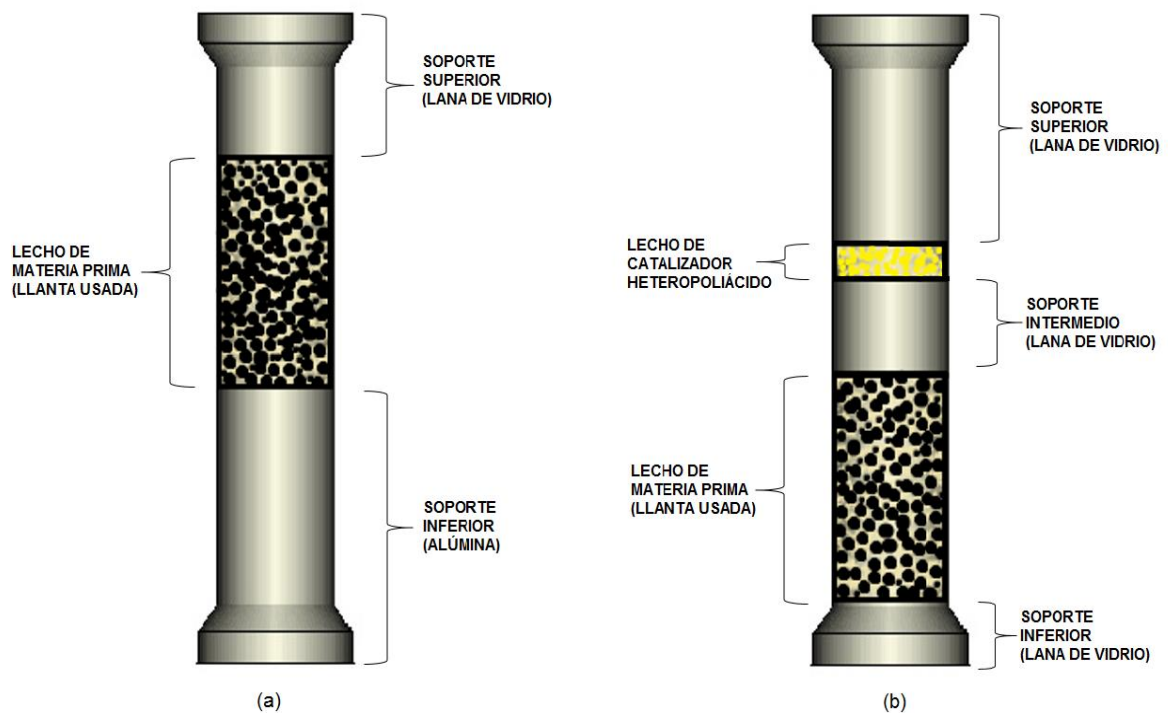
- CANTIDAD DE LANA DE VIDRIO O ALÚMINA

La cantidad de lana de vidrio o alúmina empleados como soporte del lecho de llanta y catalizador depende del tipo de prueba a realizar.

Pirólisis térmica: En esta prueba el reactor se divide en tres secciones de la siguiente forma: soporte inferior que en este caso es alúmina (12 cm), el lecho de llanta (11 cm) y el soporte superior que es lana de vidrio (7,5 cm). El reactor debe quedar cargado como se muestra en la Figura 7 (a) - Anexo B.

Pirólisis catalítica: Para este tipo de prueba el reactor debe dividirse en cinco secciones que quedan repartidas de la siguiente manera: el soporte inferior (2,5 cm), el lecho de llanta (11 cm), el soporte intermedio (5 cm), el lecho de catalizador (1 cm) y el soporte superior (11 cm). Los soportes superior, intermedio e inferior para la pirolisis catalítica siempre son lana de vidrio. El reactor debe quedar cargado como se muestra en la Figura 7 (b)- Anexo B.

Figura 7 – Anexo B. Esquema del reactor cargado. (a) Pirólisis Térmica. (b) Pirólisis Catalítica.



- CANTIDAD DE CATALIZADOR

La cantidad de catalizador a utilizar es de aproximadamente 2 gramos para cada prueba, que es la cantidad necesaria para tener una altura en el reactor de más o menos 1 cm.

- CARGA DEL REACTOR

Luego de tener las cantidades necesarias de los materiales y compuestos a utilizar se procede a cargar el reactor de la siguiente manera:

1. Se introduce el soporte de lana inferior, seguidamente y con cuidado se introduce la tapa inferior hasta que ajuste con el reactor y se compacta con las abrazaderas lo más fuerte para que quede cerrado lo mejor herméticamente posible para evitar fugas.
2. Luego de verificar que esté completamente cerrado la parte inferior del reactor se procede a adicionar con ayuda de un embudo la materia prima previamente pesada.
3. Si se va a realizar una pirólisis térmica se procede a terminar la carga del reactor con la lana de vidrio de 7,5 cm y a cerrar la parte superior del reactor de la misma forma que se cerró la inferior. Si la prueba a realizar es una

pirólisis catalítica, se introduce la lana de vidrio de 5 cm que corresponde al soporte intermedio.

4. El catalizador se añade con ayuda de un embudo después del soporte intermedio. Para terminar la carga se introduce la lana del soporte superior de 11 cm y se verifica el cierre del reactor de la misma forma que en la parte inferior.

Después de tener el reactor correctamente cargado como se muestra en la Figura 7, se cierra y se procede a ubicar el reactor en los soportes del horno y se conecta a las tuberías de entrada y salida. Las trampas 1 y 2 se deben pesar, pues con esos pesos iniciales se puede determinar la cantidad de aceite obtenido en la prueba. Para finalizar el protocolo de carga, se deben ajustar las trampas con las abrazaderas, poniendo en medio un caucho disponible para hacer el cierre lo más hermético posible.

