



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y BIOTECNOLOGÍA

ESTUDIO DE PIROLISIS CATALITICA DE DESECHOS PROVENIENTES DEL
CAUCHO

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO

CRISTIAN ANDRÉS ARAVENA PALMA

PROFESOR GUÍA:
HUMBERTO PALZA CORDERO

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
FRANCISCO GRACIA CAROCA
JUAN QUIJADA ABARCA

SANTIAGO DE CHILE
2016

RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR
AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO
POR: CRISTIAN ANDRÉS ARAVENA PALMA
FECHA: 2016
PROF. GUÍA: SR. HUMBERTO PALZA CORDERO

ESTUDIO DE PIROLISIS CATALITICA DE DESECHOS PROVENIENTES DEL CAUCHO

Uno de los grandes problemas que enfrenta la humanidad en los tiempos actuales es la gestión de los desechos. El neumático es un material no biodegradable y altamente resistente que está en acumulación constante debido a su difícil disposición final. Acumularlo e incinerarlo implica peligros al medioambiente al intervenir físicamente el espacio de acopio, y por la liberación de material particulado y sulfurado que está altamente restringido. De los tipos de reciclaje de desechos se destaca el reciclaje químico, y en particular la pirólisis, un proceso térmico simple y que puede aplicarse a una gran variedad de polímeros, para la cual los sólidos ácidos como las zeolitas destacan como los mejores catalizadores.

El objetivo de esta tesis es estudiar las variables de operación de la pirólisis tanto térmica como catalítica del caucho proveniente de desechos en un reactor de lecho fijo. Se busca determinar el efecto de la temperatura de reacción, carga y tipo de catalizador sobre los productos de reacción, y establecer una configuración de estos parámetros que rinda el producto líquido de mejor calidad. Los catalizadores utilizados son una zeolita sintética ZSM-5 y una zeolita natural, mordenita.

Los resultados muestran que el aumento de la temperatura provoca una mayor gasificación de los productos, obteniendo mayor cantidad de líquido a 450°C con un 58 %, que desciende a un 46 % a los 750 °C. Los productos sólidos de reacción corresponden al negro de humo con el que se fabrica el neumático y no se degradan por pirólisis. El uso de mordenita provoca un descenso de un 3 % a 5 % de los productos condensables en favor de los gaseosos en todas las temperaturas de estudio, mientras que la zeolita ZSM-5 provoca la disminución de un 20 % de los gases en favor de condensables. La zeolita ZSM-5 es más ácida que la mordenita, lo que la hace un mejor catalizador en términos de degradación.

Se concluye que con la mordenita se pueden obtener productos de buena calidad, y su rendimiento es comparable al de la zeolita sintética. La configuración que rinde un producto condensable de mayor calidad es la mordenita en razón 2:1 al caucho, a la temperatura más baja de reacción, 450 °C.

A María Eloísa, con amor.

Agradecimientos

Llegó el momento de cerrar este ciclo, donde luego de siete años me convierto finalmente en Ingeniero Civil Químico. Agradezco a mi profesor guía Humberto Palza por permitirme formar parte de este trabajo, por su dedicación y enorme paciencia, por mantener el orden durante la investigación y por enseñarme a ser mejor científico.

A mi madre, Patricia, por aguantarme todos los días con infinita paciencia. Eres lo mejor que tengo, estoy orgulloso de nuestra relación y de poder ser tu hijo, gracias por darme la vida, por escucharme y darme ánimos todos estos años. Hoy vivo el resultado de todo lo que me enseñaste al crecer. Agradezco también a mi familia, mi hermana Lissette por ser cómplice y compañera cuando no hay quién nos entienda. A mi tía Lidia, a quien debo también gran parte de mi educación. No menos importante, gracias a María por ser quien es, por tener un corazón de oro y alegrarme el día a día.

A los amigos que la vida me ha puesto por delante: A Rosemary y Yeisil, gracias por enseñarme a poner la vida en perspectiva y que siempre hay una oportunidad para aprender. A Bárbara, Sebastián, Matías, por quererme por quien soy, por todo lo que hemos compartido estos años y ser un enorme apoyo. A Valentina, Karem, Alejandro y Klau; a los Enfermos, Seba, Oso, Teorema, Pancho, Nacho, JF, Richi, Robert; a mis wawas Iván, Simón, Atenín; a Arturo, Orti, Vikingo; a todos ustedes por aceptarme en sus vidas y compartir conmigo tantos momentos que recordaré siempre.

A los amigos y compañeros que conocí gracias a la carrera, Danitza, Nachiwi, Constanza, Paola, Daniela, Eduardo, Catalina, Fanny; A mi generación de ingenieros químicos, y a los que alcancé a conocer de otros años. A la comunidad Seishin por ayudarme a conocer gente increíble y hacerme sentir parte durante los primeros años de la universidad. Al preuniversitario José Carrasco Tapia por darme el espacio para hacer lo que más amo, enseñar.

A quienes conforman el laboratorio de ingeniería de polímeros, y sobretodo a Juanito, por sus consejos y alegría, por ayudarme cuando más necesitaba una mano en el laboratorio. Agradezco en especial a Made, Omar y Cristhian, por su ayuda en lo esencial de mis experimentos, sin ustedes no hubiera sido posible.

Gracias a todos por formar parte de esta etapa de mi vida. De todos ustedes aprendo un poco todos los días, ustedes me hacen lo que soy, y de eso no puedo estar más orgulloso.

Tabla de Contenido

1. Introducción y Antecedentes Generales	1
1.1. Motivación	1
1.1.1. Vías de recuperación	3
1.2. Antecedentes Generales	6
1.2.1. Los NFU y el caucho	6
1.2.2. Pirólisis pura	8
1.2.3. Pirólisis catalizada	16
1.2.4. Catalizadores	18
1.2.5. Tipos de reactores para pirólisis	21
1.3. Objetivos	23
1.3.1. Objetivo General	23
1.3.2. Objetivos Específicos	23
2. Procedimiento Experimental	24
2.1. Materiales y Equipos	24
2.2. Modificación de la mordenita	25
2.2.1. Obtención de HMOR	25
2.3. Caracterización de catalizadores	25
2.3.1. Tamaño de partícula	25
2.3.2. Área específica BET	26
2.3.3. Titulación ácida	26
2.3.4. Difracción de rayos X	26
2.3.5. Espectrometría de fluorescencia de rayos X	26
2.4. Análisis termogravimétrico	27
2.5. Reacciones de pirólisis	27
2.5.1. Detalle de experimentos realizados	27
2.6. Caracterización de productos de pirólisis	28
3. Resultados y Discusiones	30
3.1. Caracterización de catalizadores	30
3.1.1. Área específica BET	30
3.1.2. Titulación ácida	31
3.1.3. Difracción de rayos X	31
3.1.4. Espectrometría de fluorescencia de rayos X	32
3.2. Análisis Termogravimétrico	32
3.3. Reacciones de Pirólisis	34

3.3.1. Pirólisis térmica de caucho	35
3.3.2. Pirólisis catalítica de caucho.	36
3.3.3. Análisis de productos de pirólisis	38
Conclusión	45
Bibliografía	47

Índice de Tablas

1.1. Poder calorífico del caucho y otros plásticos versus combustibles fósiles convencionales	3
1.2. Disposición final de los NFU en Europa y Estados Unidos durante el 2012 . .	5
1.3. Composición porcentual de neumáticos para diferentes fabricantes	6
1.4. Propiedades físicas del diésel convencional y combustibles derivados de pirólisis	9
1.5. Contenido de Azufre en combustible diésel y derivados de pirólisis	10
1.6. Tipos de reactores utilizados en la pirólisis de desechos plásticos	21
3.1. Área superficial específica para los catalizadores de estudio.	30
3.2. Fuerza ácida de zeolitas MOR, HMOR y HZSM-5.	31
3.3. Razón Si/Al obtenida por FRX.	32

Índice de Ilustraciones

1.1.	Tendencia de la producción Europea de neumáticos, miles de toneladas. 2013	1
1.2.	Procesos de valorización de los desechos plásticos relacionados con el ciclo de producción de polímeros	4
1.3.	Polímero de caucho natural, del isopreno a poliisopreno.	7
1.4.	Esquema de copolímero en bloque para el caucho SBR.	7
1.5.	Uniones cis y trans 1,2 y 1,4 para el polibutadieno.	8
1.6.	Esquema del proceso de vulcanización para el caucho natural.	8
1.7.	Estructura del cis-1,4-poliisopreno y la escisión beta	11
1.8.	Mecanismo de escisión beta.	12
1.9.	Posibles posiciones de corte para la unión C-C en la cadena de SBR durante pirólisis, radicales formados y sus estructuras resonantes	13
1.10.	Rendimientos a productos condensables y gaseosos para dos autores. A la izquierda se encuentra relación directa con la temperatura, a la derecha se encuentra relación inversa	14
1.11.	Perfil de pérdida de masa para una partícula de caucho de NFU	15
1.12.	Radicales formados en la cadena polimérica por efecto del catalizador ácido. (a) En un alcano a partir de un sitio Brönsted, (b) en un alqueno a partir de un sitio Brönsted, (c) en un alcano a partir de un sitio Lewis.	17
1.13.	Evolución del catión de transición obtenido por un sitio ácido de Brönsted de un alcano en la pirólisis catalítica.	17
1.14.	Mecanismo de reacción Diels-Alder.	18
1.15.	Sitios ácidos presentes en catalizadores sólidos ácidos	19
1.16.	Tipos de estructuras más comunes en zeolitas	19
1.17.	Proceso de protonación para remover parte del Al presente en la zeolita, generando aglomerado de OH	20
1.18.	Poros de la zeolita Mordenita. (a) Poro de 12 MR, (b) y (c) Poros de 8 MR	20
1.19.	Estructura unitaria de la Mordenita	21
2.1.	Esquema del montaje utilizado para las reacciones de pirólisis.	28
3.1.	Patrones de difracción de rayos X para los catalizadores utilizados.	31
3.2.	Análisis termogravimétrico para caucho de NFU, rampa de 90 °C. [1] Curva a 440°C. [2] Curva a 580 °C.	33
3.3.	Masas residuales para análisis termogravimétrico de caucho de NFU, rampa de 60 °C. [1] Curva a 440°C. [2] Curva a 580 °C.	34
3.4.	Rendimiento de productos de pirólisis térmica a diferentes temperaturas.	35

3.5. Rendimiento de productos condensables y gaseosos para reacciones térmica y catalizadas a distintas temperaturas.	36
3.6. Rendimiento de productos de pirólisis a 450 °C para todas las configuraciones de catalizador.	37
3.7. Productos gaseosos de pirólisis de caucho a 450 °C.	38
3.8. Distribución de bloques según tiempo de retención para cromatografía de productos gaseosos.	39
3.9. Productos condensables de pirólisis de caucho a 450 °C.	40
3.10. Productos condensables de pirólisis de caucho a 450 °C, organizados por bloques.	41
3.11. Espectro de productos hidrocarburoados alifáticos de la pirólisis de caucho a 450 °C.	41
3.12. Productos aromáticos de la pirólisis térmica de caucho a diferentes temperaturas.	42
3.13. Productos aromáticos de la pirólisis catalítica de caucho a 450 °C.	43

Capítulo 1

Introducción y Antecedentes Generales

1.1. Motivación

La disposición final de neumáticos es un problema medioambiental que afecta a todo el planeta. Una gran cantidad de neumáticos son desechados cada año debido a la alta demanda en medios de transporte, especialmente en los países desarrollados. Los neumáticos fuera de uso (en adelante NFU) constituyen una parte significativa de los desechos urbanos, y cuya producción no muestra signos de ir a la baja. En el 2013 se produjeron en Europa 4.67 millones de toneladas de material, superando en un 2 % al año anterior [1], mientras se estima que a nivel mundial la cifra asciende a 23.4 millones de toneladas. En el caso de Estados Unidos, de sus 4.2 millones de toneladas fabricadas, el 89.5 % corresponde a neumáticos de vehículos ligeros [1]. En Chile se producen aproximadamente 47 mil toneladas al año durante el 2008 [2], de las cuales el 37 % corresponde a vehículos ligeros [3]. Se estima que el año 2015 se producen 65 mil toneladas [4]. Ya que es generalmente aceptado que por cada neumático producido se desecha otro, en todo el mundo 23 millones de toneladas de neumático cumplen su ciclo de vida anualmente, por lo que el escenario mundial es entonces una constante producción de este desecho.