PROTOCOLO DE PRUEBA DE FUGAS

Con el fin de garantizar la eficiencia del proceso y evitar pérdidas de presión, se debe realizar una prueba de fugas en todo el sistema antes de iniciar la pirolisis, así que después de tener cargado el reactor, el procedimiento de fugas es el siguiente:

1. Abrir todas las válvulas del sistema exceptuando la válvula de salida de gases a la atmosfera (v8).

2. Permitir que las tuberías se llenen de gas inerte (N_2) a una presión igual al doble de la presión de trabajo, es decir 2 barg. Verificar la presión en el flujómetro de gases digital y en la botella de N_2 ; cuando la presión este estable se procede a cerrar el flujómetro manual que regula la entrada del gas inerte.
3. Verificar la presión que marca el flujómetro digital y el manómetro, si ésta empieza a disminuir se debe aplicar una solución de agua-jabón en las uniones de la tubería y en el reactor. En el lugar donde se formen burbujas se encuentra la fuga que ocasiona la disminución en la presión del sistema.
4. Luego de corregir las fugas que sean evidentes se debe anotar la presión que marque el sistema y contabilizar un periodo de 2 horas. Si al finalizar el tiempo de fuga, la disminución de la presión es menor del 10% de la presión inicial se garantiza que el sistema está libre de fugas.

PROTOCOLO DE ARRANQUE Y PARADA

Para iniciar la prueba se deben seguir los siguientes pasos:

1. Se debe abrir la válvula de salida de gases a la atmosfera (v8) para así despresurizar el sistema.
2. Ajustar la presión del sistema a 1 barg con la botella de N_2 .

3. Ajustar el flujo necesario del gas inerte (N_2) con el flujómetro manual y esperar a que se estabilice.
4. Cerrar las válvulas v4 y v6, que son las válvulas de seguridad únicamente se abren si se presenta alguna obstrucción en la tubería o un daño en el filtro.
5. Cargar las trampas de condensación, la trampa 1 con hielo seco y la trampa 2 con hielo normal. Cuando el flujo de gas inerte se estabiliza, se debe referenciar la posición que se marca en el flujómetro de alimentación, para garantizar que en toda la prueba se mantiene el mismo flujo.
6. Conectar el cordón de calentamiento que está ubicado en la tubería que une la salida del reactor con las trampas de condensamiento y esperar hasta que tenga una temperatura igual o mayor de $180^\circ C$.
7. Conectar el horno, subir los tacos y fijar el set point de temperatura para el proceso. Cuando todo lo anterior se ha hecho, se procede a encender el horno girando la perilla de calentamiento de 0 a 1 y oprimiendo el botón de calentar que es de color verde y pasa a tener un color naranja. A partir de este momento se empieza la toma de datos en la bitácora cada dos minutos por una hora. Los datos que se deben tomar son temperaturas, presión y flujo de salida de gases; la bitácora en la que se registran estos datos se muestra en el anexo B.

Una vez se ha terminado el tiempo de operación de la prueba, se procede a apagar el reactor, los pasos a seguir para esto son:

8. Verificar que el flujo de salida de gases sea igual al que se fijó inicialmente para garantizar que las reacciones de descomposición térmica han finalizado.

9. Apagar el calentamiento del horno oprimiendo el botón naranja de calentar y confirmar que este vuelve a ponerse verde, girar la perilla de calentamiento de 1 a 0, y esperar a que la temperatura del horno empiece a disminuir. Cuando el controlador del horno registre una temperatura de 250° C se procede a abrir la chaqueta del horno para acelerar el proceso de enfriamiento del horno.

10. Finalmente, cuando la temperatura sea igual o menor de 50° C, se bajan los tacos del horno y se desconecta, así como también se cierra el paso de flujo de nitrógeno y se desconecta el cordón de calentamiento.

PROTOCOLO DE DESCARGA

Para llevar a cabo el protocolo de descarga se deben llevar a cabo los siguientes pasos:

1. Utilizando unos guantes de asbesto, se debe desmontar el reactor de los soportes del horno y esperar hasta que se encuentre a temperatura ambiente.
2. Retirar los restos de hielo de las trampas de enfriamiento, abrir las uniones de las tuberías de entrada y salida a las trampas y desmontarlas. Poner tapones en las tuberías y verter agua a más de 70°C dentro de las trampas,

posteriormente hacerles transitar aire comprimido a presión de 2 barg con el fin de extraer los restos de aceite que quedan adheridos a la tubería. Sacar el agua de las trampas y secarlas para luego abrirlas y pesar los platos de recolección del aceite.

3. Ubicar el reactor en un soporte universal y abrir la parte superior del reactor.
4. Se extrae la lana superior y se pesa para calcular la cantidad de aceite retenido en ella. Si es una pirólisis catalítica se debe extraer y pesar el catalizador y la lana, que se utiliza como soporte intermedio.
5. Retirar el char del reactor recolectándolo en papel aluminio e introducir un churrusco al reactor para garantizar que salga todo el char y posteriormente pesarlo.
6. Abrir la parte inferior del reactor y sacar la lana restante, pesarla y registrar su peso para reducir las pérdidas de masa en el balance.
7. Finalmente se debe limpiar en una cámara extractora de gases tanto el reactor como las tuberías de las trampas de condensación utilizando hexano, y haciéndoles transitar aire comprimido para garantizar que no queden residuos en las tuberías que afecten los resultados de futuras pruebas.

ANEXO C. FORMATO DE BITACORA EXPERIMENTAL

BITÁCORA EXPERIMENTAL										
FECHA:						DURACIÓN:				
TIPO DE PRUEBA:						NOMBRE:				
PESOS INICIALES [g]										
TRAMPA 1	TRAMPA 2	LLANTA	CATALIZADOR			LANA INFERIOR	LANA MEDIA	LANA SUPERIOR		
CONDICIONES DE OPERACIÓN		PRESIÓN [Bar]	TIEMPO DE RESIDENCIA [s]		FLUJO DE N ₂ [Nml/min]		TEMPERATURA SUP – INF [°C]			
TEMPERATURAS [° C]										
TIEMPO DE CALENTAMIENTO [min]	REACTOR SUPERIOR					REACTOR INFERIOR		HORNO SUPERIOR		HORNO INFERIOR
	CORDON DE CALENTAMIENTO					FLUJO DE SALIDA DE GASES [Nml/min]		FLUJO DE GASES [Nml/min]		PRESION [psia]
TIEMPO TOTAL DE PRUEBA [min]						RAMPA DE CALENTAMIENTO [°C/min]				
PESOS FINALES [g]										
TRAMPA 1	TRAMPA 2	CHAR	CATALIZADOR			LANA SUP.	LANA MEDIA	LANA INF.		
ACEITE RETENIDO EN TRAMPA 1		ACEITE RETENIDO EN TRAMPA 2			ACEITE RETENIDO EN LANAS		ACEITE TOTAL			
RENDIMIENTO DE ACEITE [%]		RENDIMIENTO DE GAS [%]			RENDIMIENTO DE CHAR [%]					

ANEXO D

ANEXO D. CUANTIFICACIÓN DE LOS COMPUESTOS PRESENTES EN EL ACEITE PIROLÍTICO

DISTRIBUCIÓN DE COMPUESTOS AROMÁTICOS EN EL ACEITE PIROLÍTICO (%p)											
PRUEBA		TÉRMICA	CATALÍTICA (1 HORA)			CATALÍTICA (2 HORAS)			CATALÍTICA (3 HORAS)		
COMPUESTO			PC1	PC2	PC3	P1C1	P1C2	P1C3	P2C1	P2C2	P2C3
AROMÁTICOS	TOLUENO	0,91	1,68	2,20	4,81	4,27	4,08	0,66	3,62	0,43	2,92
	ETILBENCENO	1,08	1,57	3,02	3,50	4,26	3,44	1,08	1,89	0,42	2,55
	<i>o,m,p</i> - XILENOS	1,48	2,35	3,99	4,07	5,48	4,94	1,65	2,99	4,51	2,90
	ESTIRENO	1,87	1,02	2,33	2,50	2,78	3,33	1,09	1,82	2,67	2,01
	CUMENO	0,19	0,11	0,46	0,30	0,33	0,49	0,10	0,17	0,32	0,04
	1-ETIL-4-METILBENCENO	1,01	0,21	0,34	0,26	0,27	0,71	0,38	0,58	0,38	0,60
	TRIMETILBENCENO	1,75	3,10	3,82	3,12	4,10	4,99	2,03	3,50	1,00	1,57
	1-METILETENILBENCENO	0,14	0,37	0,12	0,11	0,08	0,24	0,11	0,05	2,07	0,17
	<i>o,m,p</i> - CIMENOS	3,02	11,04	15,99	14,70	13,76	15,15	9,08	11,07	3,06	3,03
	ALLIBENCENO	0,21	0,59	0,36	0,28	0,41	0,38	0,20	0,34	0,20	0,06
	1-METIL-3-PROPILBENCENO	0,42	1,03	1,18	0,98	1,45	1,01	0,87	1,09	1,02	0,18
	4-ETIL-(1,2-DIMETIL)BENCENO	0,17	0,24	0,32	0,33	0,39	0,26	0,20	0,26	1,64	0,05
	1-METIL-4-(1-METILETENIL) BENCENO	1,73									
	1-METIL-2-(2-PROPENIL) BENCENO	0,39	0,53	0,35	0,32	0,36	0,23	0,17	0,24	0,82	0,02
	1-ETIL-(2,4 DIMETIL) BENCENO	0,12	0,56	0,20	0,14	0,21	0,10	0,09	0,14	0,56	0,02
	DURENO	0,16	0,72	0,27	0,25	0,38	0,15	0,13	0,23	0,20	0,03
	1 METIL INDANO									0,25	0,02
	5-METILINDANO	0,98	1,95	1,07	0,97	1,09	0,47	0,56	0,71	1,82	0,06
	1-METIL-2-PROPENIL BENCENO	0,44	1,20	0,60	0,38	0,74	0,23	0,30	0,53	0,19	0,03
	1,6-DIMETILINDANO	0,33	0,85	0,36	0,29	0,42	0,12	0,40	0,26	0,14	0,04
NAFTALENO	0,28	0,54	0,25	0,35	0,38	0,03	0,14	0,33	0,48	0,01	

DISTRIBUCIÓN DE COMPUESTOS NO AROMATICOS EN EL ACEITE PIROLÍTICO (%p)											
PRUEBA COMPUESTO		TÉRMICA	CATALÍTICA (1 HORA)			CATALÍTICA (2 HORAS)			CATALÍTICA (3 HORAS)		
			PC1	PC2	PC3	P1C1	P1C2	P1C3	P2C1	P2C2	P2C3
CÍCLICOS PARCIALMENTE SATURADOS	4-ETENIL CICLOHEXENO	0,54	0,18	0,59	0,85	0,72	0,65	0,17	0,25	5,05	0,89
	1-METIL-6-(1-METILETIL)LIDENO	0,89	0,55	1,09	1,04	1,06	1,46	0,70	1,06	1,56	0,61
	LIMONENO	19,57	1,03	2,01	0,94	1,52	3,49	4,57	5,37	2,17	2,51
	1-METIL-4-(1-METILETIL)LIDENO	1,22	1,05	1,66	1,46	1,90	2,25	1,01	1,50	7,26	0,71
	1-METIL-4-(1-METILETIL)-1,3- CICLOHEXADIENO	0,40	0,04	0,06	0,05	0,03	0,06	0,06	0,05	0,18	0,03

Los catalizadores utilizados para cada tipo de prueba son: ácido fosfotúngstico ($H_3PW_{12}O_{40}$) en las PC1, ácido vanadosofosfomolibdico ($H_4PVMo_{11}O_{40}$) en las PC2 y ácido fosfomolibdico ($H_3PMo_{12}O_{40}$) en las PC3.

ANEXO E.

ANEXO E. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

El análisis termogravimétrico se realizó para determinar la cantidad de coque adherida a los catalizadores luego de diferentes tiempos de operación. Se examinó la pérdida de masa debido a la descomposición de los heteropoliácidos en un rango de temperaturas superiores de 350 a 465°C. Se asume que las pérdidas de coque se reflejan después de los 600°C, de acuerdo con lo reportado en la norma ASTM-D7582-12. Las gráficas resultantes del análisis termogravimétrico se presentan en las Figuras 8, 9, 10, 11, 12 y 13.

Figura 8 – Anexo E. ATG de la PC1 luego de 3 horas de operación.