Figura 1.1: Tendencia de la producción Europea de neumáticos, miles de toneladas. 2013 [1]

El caucho, que forma cerca del 70 % del neumático, resiste la degradación debido al proceso

de vulcanización al que es sometido durante su etapa de producción. La adición de azufre en este proceso genera entrecruzamientos en las cadenas de hidrocarburos que conforman el caucho, obteniendo una versión más térmica y mecánicamente estable y resistente del material, lo cual lo hace único en su uso. El principal problema de estos niveles de producción del caucho es que su degradación demora alrededor de 500 años, y la mayoría se dispone por métodos ineficientes e irresponsables.

La acumulación de neumáticos es un riesgo para la salud: La llanta es el principal sitio de incubación del mosquito (*Aedes aegypti*), transmisor del virus del dengue, debido a que se acumula agua, e incuba casi al 50 % de los mosquitos transmisores. La acumulación también genera problemas en el uso de espacios, donde la solución más común es su incineración ilegal, como sucede comúnmente con pastizales y basurales. Al quemar el neumático se emite óxido de zinc, que produce síntomas no necesariamente inmediatos en las personas, como dolor de cabeza, náuseas, debilidad y fiebre, además de óxidos de azufre, gas incoloro pero asfixiante, capaz de generar serios problemas respiratorios. Según la Organización Mundial de la Salud (OMS), los gases desprendidos de la combustión son altamente tóxicos. La quema de dos toneladas de neumáticos muestra un incremento del 200 % de mercurio en el aire y un incremento del 500 % de zinc en forma de ceniza. También se liberan dioxinas, dióxidos de cloro y furano, dos de los compuestos más tóxicos conocidos y principales causantes de cáncer. [5] [6]

En Chile se prohíbe la quema ilegal de neumáticos vía ordenanzas municipales y regionales, por lo que su entrada en vigencia varía dependiendo de la localización [7], aunque hasta hoy en día aún se realizan quemas con fines particulares, como las que se han registrado contra las heladas en agricultura [4]. Actualmente existe sólo un centro público de acopio en la comuna de La Pintana, aunque se registran centros de acopio autorizados para la gran minería.

Los neumáticos acopiados siempre presentan un riesgo significativo de incendio, principalmente porque son difíciles de extinguir una vez se han iniciado y la cantidad de contaminantes liberados. Algunos casos notorios de los Estados Unidos son el de 1983, donde 7 millones de neumáticos ardieron en Rhinehart, Virginia, donde la nube de humo se expandió por tres estados y duró nueve meses, contaminando fuentes de agua cercanas con plomo y arsénico; en 1999 un trueno incendió un centro de acopio en Westley, California, ubicado en un cañón en la región costera. El aceite producto de las llamas también se incendió, aumentando el volumen de humo y contaminación, para un incendio que tomó 30 días en extinguir [8].

El impacto global de todas las etapas consideradas sobre el componente emisiones de CO₂ resulta en la generación de cerca de 64,8 ton de CO₂ para 1 tonelada de neumáticos de auto y 60,4 ton de CO₂ para 1 tonelada de neumáticos de vehículos de carga. En tanto, el impacto global del ciclo de vida, sobre el componente energía, resulta en un consumo neto cercano a 920 GJ para una tonelada de neumáticos de auto y 820 GJ para una tonelada de neumáticos de vehículos de carga. En forma comparativa, la combustión de una tonelada de petróleo diesel genera 46 GJ/ton y genera 3.220 kg CO₂/ton, por lo que el impacto del ciclo de vida sería equivalente a quemar entre 20 a 22 ton de diesel por cada ton de neumáticos, en función de la energía consumida y el CO₂ generado [4]. En general, el uso del combustible es una mejor alternativa en términos de eficiencia y emisiones de gases de efecto invernadero que la quema directa del caucho. En la tabla 1.1 se resumen los poderes caloríficos de los principales

combustibles.

Combustible	Capacidad Calorífica (MJ/Kg)
Caucho (Neumático)	36.3
Petróleo Crudo	43
Diesel	43
Gasolina	43
Carbón	26
Gas Natural	47

Tabla 1.1: Poder calorífico del caucho y otros plásticos versus combustibles fósiles convencionales [9]

Los NFU hacen una contribución significativa a la producción de desechos. Por ejemplo, la razón de NFU generados en naciones desarrolladas es aproximadamente un neumático de vehículo de pasajeros (9 kilogramos) per cápita por año. Además de la producción por sobre los 4 millones de toneladas al año, se estima que existe un adicional de 6 a 7.8 millones de toneladas de NFU acumuladas a lo largo de los últimos 15 años sólo en Estados Unidos en botaderos ilegales o no regulados, con un orden de magnitud similar replicable en Europa [10].

1.1.1. Vías de recuperación

Tanto en Europa como en Estados Unidos se recupera alrededor del 60 % de los neumáticos producidos cada año [10], mientras que en Chile al año 2013 se recuperan 9 mil toneladas, representando un 20 % del material producido. [11].

En la tabla 1.2 se muestra la distribución de las principales formas de disposición final de neumáticos tanto en Estados Unidos como Europa. Aquí es posible observar que gran parte de los neumáticos son quemados o apilados en basurales, y que sólo una pequeña parte de la recuperación se realiza por reciclaje químico (señalado como misceláneo, junto a otros métodos).

El reciclaje consiste en volver a incluir desechos en su ciclo de consumo. Debido a que el material reciclado es usualmente de menor calidad en comparación al material virgen, esta inclusión se hace sobre aplicaciones secundarias. Este tipo de procesos sólo se realizan cuando el costo energético es menor al requerido para la producción de nuevo material [12]. Dependiendo de en qué etapa del proceso de valorización del plástico se genere la recuperación, es posible distinguir cuatro etapas, ilustradas en la figura 1.2.

Reciclaje Primario, Reutilización: Es la que usa menos energía, y consiste en reutilizar el neumático desechado directamente. Los principales costos son el reacondicionamiento del material (recauchaje) o el transporte hacia nuevos puntos de disposición final, como el uso del neumático completo en relleno de suelos o en construcción de puentes y muelles. Esta vía resulta en un método directo y económico, pero poco replicable en el tiempo.

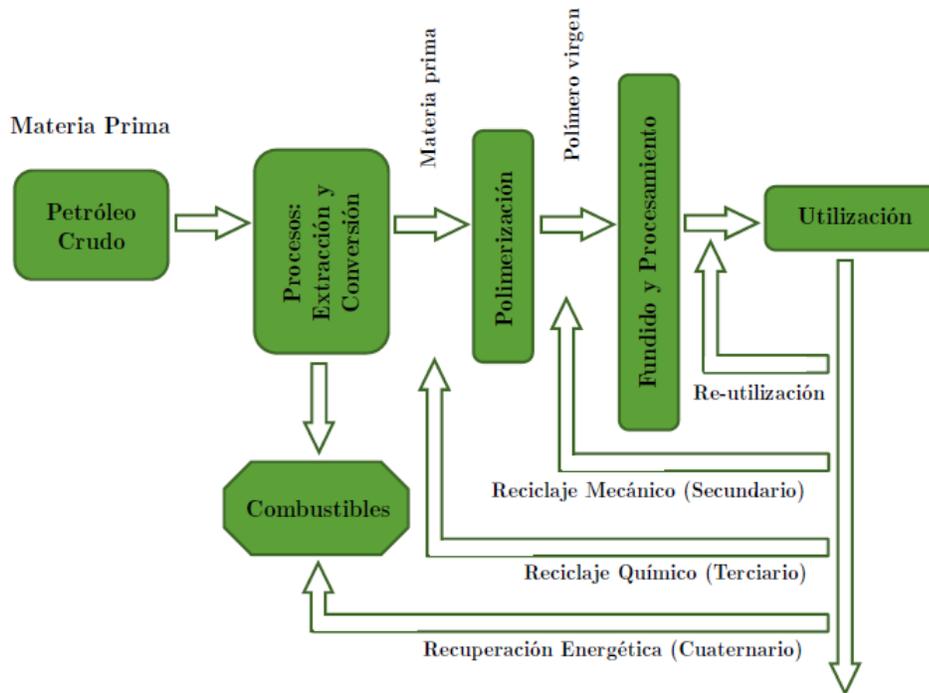


Figura 1.2: Procesos de valorización de los desechos plásticos relacionados con el ciclo de producción de polímeros [13]

Reciclaje Secundario, Recuperación Mecánica: Involucra una serie de procesos mecánicos a los que se somete el material, como por ejemplo trituración y reducción de tamaño, separación, lavado y granulado. Por esta vía se producen principalmente gránulos de caucho que pueden ser utilizados como relleno de suelo para pastos sintéticos, o en la preparación de materiales de construcción como aditivo para mejorar sus propiedades.

Reciclaje Terciario, Reciclaje Químico: El reciclaje químico es otra alternativa para recuperar el caucho. Por esta vía, las cadenas poliméricas son divididas en moléculas de menor tamaño para producir hidrocarburos de mayor valor agregado, que pueden ser utilizados como combustibles o como materia prima para productos derivados del petróleo [14]. Junto a otros métodos, es en esta rama donde se encuentra la pirólisis, proceso que consiste en la degradación térmica del material a temperaturas entre los 430 y los 800 °C en un ambiente inerte, y que permite obtener una amplia diversidad de productos gaseosos, líquidos y sólidos. La proporción de cada producto depende fuertemente de las condiciones de operación, como la temperatura, el tiempo de reacción, el tipo de reactor y la utilización de catalizador, entre otros aspectos [15][16]. La pirólisis presenta la desventaja de requerir altas cantidades de energía con respecto a los otros métodos, pero provee al tratamiento del caucho de una alternativa de reciclaje que no libera el azufre que lo compone a la atmósfera.

Reciclaje Cuaternario, Recuperación Energética: La recuperación energética es básicamente la utilización de los NFU como combustible. Esto se realiza principalmente en

hornos industriales, en particular en la industria cementera, donde se produce aproximadamente el 80 % de la recuperación. La desventaja de este método es que se producen compuestos contaminantes, sobretodo sulfurados, que al ser liberados al ambiente resultan nocivos a la salud.

Método de recuperación	Europa	Estados Unidos
Incineración	22.4 %	40.9 %
Landfill y Botaderos	30.8 %	22.4 %
Reciclaje del Caucho	15.7 %	14.6 %
Exportación	7.5 %	5.3 %
Ingeniería Civil	8.0 %	14.2 %
Misceláneo ¹	15.6 %	2.5 %

Tabla 1.2: Disposición final de los NFU en Europa y Estados Unidos durante el 2012. [10]

¹Incluye reciclaje químico

1.2. Antecedentes Generales

El reciclaje químico aún no es la alternativa con mayor participación dentro de los sistemas de gestión de desechos plásticos. Durante los últimos años se han desarrollado una gran cantidad de investigaciones al respecto con el objetivo de volverla una opción factible, ya que es una de las pocas soluciones al problema de procesar mezclas de desechos plásticos, en particular caucho, que por lo general no son solucionados a cabalidad durante el proceso de reciclaje por otros medios.

Dentro de las alternativas de reciclaje químico se encuentra la pirólisis, que como se mencionó anteriormente, es el proceso de degradación térmica de materia orgánica en un ambiente libre de oxígeno para obtener sus componentes simples. Por estas características es que se le conoce comúnmente como destilación destructiva [17].

1.2.1. Los NFU y el caucho

Cada fabricante de neumáticos tiene su propio proceso productivo que hace único a su producto. En términos generales, un neumático está compuesto principalmente por distintas fracciones de caucho tanto natural como sintético, negro de humo que le da el color negro, azufre y aditivos, y telas y acero en su estructura final. En la tabla 1.3 se señalan los componentes de tres fabricantes de neumáticos distintos, en donde se observa que el caucho presente puede variar en cada aplicación. En general, luego de procesos de separación física es posible obtener cerca del 75 % en peso del neumático en forma de caucho, separándolo del 15 % del metal y 10 % de telas que lo componen [18].