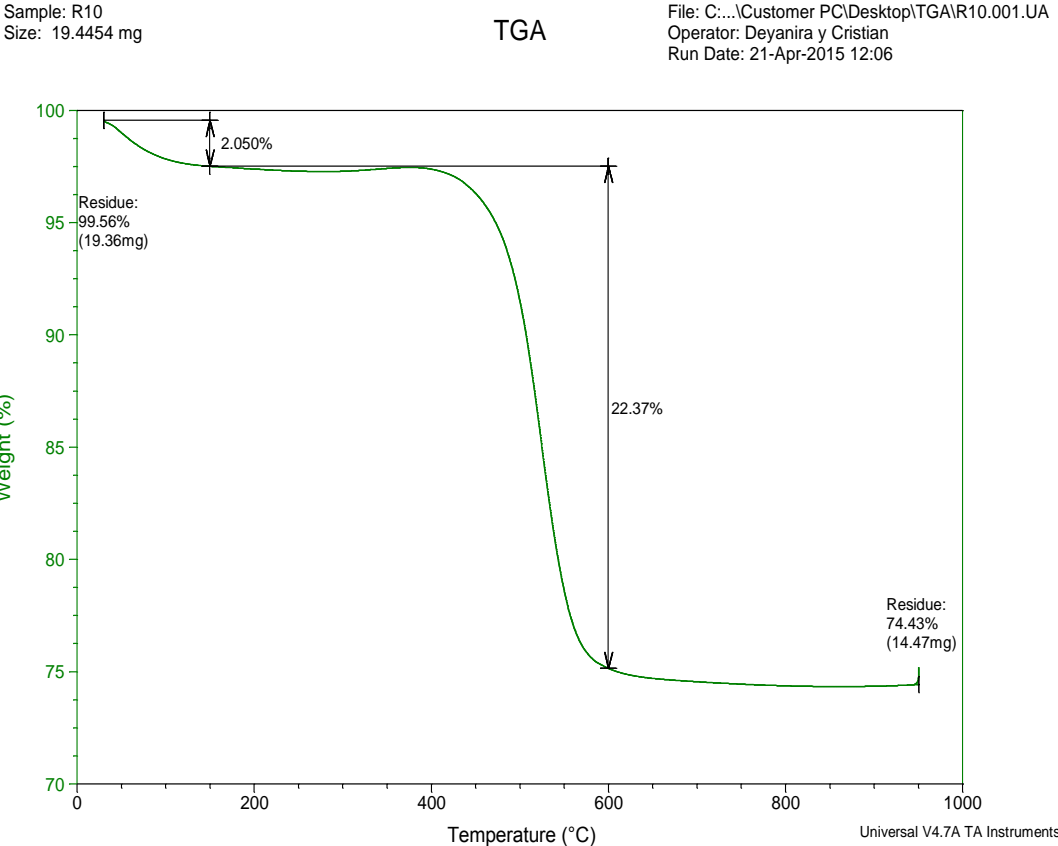


Figura 9 – Anexo E. ATG de la PC1 luego de 2 horas de operación.

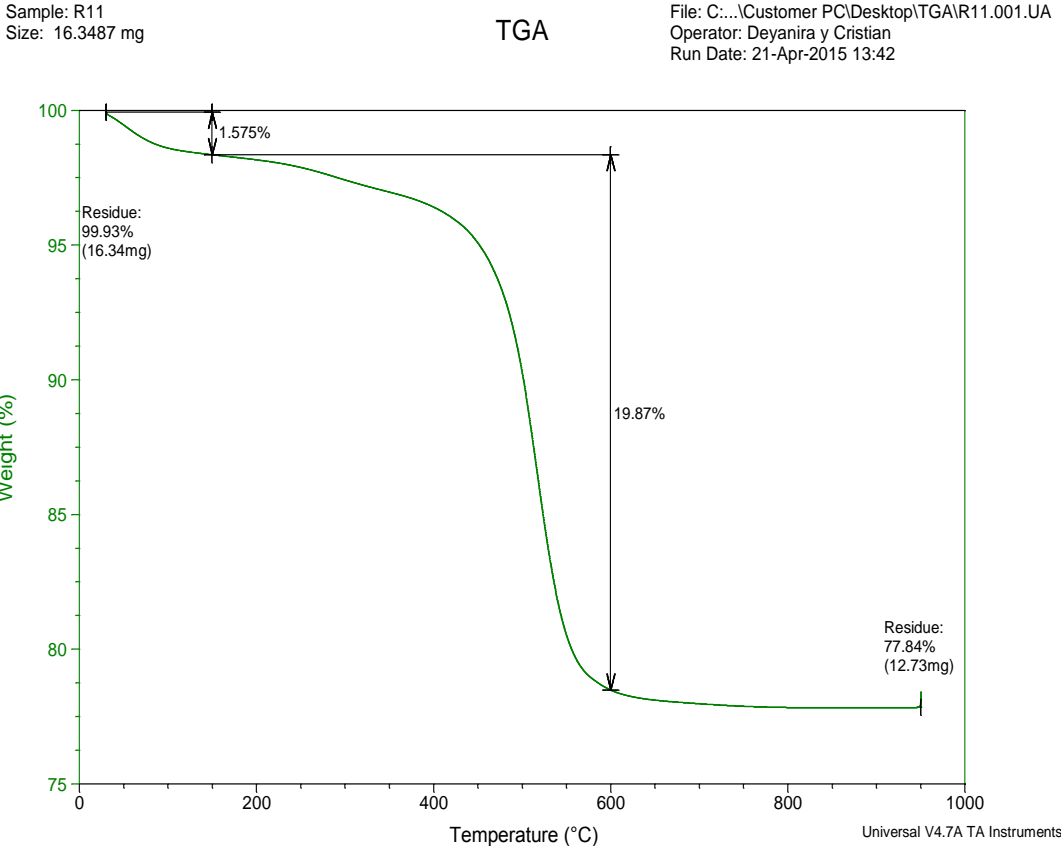


Figura 10 – Anexo E. ATG de la PC2 luego de 3 horas de operación.

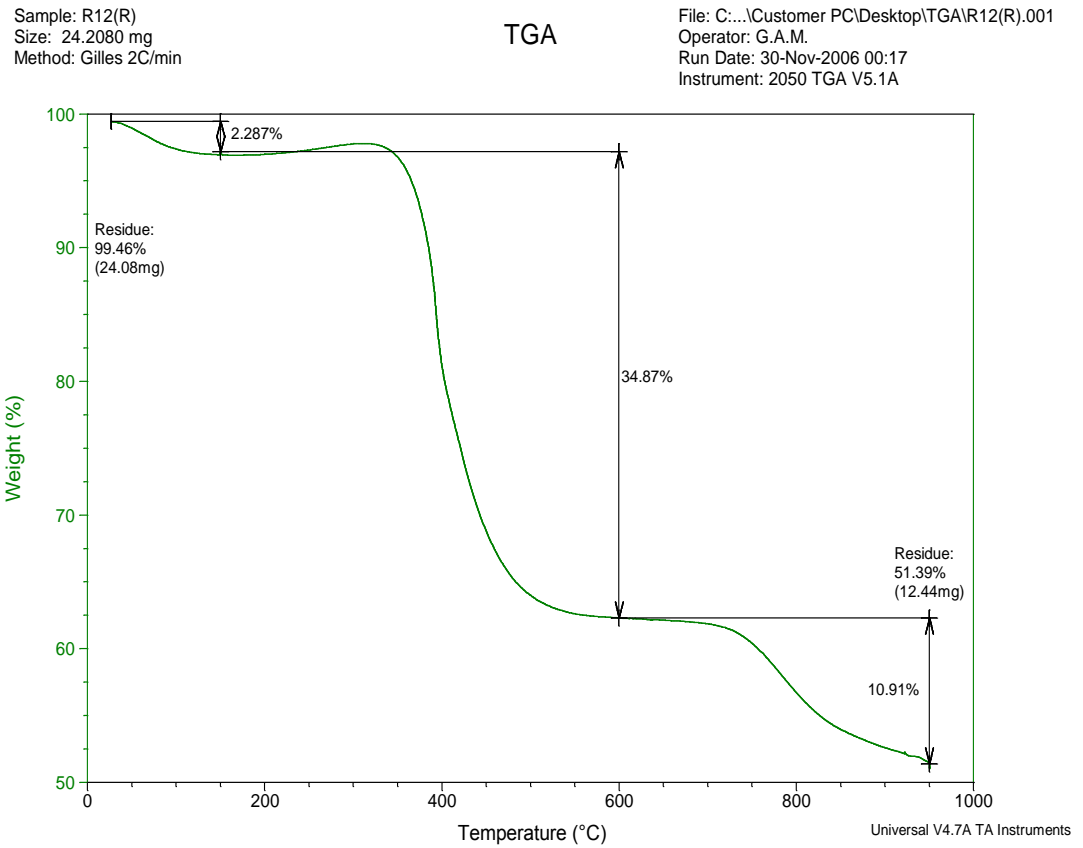


Figura 11 – Anexo E. ATG de la PC2 luego de 2 horas de operación.

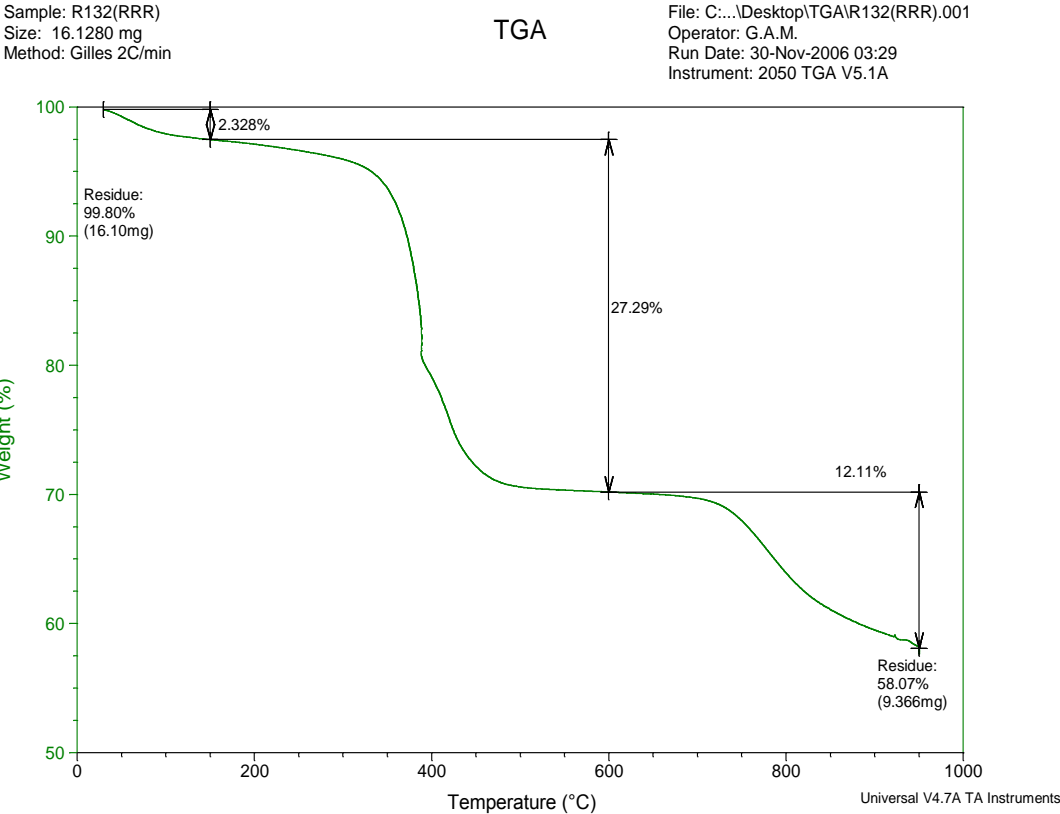


Figura 12 – Anexo E. ATG de la PC3 luego de 2 horas de operación.