Componente	1	2	3
Caucho Natural	29.59 %	23.39 %	21.625 %
Caucho Sintético	29.59 %	23.39 %	21.625 %
Negro de Carbón	29.59 %	45.59 %	32.6 %
Aceites Aromáticos	2.37 %	1.74 %	-
Azufre	0.89 %	1.17 %	1.1 %
Oxido de Zinc	2.96 %	1.40 %	1.1 %
Otros	5.01 %	1.86 %	21.7 %

Tabla 1.3: Composición porcentual de neumáticos para diferentes fabricantes. [17]

El caucho utilizado para fabricar los neumáticos es una mezcla de caucho natural (NR) y sintético (SBR) y negro de humo. El caucho natural es una sustancia polimérica de alto peso molecular y propiedades viscoelásticas. Estructuralmente es cis-1,4-poliisopreno (véase figura 1.3). El isopreno a su vez es un dieno, y una adición 1,4 deja un doble enlace en cada unidad de isopreno en el polímero. Debido a esto, el caucho natural muestra todas las reacciones de un polímero insaturado. Debido a su combinación única de propiedades, el NR tiene aplicaciones en la manufactura de una amplia variedad de productos. En países desarrollados, casi el 60 % del caucho consumido es en aplicaciones de ruedas y tubos para vehículos [19]. Las propiedades que hacen de este elastómero un material tan importante son

su sobresaliente desempeño como su alta elasticidad, resiliencia y y buena resistencia a la fatiga [20].

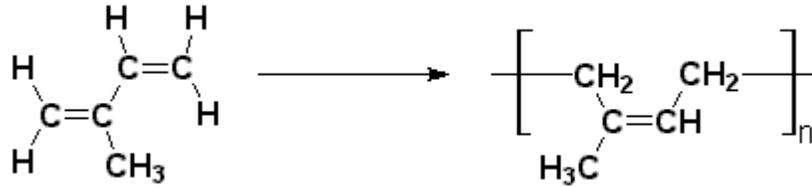


Figura 1.3: Polímero de caucho natural, del isopreno a poliisopreno.

Por otro lado, el caucho sintético está formado por cadenas del polímero de estireno y butadieno (styrene-butadiene rubber, SBR). Es posible encontrar otras formas de caucho sintético que utiliza isopreno, cloropreno e isobutileno como monómeros, pero el SBR excede a todas las otras formas de caucho sintético en su consumo, y es usado en grandes cantidades en la fabricación de neumáticos de vehículos y camiones, y generalmente como un reemplazo resistente a la abrasión del caucho natural [21]. Corresponde a un copolímero en bloque cuya proporción final es de aproximadamente 75 % butadieno y 25 % estireno, pudiendo variar con su proceso de fabricación. Existen dos grandes tipos de caucho SBR basados en su proceso de síntesis, el E-SBR por emulsión y el S-SBR por solución. El copolímero del caucho sintético es entonces una macromolécula compuesta por los dos homopolímeros del estireno y butadieno (ver imagen 1.4).

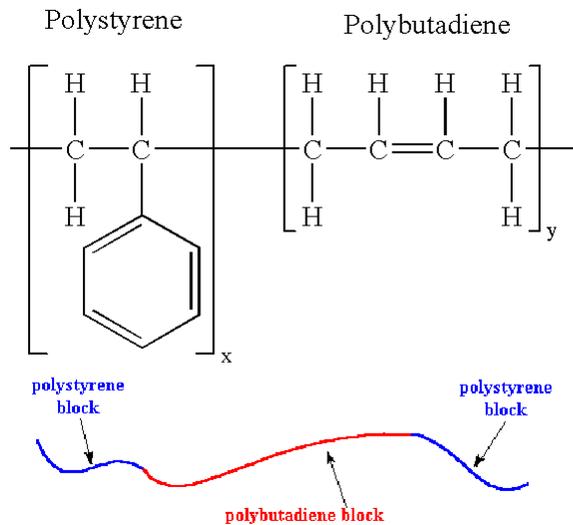


Figura 1.4: Esquema de copolímero en bloque para el caucho SBR.

En la cadena de polibutadieno de la inserción de butadieno puede ser cis o trans en adiciones 1,2 y 1,4 (ver figura 1.5) es lo que otorga al polímero final sus características físicas y reológicas. El balance entre el contenido de estireno y butadienos 1,4 y 1,2 a lo largo de la cadena es el parámetro más importante para la temperatura de transición vítrea del material. La unión 1,4-trans tiene una gran influencia en la cristalización del caucho, lo cual significa

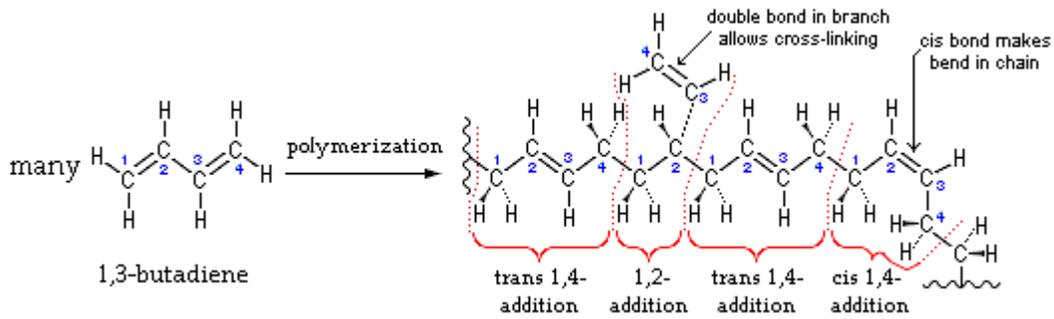


Figura 1.5: Uniones cis y trans 1,2 y 1,4 para el polibutadieno.

que tiene un efecto de refuerzo en las propiedades de tensión del mismo. La concentración relativa de las unidades 1,2 y 1,4 puede influenciar la estabilidad térmica del polímero [22].

Debido a que las propiedades más importantes del caucho dependen de su estructura molecular, es posible mejorarlas aún más al modificar esta estructura. Esto se logra haciendo un entrecruzamiento de las cadenas con átomos de azufre, logrando alterar su estructura via uniones covalentes. El proceso, conocido como vulcanización, es el resultado de aplicar altas temperaturas y presión al neumático una vez se ha terminado su manufactura, en un atmósfera rica en azufre. De hecho, la estructura producida por el entrecruzamiento restringe la movilidad de las moléculas y reduce su capacidad de cristalizar, mientras que simultáneamente mejora su elasticidad, módulo de elasticidad y dureza en un amplio rango de temperaturas [23]. El alto contenido de azufre presente en el caucho es lo que convierte a este material en un peligro al medioambiente, como se ha descrito en puntos anteriores.

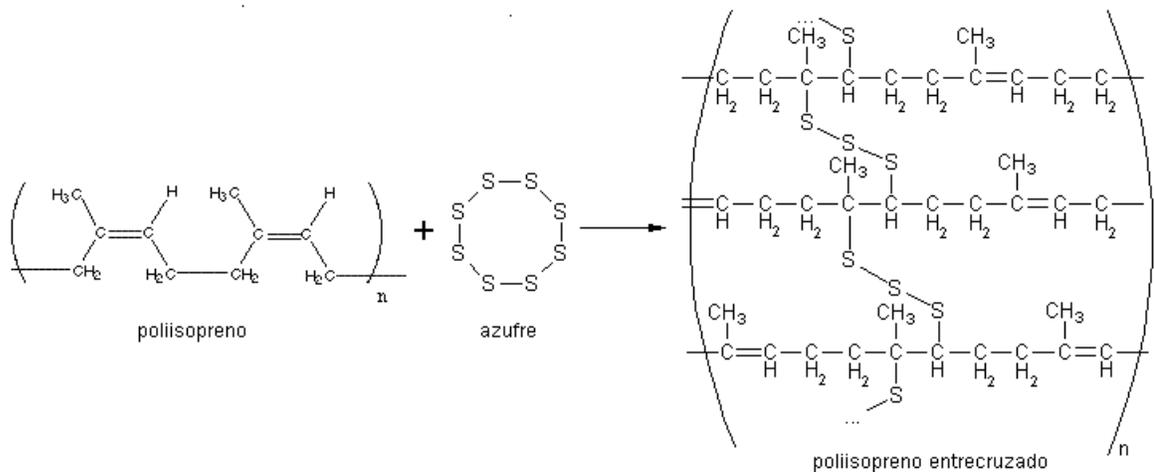


Figura 1.6: Esquema del proceso de vulcanización para el caucho natural.

1.2.2. Pirólisis pura

La alternativa clásica de la reacción de pirólisis es en la que sólo interviene el calor utilizado en la degradación de los compuestos. Ha sido utilizada para producir carbón a partir de

biomasa por miles de años; la pirólisis de carbón y biomasa (usualmente madera) fue usada comercialmente para la producción de combustibles gaseosos y sólidos desde el siglo XVIII y hasta inicios del siglo XX. Escencialmente, involucra calentar la muestra a temperaturas superiores a los 400 °C para lograr la volatilización y descomposición de las diferentes estructuras que la componen. Cuando una muestra se calienta bajo estas condiciones, ocurren reacciones que incluyen deshidratación, crackeo, isomerización, dehidrogenación, aromatización y condensación [18] [24]

Aunque la pirólisis de desechos parezca simple en concepto, los productos usualmente son una mezcla de bajo valor de hidrocarburos de un amplio rango en su composición, extendiéndose desde alcanos ligeros hasta coque, exceptuando algunos plásticos que al ser degradados térmicamente tienen un alto rendimiento al monómero que los forma (como el PS, PMMA y PTFE). Por esta razón, y dependiendo de los objetivos de la pirólisis, es necesario encontrar las condiciones de operación óptimas para cada materia prima, como su tamaño de partícula, temperatura, tiempo de reacción, velocidad de calentamiento, flujo de gas inerte, etc.

En el caso del caucho, esta reacción produce aceites, carbonizado, y gases, en adición a los cordones de acero del neumático cuando éste no se ha separado previamente, todos ellos con potencial de reciclaje. Los productos líquidos de la pirólisis (una mezcla de parafinas, olefinas y compuestos aromáticos) tienen un alto poder calorífico, de alrededor de 41-44 MJ/Kg, lo cual puede incentivar su uso como reemplazo de combustibles líquidos convencionales. En adición a este uso, se ha mostrado un alto potencial del líquido de pirólisis como fuente de aromáticos ligeros, como benceno, tolueno y xileno (BTX), que domina un mercado de mayor valor que el combustible crudo [25].

Propiedad	Diésel	TPO crudo	TPO destilado
Densidad (Kg/m^3)	872.3	898.7	845.6
Viscosidad (centi-poise)	4	2.8	1.51
Capacidad calorífica (MJ/kg)	45.8	41.5	42.37
Punto flash (°C)	46	40	34

Tabla 1.4: Propiedades físicas del diésel convencional y combustibles derivados de pirólisis [26]

El líquido de pirólisis del caucho, llamado también combustible derivado de pirólisis de neumático (Tire Pirólisis Derived Oil, TPO) no posee la calidad necesaria para poder ser usado directamente en motores diésel, aunque sí puede ser quemado como combustible de segunda categoría. Esto se debe a las características físicas de viscosidad, densidad y, sobre todo, contenido de azufre [26]. El TPO contiene un rango de hidrocarburos de cadenas entre C7 hasta C40, por lo que es posible separar combustibles especializados y de mejor calidad que el extraído directamente desde la pirólisis. Mediante destilación del TPO es posible reducir la cantidad de azufre presente en un 40 %. Existen estudios que avalan la mezcla de diésel comercial con TPO para su utilización sin dañar el motor [27] [28]. El azufre presente se asocia a estructuras complejas que forman parte del crudo, y que no son fáciles de quemar.

Si bien el azufre presente no daña el motor con filtros apropiados, la normativa vigente

²Determina el grado de azufre en combustible diésel de automóviles para su uso en motores de compresión-ignición

Combustible	Contenido de azufre (ppm)
TPO crudo	9106
Diesel	50
TPO destilado (250 °C)	4055
Especificación SANS 342 ²	<500

Tabla 1.5: Contenido de Azufre en combustible diésel y derivados de pirólisis [27]

para la distribución de combustibles prohíbe comercializar diésel con más de 15 ppm de azufre en la Región Metropolitana y con más de 50 ppm para el resto del país [29]. El contenido de azufre que se obtiene de procesos de destilación se observa en la tabla 1.5, que puede reducirse a la concentración apropiada por mecanismos de limpieza posteriores.