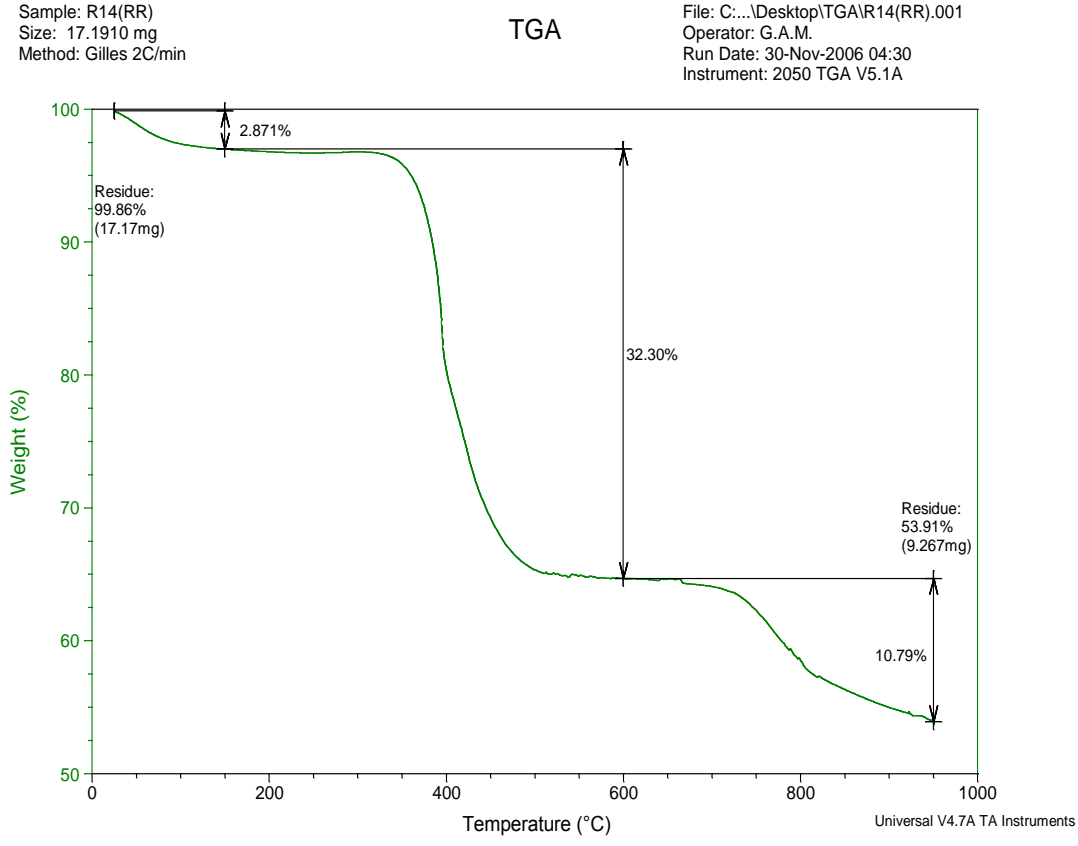
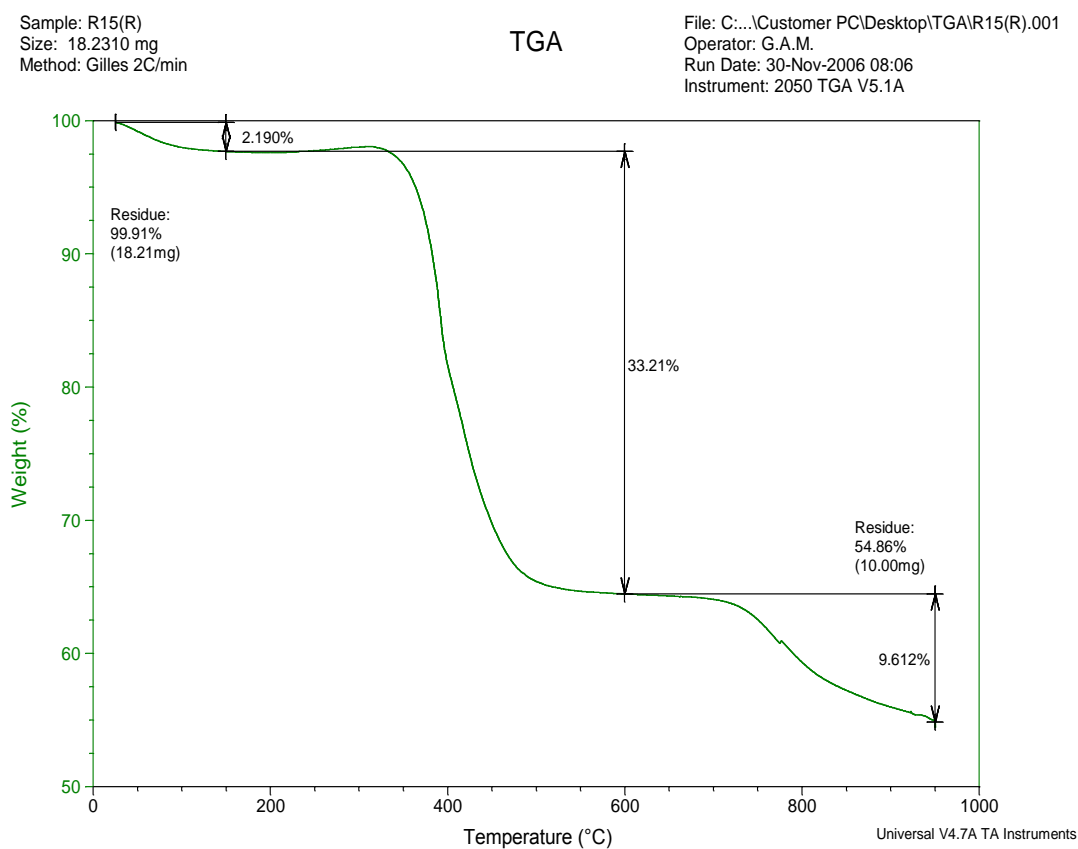


Figura 13 – Anexo E. ATG de la PC3 luego de 3 horas de operación.



Para tener con exactitud y precisión las pérdidas presentadas en cada catalizador se realizaron las derivadas del porcentaje en peso respecto al tiempo y se graficaron los resultados obtenidos, los cuales se muestran en las figuras 14, 15, 16, 17, 18 y 19.

Figura 14 – Anexo E. ATG de la PC1 luego de 3 horas de operación.

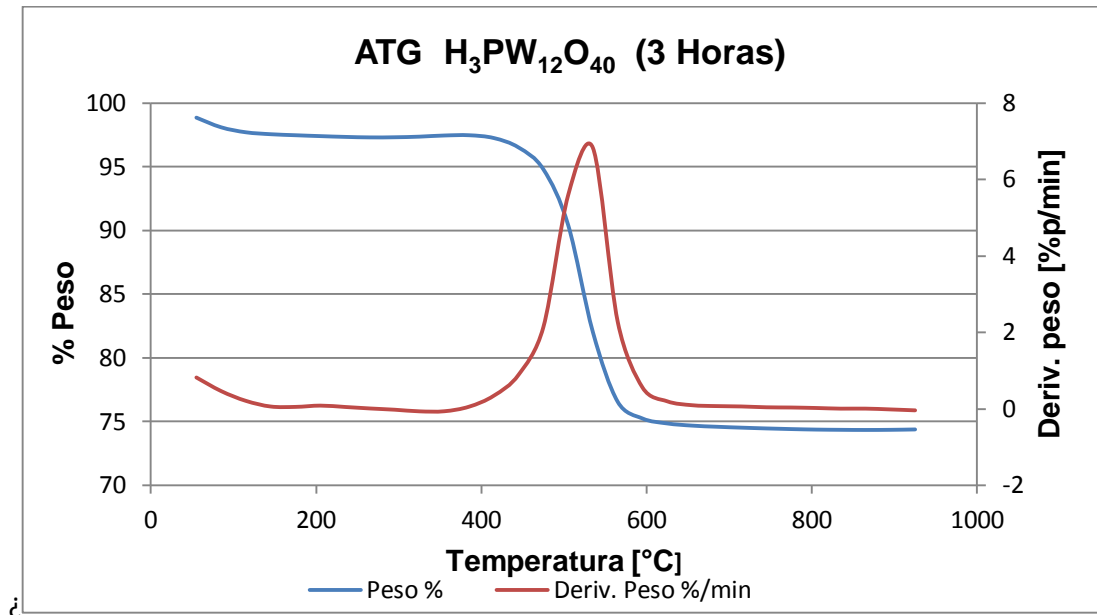


Figura 15 – Anexo E. ATG de la PC1 luego de 2 horas de operación.

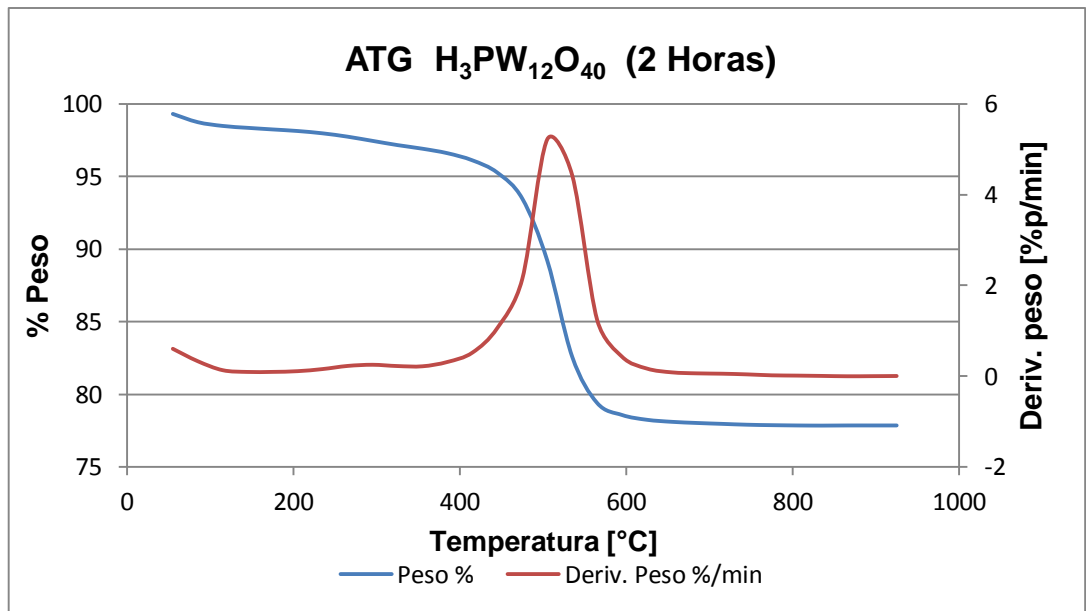


Figura 16 – Anexo E. ATG de la PC2 luego de 3 horas de operación.

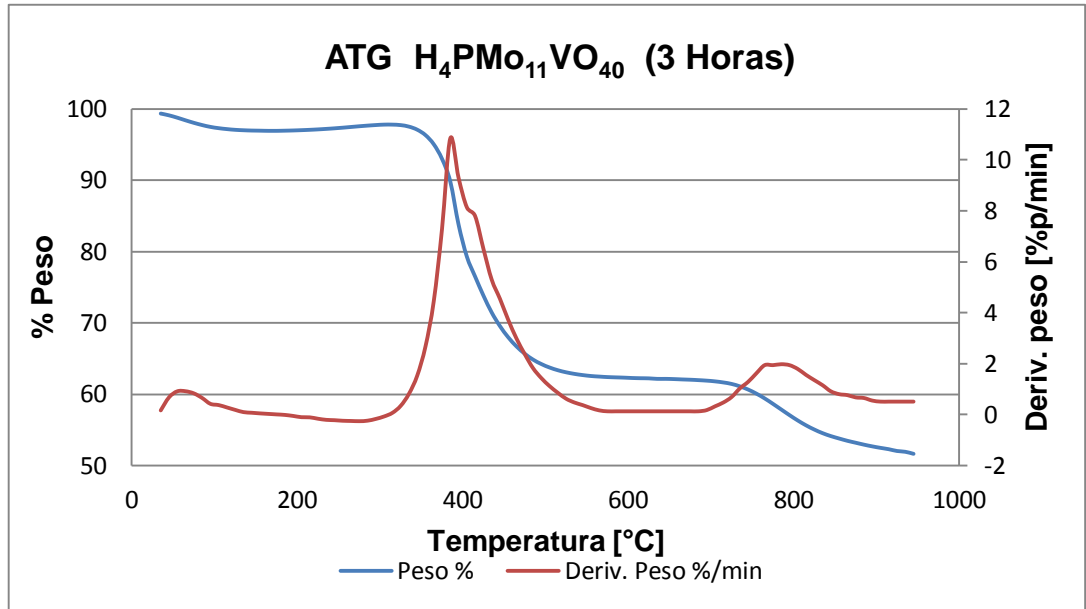


Figura 17 – Anexo E. ATG de la PC2 luego de 2 horas de operación.