El hecho de que la pirólisis de neumáticos es un fenómeno en varias etapas y de varios componentes es ampliamente aceptado. A medida que aumenta la temperatura del material se da lugar a la primera etapa, donde se degradan los diluyentes y suavizantes del caucho del neumático. La segunda etapa ocurre a mayor temperatura, donde se degrada el caucho natural (NR) y estireno-butadieno (SBR), y se asume que la etapa anterior ya ha finalizado. La cinética de reacción se puede modelar incluyendo los fenómenos de transferencia de masa y calor simultáneamente. Esta cinética y la composición de los productos dependen fuertemente de la velocidad de calentamiento utilizada en el reactor [24], factores que se discuten más a fondo en puntos posteriores.

Mecanismo de reacción

La degradación térmica afecta a los cauchos natural y sintético de distinta manera, presentando distintos fenómenos dependiendo del polímero que sufre la descomposición. Esta degradación corresponde a dos procesos que ocurren simultáneamente. El primero de ellos es la despolimerización, o escisión al final de cadena, donde el polímero sufre sucesivas rupturas en dicha zona, que lo lleva a degradarse en el monómero que lo forma (conocido como despolimerización). El segundo proceso es el de escisión al azar de la cadena, donde se producen cortes aleatorios en la misma formando oligómeros de largo irregular. Es posible tener cortes sucesivos en las cadenas cortadas, dando como resultado una amplia gama de número de carbonos.

El **poliisopreno** se descompone por escisión aleatoria de cadena con transferencia intermolecular hidrógenos, lo cual entrega un bajo rendimiento del monómero. Se ha encontrado que el largo de las cadenas obtenidas por descomposición del polímero es de 8 a 10 carbonos, que reafirma la idea de corte aleatorio. A esto contribuye que el isopreno tiende a dimerizar mientras se enfría. La degradación comienza a los 200 °C [30]. Es generalmente aceptado que esta escisión de cadena es más preferible debido a bajas energías de disociación de enlace, formando en este caso dos radicales alílicos, isopreno y dipenteno (véase imagen 1.7). Es fácil para el isopreno formar dipenteno vía reacción Diels-Adler, por lo que la mayoría del producto obtenido de pirólisis de caucho natural es este último. Se ha postulado que a altas temperaturas, el dipenteno puede formar estructuras aromáticas, además de aquellas obtenidas por la unión de cadenas cortas vía reacción Diels-Adler [31].

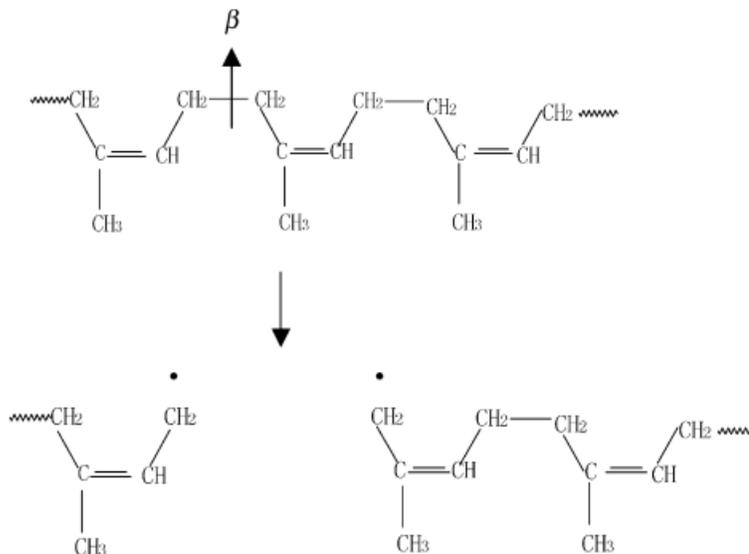


Figura 1.7: Estructura del cis-1,4-poliisopreno y la escisión beta. [31]

El **polibutadieno** es térmicamente más estable que el poliisopreno debido a la ausencia de ramificación. Se reporta que a temperaturas por sobre los 325 °C es posible recuperar el monómero vía despolimerización en hasta un 60 %, con menores conversiones a mayores temperaturas, y es posible encontrar compuestos cíclicos en los productos [30]

El **poliestireno** no presenta disminución en su masa molecular a temperaturas bajo los 300 °C, aunque es posible romper enlaces débiles. Por temperaturas sobre los 300 °C los productos principales son monómeros, con cantidades decrecientes de dímeros, trímeros y tetrameros. El mecanismo es predominado por la despolimerización [30].

La vía de corte de fin de cadena parte en el extremo de la cadena del polímero y libera unidades del monómero de manera sucesiva. El peso molecular del polímero disminuye lentamente mientras se libera gran cantidad del monómero. Esta degradación ocurre principalmente cuando cuando los enlaces estructurales son más débiles que los grupos funcionales [32]. Se mostró que este mecanismo se produce en la interfaz gas-líquido de la reacción, debido al reactante líquido y producto gaseoso, y es causada por transferencia de radicales intramoleculares [33]. El mecanismo se resume en las ecuaciones 1.1 y 1.2.



El proceso de corte aleatorio ocurre en 3 etapas, iniciación, propagación y terminación. La **iniciación** comienza por efecto de la temperatura, cuando se provoca una ruptura al azar en la cadena del polímero, lo cual genera dos radicales de final de cadena.

La **propagación** puede llevarse a cabo vía escisiones beta (β -scission), donde se forman radicales libres al romperse la unión carbono-carbono: Cuando un radical libre en una cadena polimérica sufre una escisión beta, el radical se rompe a dos carbonos de distancia del carbono cargado, produciendo una olefina y un nuevo radical libre (ver figura 1.8)[34]. El otro camino posible es la transferencia de hidrógeno intramolecular, donde el hidrógeno cambia de posición al interior de la cadena del radical. Esto genera que el nuevo radical libre se ubique en una posición más estable al interior de la cadena, configuración desde la cual es posible tener nuevamente escisiones beta.

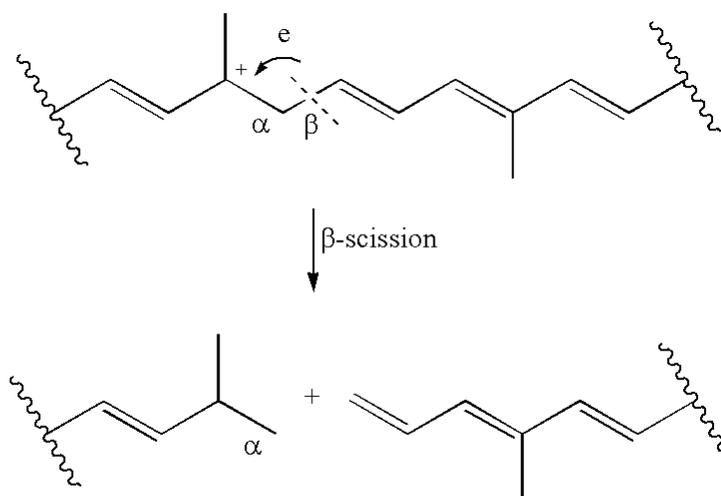


Figura 1.8: Mecanismo de escisión beta. [34]

La **terminación** se produce cuando dos radicales de final de cadena se recombinan para formar un hidrocarburo, o cuando el electrón libre del radical se relocaliza para formar dos hidrocarburos, uno de ellos con un doble (o triple) enlace adicional [35].

Por último, la unión estireno-butadieno puede degradarse via cortes de cadena o corte de grupos laterales, según se plantea en la figura 1.9. Se muestran posibles áreas de rompimiento en el polímero SBR. Adicionalmente, junto a la depolimerización ocurren reacciones de descomposición durante la pirólisis donde se producen hidrocarburos de cadena corta por corte aleatorio [17].

Se ha demostrado que para el SBR, el corte de cadena es mas favorable de ocurrir en el punto (a) que en (b) o (c), debido a la alta estabilidad de las formas resonantes gracias al anillo fenilo proveniente del estireno, formado del corte en esta posición. Las longitudes de enlace en las posiciones (a), (b) y (c) son respectivamente 1.552 , 1.545 y 1.543 Å respectivamente. La longitud del enlace C-C formado entre el estireno y butadieno es mayor a la de la unión entre dos unidades de butadieno. Esto sugiere que la disociación en la zona (a) sea más favorable que las otras [36].

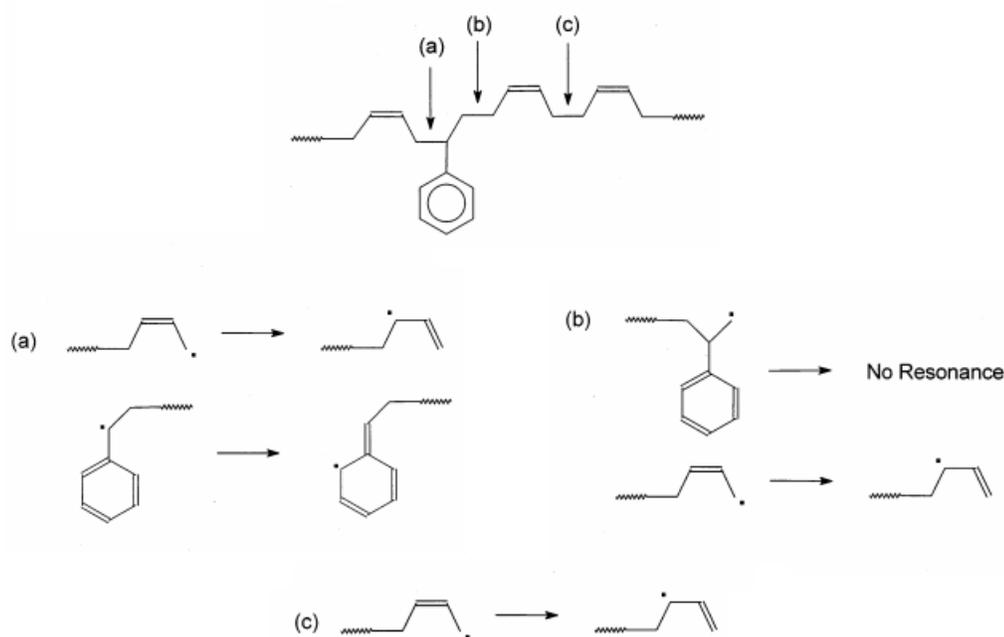


Figura 1.9: Posibles posiciones de corte para la unión C-C en la cadena de SBR durante pirólisis, radicales formados y sus estructuras resonantes [36]

Condiciones de operación

Como se mencionó anteriormente, las condiciones de operación influyen fuertemente en la proporción, rendimiento y calidad de los productos de pirólisis. Existe una gran cantidad de estudios sobre cada una de las variables que afectan a estos productos, señaladas a continuación. Es necesario remarcar que todos los estudios citados corresponden a pirólisis del caucho de neumáticos, es decir, una mezcla de los polímeros de caucho natural y sintético descritos anteriormente.

Temperatura de reacción Los resultados encontrados en literatura no son concluyentes respecto a la tendencia de los resultados de pirólisis con la temperatura. Hay tres posibles resultados al variar este parámetro: Aumenta la producción de condensables, disminuye la producción de condensables, o se encuentra un máximo o un mínimo en el rango de variación.

Algunos estudios sobre reactores de lecho fijo aseguran que el máximo rendimiento hacia productos condensables se logra con altas temperaturas. Willams et. al. [37] señala que aumentando desde 300 a 720 °C obtiene un cambio de 3 % a 55 % de rendimiento calentando a 5 °C/min. Mastral et. al. obtiene una variación de 40 % a 45 % de condensables pirolizando de 400 a 600 °C. Otros autores encuentran que no hay mayores diferencias en los rendimientos a temperaturas superiores a los 500 °C, obteniendo respectivamente 38 % y 43 % a esta temperatura, y muy similares a las mismas reacciones a 600 y 700 °C respectivamente [17].

En contraste con lo anterior, hay estudios que muestran una disminución de rendimiento

a condensables a altas temperaturas. Mastral [38] encuentra una disminución continua del 61 % al 56 % al aumentar la temperatura de 450 a 950 °C, aludiendo a un aumento en el crackeo térmico de los productos a altas temperaturas. Cunliffe y Williams [39] señalan una disminución de 58 % a 53 % al aumentar la temperatura de pirólisis de 450 a 600 °C, mientras que el rendimiento de gases aumenta de 4.5 % a 8.9 %, indicando una mayor gasificación de los productos a altas temperaturas. Existe entonces una contradicción en rendimiento de productos respecto del efecto de temperatura, incluso cuando las condiciones de operación utilizadas fueron similares [17].

En la teoría, mayores temperaturas de pirólisis favorecen la degradación de cadenas de hidrocarburos, generando cadenas cortas de productos ligeros, y por tanto, mayor cantidad de gases que de condensables.

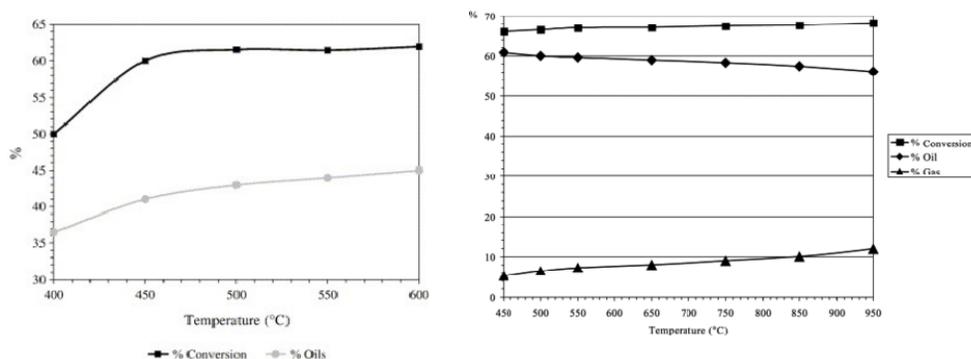


Figura 1.10: Rendimientos a productos condensables y gaseosos para dos autores. A la izquierda [40] se encuentra relación directa con la temperatura, a la derecha [38] se encuentra relación inversa

Velocidad de calentamiento En adición a la temperatura, se espera que la velocidad de calentamiento también sea un parámetro influyente en el rendimiento de productos condensables. Aún así, nuevamente la literatura no es concluyente al respecto.

En estudios realizados por Williams et. al. [37], se estudia la pirólisis de NFU en un reactor de lecho fijo en un rango de temperaturas de 300 a 720 °C, con velocidades de calentamiento de 1 a 80 °C/min. Se encontró que el rendimiento a condensables aumentó al aumentar la velocidad de calentamiento en todo el rango de temperaturas sin excepción. Este comportamiento fue explicado con que mayores temperaturas volatilizando algo de los hidrocarburos contenidos en la ceniza. Gonzalez [41], para un reactor de lecho fijo, y variando la velocidad de 5 a 20 °C/min con una temperatura final de 600 °C, obtuvo un máximo de 55.4 % de líquidos a una velocidad de calentamiento de 15 °C/min. Esto se atribuyó al aumento de crackeo a mayores cambios en temperatura. En otros estudios no hay tendencia particular para incrementos en la velocidad de calentamiento [17].

Diferentes grupos de investigadores han encontrado diferentes tendencias para el rendimiento de productos condensables con la varianza de temperaturas. Las inconsistencias son aparentemente debidas a cuestiones de transferencia de masa y calor, que darían prioridad a diferentes productos y por lo tanto afectando la producción de líquidos. Por lo tanto, se puede

notar que estos rendimientos de la pirólisis de caucho de neumáticos está relacionada no sólo a la temperatura y velocidad de calentamiento, sino que también a parámetros específicos tales como el tamaño del reactor, la eficiencia de la transferencia de calor desde la superficie de la fuente de calor y hacia las partículas de neumático y el tiempo de residencia del gas carrier.

Tamaño de partícula y tiempo de reacción El tamaño de partículas tiene un efecto crucial en el tiempo de reacción en la pirólisis de neumáticos. Debido a los fenómenos de transferencia de calor y masa, es difícil en el caso del caucho calentar uniformemente cada partícula. El tiempo que toma formar el perfil de temperatura variará con la composición del caucho, mientras que la degradación comienza una vez que cada zona de la partícula ha llegado a la temperatura en que piroliza. Por esta razón, la pérdida de masa comenzará en la superficie de la partícula y continuará de manera no uniforme hacia el centro, una vez se alcance el estado estacionario en la transferencia de calor (ver imagen 1.11)

Es entonces claro que para partículas pequeñas se tiene que el centro de cada una de ellas llegará rápidamente a la temperatura de reacción, en comparación a otras de mayor tamaño. Por ejemplo, se señala que a una temperatura de 550 °C, cuando una partícula de 5 mm se degrada en menos de 5 minutos, para la reacción completa de una partícula de 50 mm se requiere un tiempo mayor a 25 minutos [42]. En general, existe un trade-off entre la energía necesaria para la reacción completa y el tiempo de reacción. Con partículas pequeñas es posible pirolizar rápidamente a un costo alto de energía, al comparar con partículas de mayor tamaño [43].

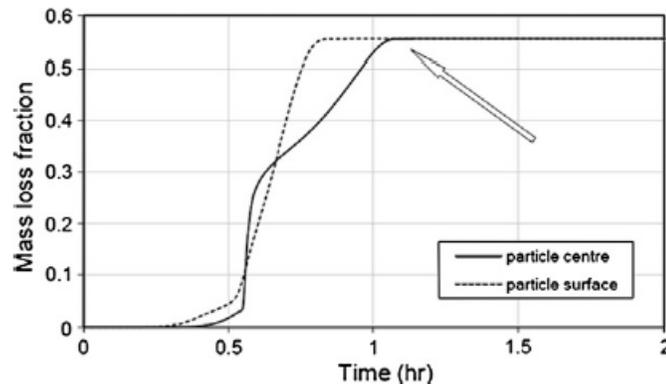


Figura 1.11: Perfil de pérdida de masa para una partícula de caucho de NFU [43]

1.2.3. Pirólisis catalizada

La pirólisis catalítica es un área de investigación reciente, y el uso del catalizador se ha convertido en un parámetro importante dentro de la reacción. Al contrario de muchas reacciones catalizadas, en el caso particular del caucho el catalizador no disminuye la temperatura o energía de reacción, sólo favorece la formación de algunos productos. Esto último se debe a las características propias del caucho, pues el catalizador no puede actuar sobre el conglomerado de cadenas. Una vez que se comienza a degradar el material por efecto de la temperatura, el catalizador actúa sobre las cadenas volatilizadas, mejorando la selectividad hacia algunos productos. Es por esto que generalmente la reacción catalizada se realice en reactores de doble lecho empacado o lecho fluidizado, separando los sitios de reacción de pirólisis y de acción del catalizador [44].

Es sabido que el uso del catalizador mejora el craqueo de hidrocarburos durante la pirólisis, por lo que se espera en general una mayor fracción de productos gaseosos y menor de condensables al compararla con la pirólisis pura [45] [46] [47]. El efecto específico del catalizador dependerá de sus características propias, como su estructura molecular, sus sitios ácidos y contenido de sílice y aluminio, características que serán exploradas en puntos posteriores.

Mecanismos de reacción

Los catalizadores más ampliamente investigados para el craqueo catalítico son los catalizadores ácidos sólidos. De este conjunto, los sistemas basados en silicatos (por ejemplo MCM-41 [48][49]) y aluminosilicatos (zeolitas como HZSM-5 [50][51]), forman una parte muy importante. Los aluminosilicatos se caracterizan por contener sitios ácidos de Brønsted y de Lewis sobre los que tiene lugar una distribución de fuerza ácida [52]. En la Figura 1.15 puede verse un ejemplo de estos tipos de sitios. De estos sitios ácidos, es sabido que los grupos puente hidroxilo Al-OH-Si (sitios Brønsted) constituyen los sitios ácidos más fuertes [53].

La fuerza ácida afecta las rutas de reacción y la naturaleza de los intermediarios, además de los estados de transición durante el craqueo, por lo que la selectividad del catalizador puede controlarse ajustando la acidez de los centros activos [52][53][54] ya que los sitios ácidos más fuertes serán más activos [55].

El mecanismo como tal refiere al efecto de los sitios ácidos del catalizador sobre la cadena de hidrocarburos, generando espacios para favorecer las escisiones beta descritas en puntos anteriores. Para el catalizador es posible generar radicales libres en el polímero al extraer un ión hidruro por el sitio ácido de Lewis, o al donar un ion hidrógeno por el sitio ácido de Brønsted, como se muestra en la figura 1.12.

Aquí, con la ruta (a) es posible tener un ión de transición, que rápidamente se disocia por 2 posibles caminos según la figura 1.13, llegando al mismo ión que se obtiene con las rutas (b) y (c). En la figura 1.13 se muestran los productos a los que evolucionan estos intermediarios, H_2 o un alcano que es típicamente un metano, alcano o etileno, junto al anión, en un mecanismo conocido como Haag-Dessau [52]. Estos aniones pueden experimentar reacciones de isomerización, escisiones beta y transferencia intramolecular de hidrógenos

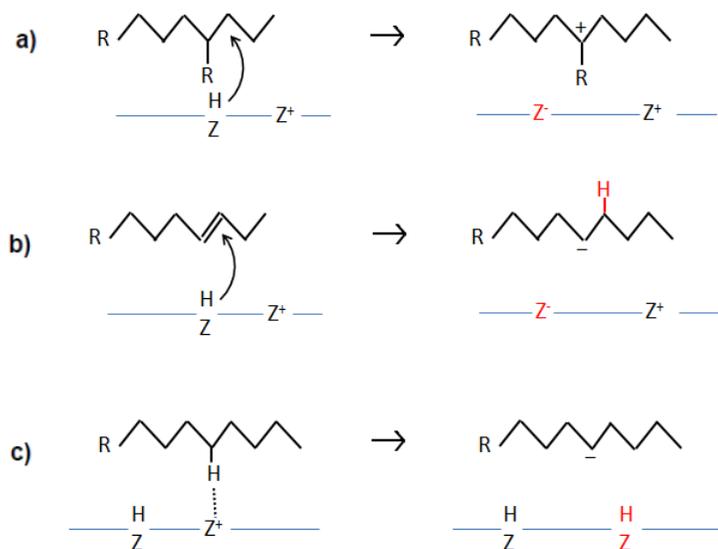


Figura 1.12: Radicales formados en la cadena polimérica por efecto del catalizador ácido. (a) En un alcano a partir de un sitio Brønsted, (b) en un alqueno a partir de un sitio Brønsted, (c) en un alcano a partir de un sitio Lewis.

como se explica durante el mecanismo de pirólisis térmica. Este mecanismo explica la variedad de productos de cadena corta que se obtienen gracias a la alta acidez del catalizador.

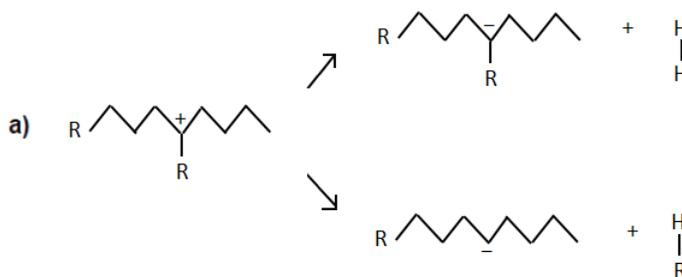


Figura 1.13: Evolución del catión de transición obtenido por un sitio ácido de Brønsted de un alcano en la pirólisis catalítica.

Para la discusión de los resultados para la reacción catalizada es necesario indicar el mecanismo de Diels-Alder, la que es una reacción entre un dieno conjugado y un alqueno llamado dienófilo, siendo los más simples el 1,3-butadieno y eteno. La reacción transcurre en una sola etapa donde se rompen algunos enlaces al mismo tiempo que se forman nuevos, dando como resultado un compuesto cíclico.

Esta reacción particular tiene rendimientos bajos, que puede mejorar cuando se combina un alqueno pobre en electrones con un dieno rico, lo cual depende de los sustituyentes del alqueno y del dieno. Por ejemplo, los grupos alquilo producen un efecto inductivo sobre el

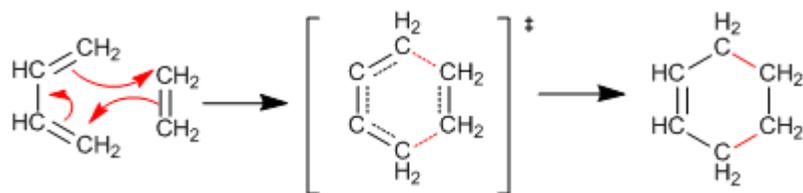


Figura 1.14: Mecanismo de reacción Diels-Alder.

alqueno, provocando que sea más fácil formar el enlace al desplazar la nube de electrones del mismo hacia los dobles enlaces[56].