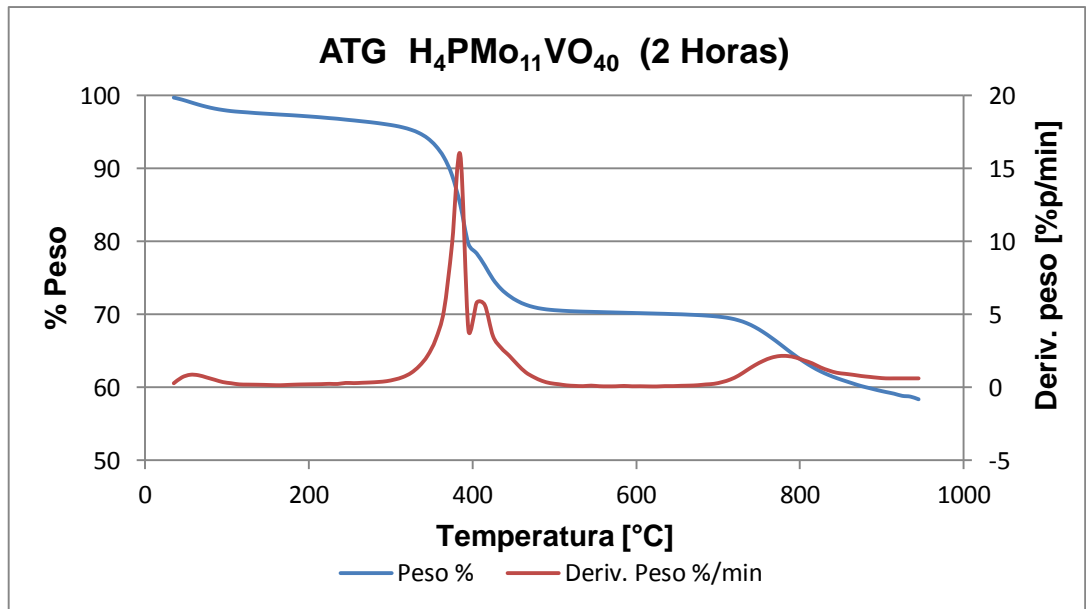


Figura 18 – Anexo E. ATG de la PC3 luego de 2 horas de operación.

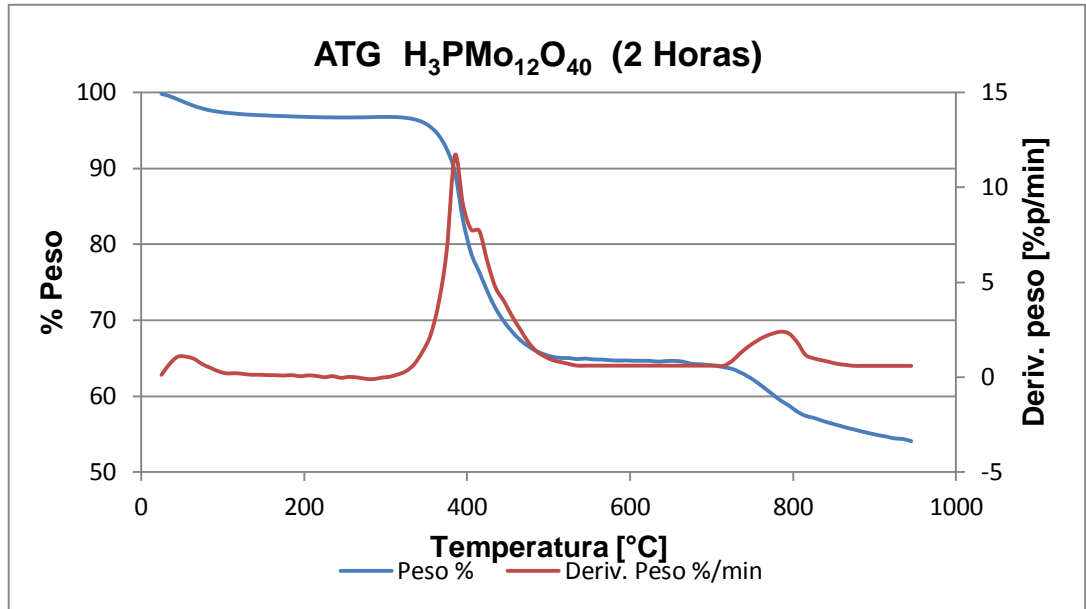
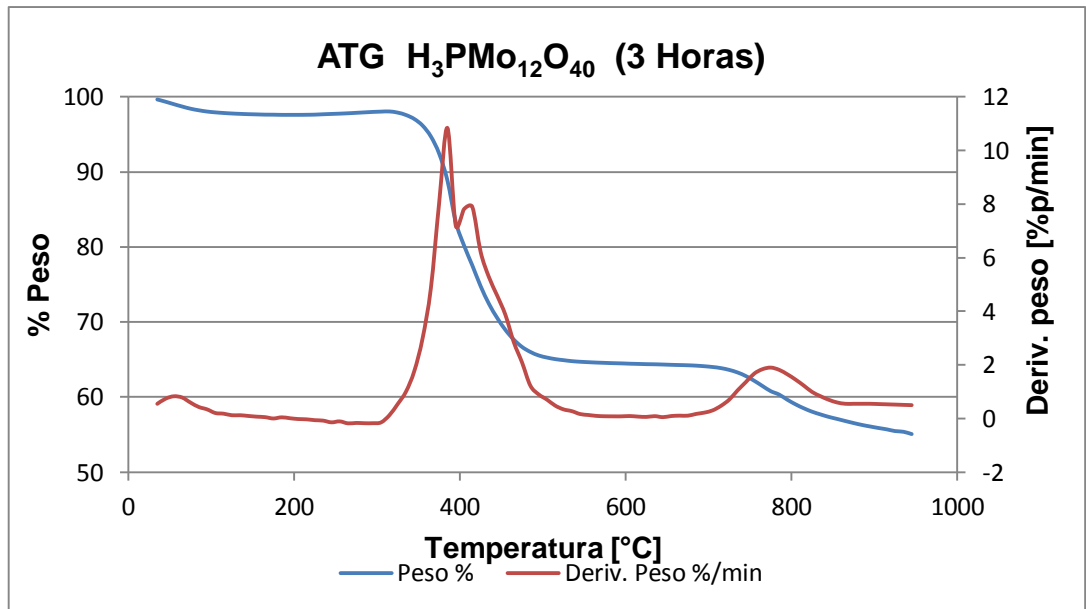


Figura 19 – Anexo E. ATG de la PC3 luego de 3 horas de operación.



Como se puede ver en las Figuras 16, 17, 18 y 19, las derivadas presentan para el rango de temperatura de 350-600°C un punto de inflexión que sugiere que en ese rango, el cambio del porcentaje en peso representa dos diferentes tipos de pérdidas, uno de ellos se sabe con exactitud que constituye la pérdida por descomposición de los HPAs y se asocia la pérdida que sucede inmediatamente después de esta a compuestos ligeros que se adhieren a la superficie del catalizador y que se evaporan a temperaturas inferiores a los 600°C.