1.2.4. Catalizadores

En la actualidad diferentes catalizadores han sido estudiados con el fin de determinar su rendimiento y efecto en la pirolisis de los plásticos. Gran parte de estos catalizadores son también utilizados en el refinamiento de hidrocarburos en la industria del petróleo. Uno de los catalizadores más utilizados en las reacciones de craqueo de hidrocarburos son las sílices ácidas, en particular, las zeolitas.

Zeolitas

Las zeolitas son sólidos porosos de origen natural o sintético compuestos por óxidos de aluminio y silicio en proporciones definidas, que presentan redes de alta cristalinidad con estructuras espaciales fijas, SiO_4 o AlO_4 de geometría tetraédrica, y poros uniformes de tamaño mínimo de 0.3 a 1 nm [57]. Tienen alta área superficial y elevada acidez, por lo que son muy utilizados en procesos químicos que requieran donación protónica o abstracción de hidruros, como es el caso de la degradación química de polímeros [58].

Uno de los factores más importantes en una zeolita es su contenido de Aluminio, que se mide a través de su razón Si/Al. Cada zeolita tiene un valor característico para esta razón, y para cierto valor, todos los sitios AlO_4^- están aislados, resultando en un máximo de fuerza de los sitios ácidos [59]. La estructura de la red debe cumplir la regla de Lowenstein, la que asegura que dos tetraedros de AlO_4 no pueden ser vecinos, por lo que las zeolitas presentan una relación Si/Al mayor que 1. Esto se debe a que la vecindad de AlO_4^- no es favorecida por las repulsiones electrostáticas existentes [60].

La carga negativa generalmente se ubica en los átomos de oxígeno conectados a los átomos de aluminio. Los protones se encuentran unidos a estos átomos de oxígeno de la red, y son estos protones los responsables de las propiedades ácidas de las zeolitas. Aquellos sitios que poseen átomos de hidrógeno son denominados sitios de Brønsted. Cuando la carga negativa es balanceada mediante cationes metálicos, se forman sitios ácidos de Lewis.

Dentro de las zeolitas sintéticas más utilizadas está la de tipo ZSM-5, que posee un sistema

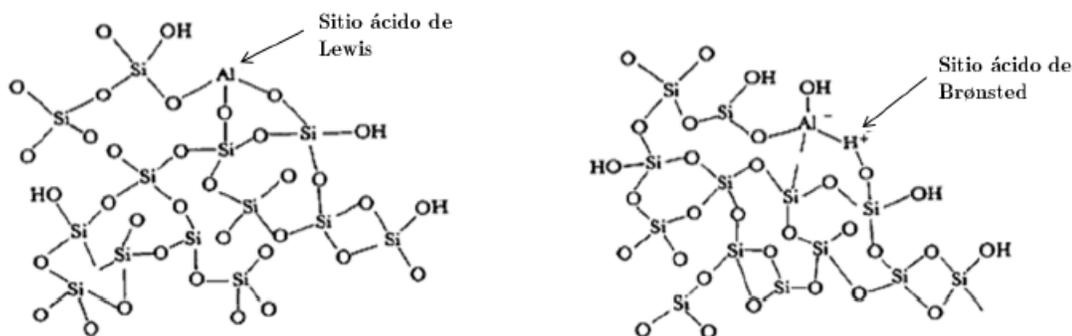


Figura 1.15: Sitios ácidos presentes en catalizadores sólidos ácidos [57]

tridimensional de anillos de 0.55 nm de diámetro, y tiene una de las estructuras más complejas conocidas, que se puede observar en la figura 1.16. Las características de los sistemas de canales y poros de las zeolitas son parte de la explicación de sus actividades catalíticas: El diámetro del poro discrimina reactantes y productos de acuerdo a su tamaño molecular [12].

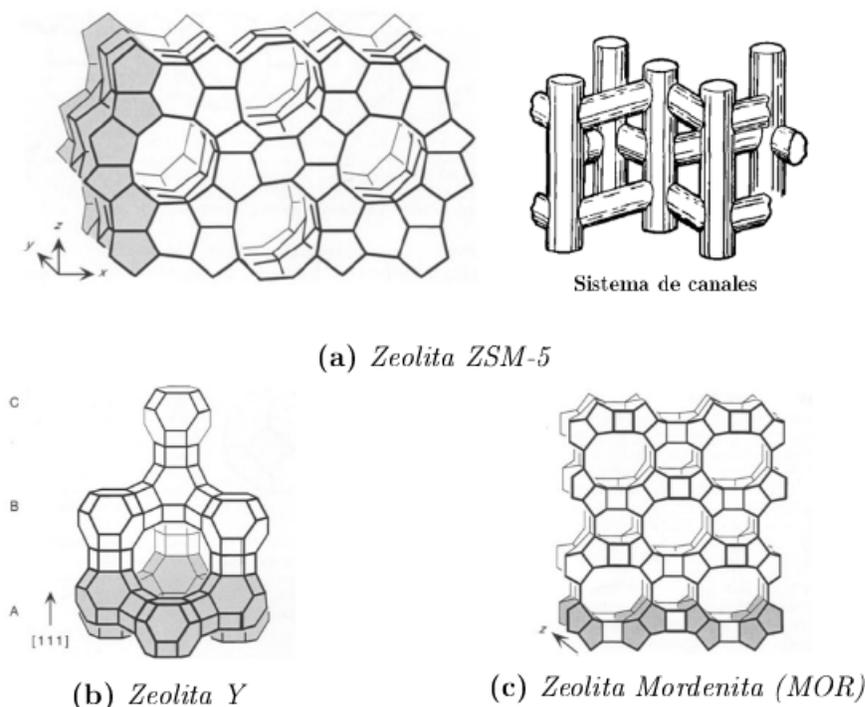


Figura 1.16: Tipos de estructuras más comunes en zeolitas [57]

La transformación de hidrocarburos mediante zeolitas se debe a la fuerte acidez de estas cuando son preparadas bajo ciertos métodos de intercambio iónico, con objetivo de modificar su relación Si/Al. Un método común para este intercambio es la protonación en solución ácida, donde se remueve parte del aluminio de la estructura para dar lugar a grupos hidroxilo (ver figura 1.17). Estos sitios son ácidos de Brønsted, por lo que favorecen la actividad catalítica de la zeolita. Así, es posible modificar la zeolita ZSM-5 a su versión protonada, HZSM-5,

haciendo de estas zeolitas uno de los catalizadores más activos para la pirólisis de desechos plásticos

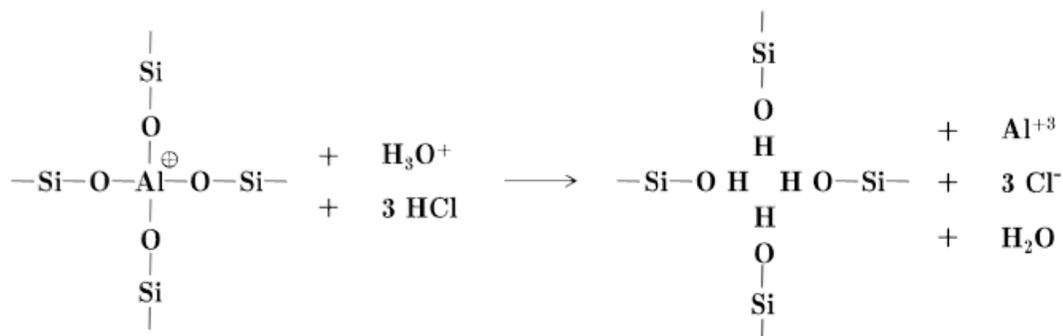


Figura 1.17: Proceso de protonación para remover parte del Al presente en la zeolita, generando aglomerado de OH [61]

Mordenita

La investigación que se lleva a cabo busca comparar el desempeño de la zeolita sintética ZSM-5 con una de origen natural, la mordenita (MOR).

La mordenita es un mineral de la familia de las zeolitas que se caracteriza por tener una alta relación Si/Al de entre 2 y 5, haciéndola una de las más ricas en silicio, y resistente a tratamientos químicos y térmicos. Su estructura está formada por dos tipos de anillos, uno de mayor tamaño, compuesto por 12 tetraedros (o anillos de 12 miembros) y dos anillos de menor tamaño, de 8 tetraedros, que forman elipses que al unirse con otras celdas unitarias forman poros de distinto tamaño [62] (ver imagen 1.18). Es sabido que este tipo de zeolita presenta una menor actividad catalítica para el crackeo de hidrocarburos, por lo que esta investigación busca corroborar si este es un catalizador válido para el proceso.

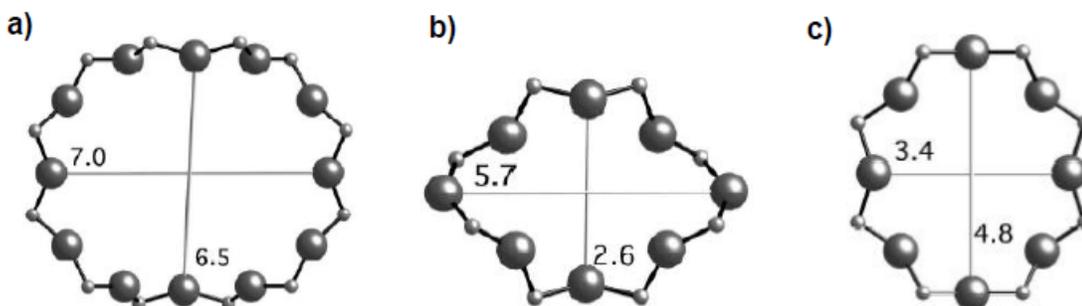


Figura 1.18: Poros de la zeolita Mordenita. (a) Poro de 12 MR, (b) y (c) Poros de 8 MR [62]

Debido a sus canales estrechos, la Mordenita permite la difusión tridimensional sólo para moléculas pequeñas, como el nitrógeno y oxígeno gaseosos. Para moléculas de mayor tamaño,

Tipo de Reactor	Características
1. Lecho Fluidizado Burbujeante (BFB)	<ul style="list-style-type: none"> • Excelente transferencia de calor y masa. • Dependiendo de la temperatura de operación se pueden obtener líquidos, gases de alto contenido energético y aromáticos BTX.
2. Reactor tipo Horno Giratorio	<ul style="list-style-type: none"> • Son aplicados para la pirólisis térmica de desechos de neumáticos y plásticos. • Generalmente se obtiene un producto de baja calidad.
3. Reactor tipo Tornillo	<ul style="list-style-type: none"> • El horno está fijo y un tornillo coaxial transporta el material a través del reactor. • El catalizador debe aplicarse a la entrada del tornillo. • El agitador permite una distribución uniforme del calor. • Se obtienen productos definidos, pues es posible controlar el tiempo de residencia en el reactor.
4. Reactor Tubular (lecho fijo)	<ul style="list-style-type: none"> • Se pueden utilizar condiciones de operación variadas. • Generalmente se obtiene un porcentaje considerable de productos condensables. • Los catalizadores se desactivan rápidamente en estos sistemas.

Tabla 1.6: Tipos de reactores utilizados en la pirólisis de desechos plásticos [65]

esta difusión es unidireccional, como es el caso de las moléculas orgánicas. Es este desplazamiento el desfavorable para reacciones en que la mordenita opera como catalizador, debido a que las moléculas de gran tamaño pueden obstruir estos poros, disminuyendo la actividad de la mordenita [63].

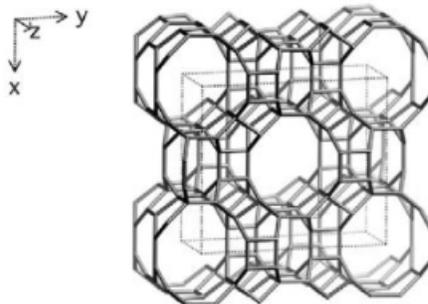


Figura 1.19: Estructura unitaria de la Mordenita [64]

1.2.5. Tipos de reactores para pirólisis

Para los procesos de pirólisis se han investigado varios tipos de reactores buscando mejorar la selectividad hacia ciertos productos y optimizar la energía del proceso. En la tabla 1.6 se resumen los tipos de reactores más utilizados en la pirólisis de caucho, junto a sus características principales [65].

Los reactores más estudiados son los de lecho fijo y de horno rotatorio[66]. En el primer

caso, el material a pirolizar está al interior de un lecho fijo por el cual circula el gas inerte, mientras que en el segundo el material rota al interior del horno. En ambos casos el gas arrastra los productos hacia zonas posteriores de la línea productiva. La ventaja que presentan desde el diseño, es la capacidad para operar en régimen semibatch, donde la carga fija es el caucho permitiendo la circulación del gas inerte de manera continua. Comparativamente, el reactor de lecho fijo retiene menor cantidad de material, encontrando para distintos autores que la fracción de sólidos varía entre un 35 % y un 38 %, mientras que para el horno rotatorio esta fracción corresponde a entre un 47 % y 49 %. En ambas configuraciones se reporta que a mayores temperaturas se observa un aumento en el rendimiento de gases a medida que disminuyen los líquidos, sin una mayor variación en los sólidos[18].

Para el caso de los reactores tipo tornillo, se reportan rendimientos de entre un 35 % y 40 % para sólidos en un rango de 500 y 650 °C, obteniendo rendimientos máximos de líquidos de aproximadamente 48 % a bajas temperaturas, siguiendo la tendencia mostrada por los otros autores. Este tipo de reactores puede operar en régimen continuo al permitir la carga del caucho al inicio del tornillo y a un nivel de operación es posible controlar la temperatura de pirólisis a lo largo del reactor. Su desventaja es la energía necesaria para empujar el material a lo largo del tornillo en comparación a los reactores más simples. Los estudios sobre reactores tipo lecho fluidizado son escasos, y los resultados son poco precisos. Se han realizado distintos estudios a temperaturas sobre los 700 °C, reportando residuos sólidos de entre un 35 % y 42.5 % de la masa inicial y variaciones similares para líquidos de entre 26 % y 31 %. La alta variación de los experimentos se debe a las características propias de un reactor de lecho fluidizado, que puede presentar gran complejidad a nivel operacional, con la ventaja de que se puede lograr la mejor transferencia de masa y energía entre las partículas de material y el gas carrier.

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo General

Estudiar comparativamente la pirólisis térmica y catalítica del el caucho proveniente de neumáticos fuera de uso utilizando diferentes catalizadores.

1.3.2. Objetivos Espeíficos

- Verificar la temperatura de pirólisis del caucho via análisis termogravimétrico
- Realizar modificaciones a la mordenita y caracterizarlas segun su acidez, área superficial y estructura cristalina.
- Pirolizar caucho de neumáticos en reacciones térmica y catalítica para las distintas modificaciones realizadas, y caracterizar los productos de pirólisis vía relación de masas y cromatografía
- Estudiar las variables de operación del sistema para determinar las condiciones óptimas para la acción catalítica de las zeolitas.
- Comprobar la validez de la zeolita tipo mordenita como catalizador en crackeo de hidrocarburos.
- Determinar la configuración de variables que entregue una mayor cantidad de productos condensables de alta calidad.

Capítulo 2

Procedimiento Experimental

En este capítulo se describen los procedimientos realizados en el trabajo de memoria para el desarrollo de experimentos. Se detallan los materiales utilizados, el procedimiento para modificar y caracterizar los catalizadores y la metodología para los ensayos de pirólisis y caracterización de productos.

2.1. Materiales y Equipos

Los materiales utilizados para el desarrollo de esta memoria se listan a continuación:

- Polímero: Caucho obtenido de neumático proveniente de desechos, triturado a un tamaño de entre 2 y 5 mm de largo.
- Catalizadores: Zeolita de origen sintético (ZSM-5) y natural (Mordenita), modificadas para la obtención de HZSM-5 y HMOR respectivamente.
- Gas: Nitrógeno grado extra puro (99.995 %) desde AGA S.A. Chile
- Modificación Zeolitas:
 - Ácido Clorhídrico (HCl), J.T. Baker al 32 %.
 - Agua desionizada.
- Caracterización de Zeolitas: n-Butilamina y Acetonitrilo
- Montaje de Pirólisis:
 - Reactor, expansión y trampa para líquidos de Vidrio Cuarzo
 - Virutilla de óxido hierro
 - Bolsa tedlar con septa de PP, 1 Litro
 - Balanza analítica PRECISA 100-300M, precisión $5 * 10^{-5}$ gramos.
 - Vasos de precipitado
 - Agitador magnético

Los principales equipos utilizados se detallan como sigue:

- Análisis Termogravimétrico, TG 209 F1 Libra, NETZSCH.
- Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X, Shimadzu EDX-720.
- Difracción de Rayos X, Siemens D5000 para muestras policristalinas.
- Titulación Ácida, pH/mV metro digital Hanna PH211
- Cromatógrafo de Gases, Perkin Elmer Clarus 500
- Cromatógrafo de Gases, GC-2010 Plus, Shimadzu

2.2. Modificación de la mordenita

En el estudio se utilizaron dos catalizadores de tipo zeolita, una de tipo sintético ZSM-5 y una de origen natural, la mordenita, extraída en la VII Región del Maule. Esta última fue modificada para aumentar su acidez mediante intercambio catiónico, obteniendo la variación denominada HMOR. La zeolita sintética se adquirió con este procedimiento ya realizado, por lo que en adelante se denomina HZSM-5.

2.2.1. Obtención de HMOR

La mordenita es sometida a intercambio iónico en una solución 0.2 N de HCl durante 24 horas con agitación y a temperatura ambiente, utilizando 100 ml de ácido por cada 3 gramos de mordenita a modificar. Luego, la mordenita se filtra y lava con agua desionizada utilizando papel filtro y bomba de vacío. La mordenita modificada se dejó secar por 24 horas a una temperatura de 80 °C. La mordenita protonada se denominó HMOR. (Incluir referencia de por qué se modificó el proceso)

2.3. Caracterización de catalizadores

2.3.1. Tamaño de partícula

En trabajos anteriores se ha propuesto que utilizar el polvo de catalizador directamente en el reactor genera problemas de operación, pues el gas de pirólisis comienza a solidificar al interior del lecho de catalizador en lugar de degradarse por los métodos esperados, provocando taponamiento en la línea de producción [47]. Es por esto que se fabrican pellets a partir del polvo de mordenita y zeolita HZSM-5, llevando las partículas de 13 y 10 micrones respectivamente a un tamaño de entre 500 y 850 micrones.

En este trabajo de memoria no se busca estudiar el comportamiento del catalizador al variar el tamaño de la partícula, sino que evitar los posibles problemas operacionales que pueda generar el uso del polvo.

2.3.2. Área específica BET

Se utiliza para determinar el área superficial específica de materiales sólidos porosos, en particular de las zeolitas utilizadas en esta tesis. Mediciones fueron realizadas en equipo Micromeritics ASAP 2010. El tratamiento de la muestra consiste en la eliminación del agua mediante calentamiento a 200 °C en vacío para luego enfriar hasta temperatura ambiente y luego se procede a medir la temperatura de licuefacción de Nitrógeno.

2.3.3. Titulación ácida

La acidez superficial de las muestras se midió mediante titulación potenciométrica con n-butilamina 0.1 N como titulante. El método consiste en la medición de la variación del potencial de un electrodo sumergido en una solución de 0.15 gramos de zeolita en 200 mL de acetonitrilo bajo agitación constante. Luego se agrega 0.05 mL del agente titulante y se agita durante 3 horas para luego medir la acidez por la variación del potencial medido con un pH/mV-metro digital. El proceso de agregar 0.05 mL de titulante se repite a los 10 minutos y luego cada 2 minutos hasta que la variación de pH sea muy pequeña y se mantenga relativamente constante durante 5 mediciones.

La n-butilamina es una base fuerte, por lo que se sugiere que la primera variación de potencial medida corresponde a la valoración de los sitios ácidos más fuertes. Por este medio se puede relacionar los moles de titulante añadidos hasta alcanzar el equilibrio con los moles equivalentes de sitios ácidos en la superficie por gramo de catalizador, y calcular la concentración de sitios ácidos por gramo de catalizador.

2.3.4. Difracción de rayos X

Técnica utilizada para determinar la estructura cristalina de los sólidos. En el caso de las zeolitas, cada una tiene una disposición espacial cristalina específica y característica de su tipo, por lo que permite identificar cuál se está usando. El análisis de los catalizadores se realizó en el equipo Siemes D-5000 utilizando una radiación de Cobre a una velocidad de barrido de 0.2° por segundo en un rango de medición de 2 a 80° en 2θ .

2.3.5. Espectrometría de fluorescencia de rayos X

Esta técnica se utiliza para caracterizar los compuestos que integran los catalizadores, determinando el porcentaje de presencia de cada uno al interior de la red cristalina. El equipo utilizado es el Shimadzu EDX-720, que opera analizando la radiación X característica de la muestra al ser irradiada con rayos X. El análisis elemental permite calcular la relación SiO_2/Al_2O_3 y SI/Al reportada para este tipo de catalizadores. Este último cálculo se realiza dividiendo los porcentajes molares de Si y Al contenidos en las muestras.

2.4. Análisis termogravimétrico

Se realizó un análisis termogravimétrico (TGA) de muestras de caucho de neumático, sin hacer uso de catalizador. Este análisis consiste en la medición del peso de la muestra respecto a la temperatura mientras la muestra se va calentando. Esto permite establecer la temperatura a la que comienza la degradación del polímero, alcanza su máxima degradación y se ha degradado completamente.

Los análisis se realizan en el equipo TG 209-F1 Libra en una atmósfera inerte de Nitrógeno utilizando un flujo de gas de 20 mL/min. Las muestras corresponden a partículas de caucho, pesando cada vez entre 6 y 12 mg. Las temperaturas van desde 30 y hasta temperaturas entre los 440 y 580°C, alcanzadas a velocidades de 60 y 90 °K/min.

2.5. Reacciones de pirólisis

Los ensayos de degradación se realizan sobre 0.5 gramos de partículas de caucho obtenidas de neumáticos fuera de uso trituradas a partículas irregulares de entre 2 y 5 mm de longitud. El polímero se cargó en un reactor tubular semibatch de cuarzo en forma de U de 20 mL de capacidad. Este reactor es calentado por un horno tubular con controlador PID digital. El reactor se conecta a un circuito cerrado de piezas de pyrex de circulación de nitrógeno. Directamente a la salida del reactor se conecta una expansión donde se depositan los condensables pesados, seguido de un tubo schlenk sumergido en un baño de hielo sal donde se condensa el resto de productos líquidos. Los productos gaseosos se recolectan en una bolsa tedlar de 1 litro. Los residuos carbonizados correspondientes al negro de humo y catalizador (según sea el caso) quedan al interior del reactor. Una vez el horno ha llegado a la temperatura de seteo, la reacción comienza al introducir el reactor en su interior y finaliza al transcurrir 10 minutos. El esquema del montaje experimental puede verse en la figura 2.1.

Para la toma de datos, antes de armar el montaje se pesan todos los implementos de vidrio, para luego cargar 0.5 gramos de caucho. En caso de tratarse de una reacción catalizada, se carga primero la cantidad de catalizador a reaccionar, y posteriormente el polímero en lechos separados por lana de vidrio. Se procede a armar el montaje, setear la temperatura de reacción en el horno y se ajusta el flujo de nitrógeno a 1 mL/seg. Luego de ocurrida la reacción, se vuelven a pesar las distintas secciones de vidrio y se realiza un balance de masa para obtener los rendimientos de productos condensables, gaseosos y carbonizados.

2.5.1. Detalle de experimentos realizados

En este trabajo se estudian el efecto de la temperatura de reacción, la carga de catalizador y el tipo de catalizador sobre los productos de pirólisis. Se obtienen datos para 3 configuraciones de razón catalizador/caucho para la mordenita, HMOR: Sin catalizador (pirólisis pura), 1:1 y 2:1, es decir, utilizando 0.5 y 1 gramos de HMOR respectivamente. Para este estudio se utilizan temperaturas de 450, 620, 680 y 750 °C. Finalmente, a 450 °C se realizan ensayos

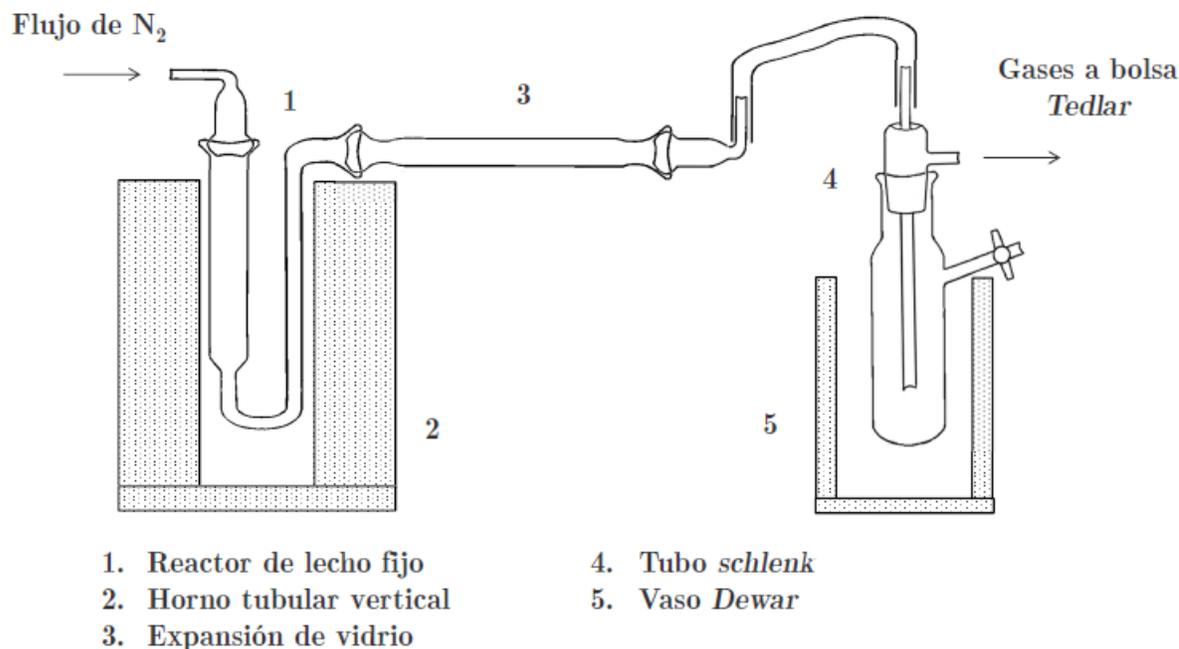


Figura 2.1: Esquema del montaje utilizado para las reacciones de pirólisis.

para la zeolita HZSM-5 en razón 1:1.

2.6. Caracterización de productos de pirólisis

Caracterización de productos gaseosos

Las muestras recolectadas en la bolsa tedlar (C1-C5) fueron analizadas vía cromatógrafo de gases Perkin Elmer Clarus 500 equipado con detector FID (detector de ionización de llama) utilizando una columna HP-plot. Se utilizó un flujo de Helio de 20 mL/min y temperatura del inyector de 250 °C. El volumen inyectado es siempre 100 microlitros, donde las muestras de reacción térmica se diluyen 4 veces y las catalizadas 6 veces para evitar la saturación del detector. En este proceso se identifican los productos orgánicos en un ciclo de 13.5 minutos, y que lleva la muestra de temperatura ambiente hasta los 110 °C.

A partir del cromatograma se obtiene la composición porcentual de cada compuesto en la muestra, los cuales se identifican a partir de los tiempos de retención conocidos para cada uno. Debido a que no todos los compuestos son reconocibles por limitaciones técnicas del equipo, se agrupan los resultados en 4 categorías según número de carbonos de la muestra.

Caracterización de productos condensables

Los compuestos condensados se analizan en el cromatógrafo de gases Shimadzu GC-2010 Plus equipado con detector FID y una columna RTX-5. Se trabajó con flujo de Nitrógeno de 30 mL/min. Para el caso de productos alifáticos, el software del equipo entrega inmediatamente la composición por número de carbonos, pero no discrimina isómeros ni hidrocarburos cíclicos, por lo que, al igual que el caso anterior, se agrupan por categorías. Para el caso de los productos aromáticos, el software no entrega información sobre los peaks en el cromatograma, por lo que se realiza una correlación de los tiempos de retención para muestras conocidas. El solvente para el método de alifáticos es hexano, mientras que el de aromáticos es metanol.

Capítulo 3

Resultados y Discusiones

3.1. Caracterización de catalizadores

3.1.1. Área específica BET

Debido a que la reacción de degradación es esencialmente superficial, el área superficial se vuelve un parámetro relevante en la discusión. Se midió el área superficial del polvo de mordenita, como se obtiene en el mercado, y de los pellets de mordenita y zeolita HZSM-5 elaborados para su uso en las reacciones de pirólisis. El resumen de los valores obtenidos se encuentra en la tabla 3.1.

	Tamaño de partícula (μm)	Área BET [m^2/g]
HMOR (polvo)	13	113.68
HMOR (pellet)	500-850	113.99
HZSM-5 (pellet)	500-850	316.87

Tabla 3.1: Área superficial específica para los catalizadores de estudio.

Se ha reportado que las zeolitas sintéticas tienen alta área superficial debido a que su crecimiento es más controlado en comparación a la de origen natural. Así, es posible encontrar zeolitas de entre 200 a 800 [m^2/g], valores que no son alcanzados por la mordenita[67]. Una baja área superficial está asociada a un mayor tamaño de partícula o a baja porosidad del sólido, lo cual implica que para estos catalizadores se esperará una baja actividad respecto de aquellos con alta área superficial. Se observa de los datos obtenidos que el hecho de fabricar pellets para la reacción no tiene un gran impacto en el área específica de la mordenita, por lo que el uso de pellets de distintos tamaños no influye en los productos finales.

3.1.2. Titulación ácida

La fuerza ácida del catalizador fue determinada según el método potenciométrico descrito en el capítulo anterior debido a su bajo costo de implementación. Los resultados de valores máximos de fuerza ácida se reportan en la tabla 3.2. Se muestran tanto la mordenita sin protonar, la HMOR y la HZSM-5, que viene protonada por el fabricante.

Catalizador	Máxima fuerza ácida [mV]
MOR	61
HMOR	426
HZSM-5	529

Tabla 3.2: Fuerza ácida de zeolitas MOR, HMOR y HZSM-5.

Como era esperado, la mordenita protonada posee mayor fuerza ácida que su versión sin protonar, esto como consecuencia de la formación de sitios ácidos de Brönsted. Como fue señalado en el Capítulo 1, este tipo de sitios ácidos son formados por la adición de H^+ en la estructura de la zeolita con el fin de anular la carga negativa que aportan los átomos de aluminio en la estructura cristalina. Finalmente, la mordenita aumenta cerca de 7 veces su fuerza ácida. Por su parte, la zeolita HZSM-5 es superior a la mordenita, que incluso antes de ser protonada es más fuerte debido al alto contenido de Silicio en la estructura.

3.1.3. Difracción de rayos X

Los resultados de DRX para los catalizadores utilizados se presentan en la figura 3.1, utilizando una escala arbitraria para poder comparar los resultados.

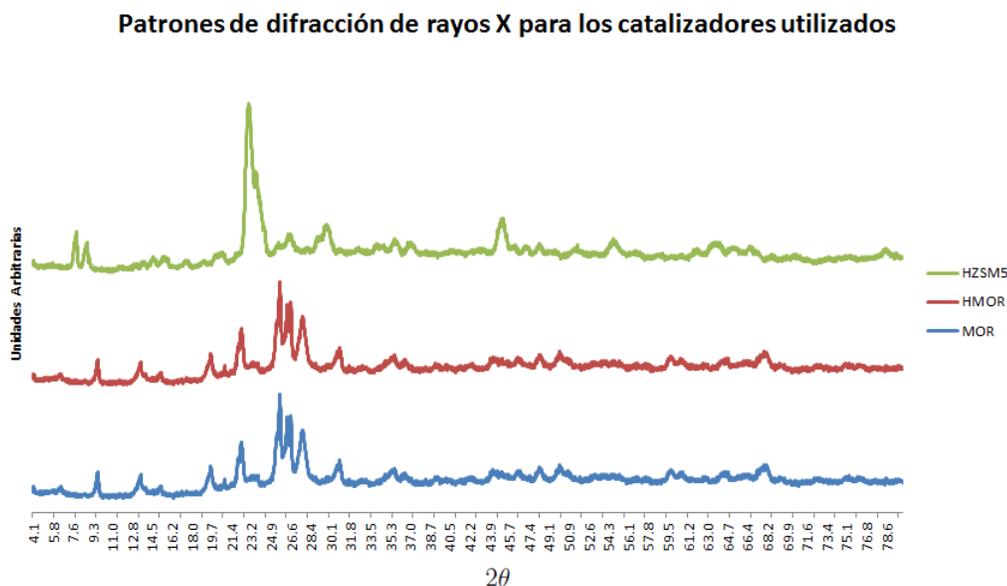


Figura 3.1: Patrones de difracción de rayos X para los catalizadores utilizados.

Los patrones obtenidos para la mordenita dan cuenta que no existe diferencia en la cristalinidad por efecto de fabricación de pellet, mientras que la comparación de la mordenita sin modificar con la versión protonada dan cuenta de una alta similaridad. Es posible identificar que efectivamente se trata de la mordenita y zeolita HZSM-5 debido a la intensidad de los peaks en ciertos ángulos de difracción y que son característicos para cada una. Las diferencias en las intensidades son las que señalan el grado de cristalinidad en el catalizador[68].

El hecho que el patrón para la MOR y HMOR sean similares implica el intercambio iónico efectuado con ácido clorhídrico no alteraron considerablemente la estructura molecular de la zeolita. Este resultado es de gran relevancia, pues a esta estructura se debe el área superficial y porosidad de la mordenita, cualidades por las que este catalizador es utilizado. Se observan diferencias mínimas en cristalinidad, notando una pérdida en la HMOR en comparación a la MOR, a causa de una leve amorfización sufrida por las zeolita modificada, la cual ocurre al tratarla con HCl[69].

3.1.4. Espectrometría de fluorescencia de rayos X

Este análisis se realiza con el fin de determinar las razones Si/Al de los catalizadores. Luego de realizar el análisis elemental para MOR, HMOR y HZSM-5 es posible calcular los valores resumidos en la tabla 3.3, utilizando la composición de sílice, aluminio y oxígeno.

Catalizador	Si_2O_3/Al_2O_3	Si/Al
MOR	7.0	3.9
HMOR	8.4	4.7
HZSM-5	-	38

Tabla 3.3: Razón Si/Al obtenida por FRX.

Se obtiene que la razón Si/Al de la mordenita está dentro del rango de 2-5 estipulado en bibliografía [70]. El aumento sufrido con la modificación se atribuye a la dealuminación sufrida por la zeolita al realizar el intercambio iónico con ácido clorhídrico. Es sabido que algunas zeolitas no soportan el tratamiento con algunos ácidos, pues se produce el colapso de su estructura cristalina al experimentar cambios bruscos de pH [71]; de estos resultados se comprueba que la mordenita es apta para soportar estos tratamientos, permitiendo trabajar con la forma protonada HMOR.

3.2. Análisis Termogravimétrico

Con el fin de determinar el tiempo de reacción apropiado para que la pirólisis del caucho ocurriera en su totalidad, se realiza el análisis termogravimétrico del material, sin el uso de catalizador. Los ensayos fueron conducidos con una rampa de 90 °C/min desde los 30 °C hasta temperaturas finales de 440 y 580°C en régimen dinámico, para mantener la temperatura final por 25 minutos. Los resultados se pueden apreciar en la ilustración 3.2. Aquí, es comprobable que la reacción ha ocurrido totalmente al transcurrir 6 minutos, mientras que no se producen

cambios importantes en la masa residual en el régimen isotérmico para cada temperatura de análisis. El tiempo de reacción depende fuertemente de la rampa utilizada, por lo que es posible encontrar gran variedad de tiempos de pirólisis, que van de los 3 a los 30 minutos[18] Los datos obtenidos comprueban que el tiempo de 10 minutos por reacción es suficiente para la pirólisis completa de las muestras, sumado a que la rampa real del horno de pirólisis utilizado es de 150 °C/min.

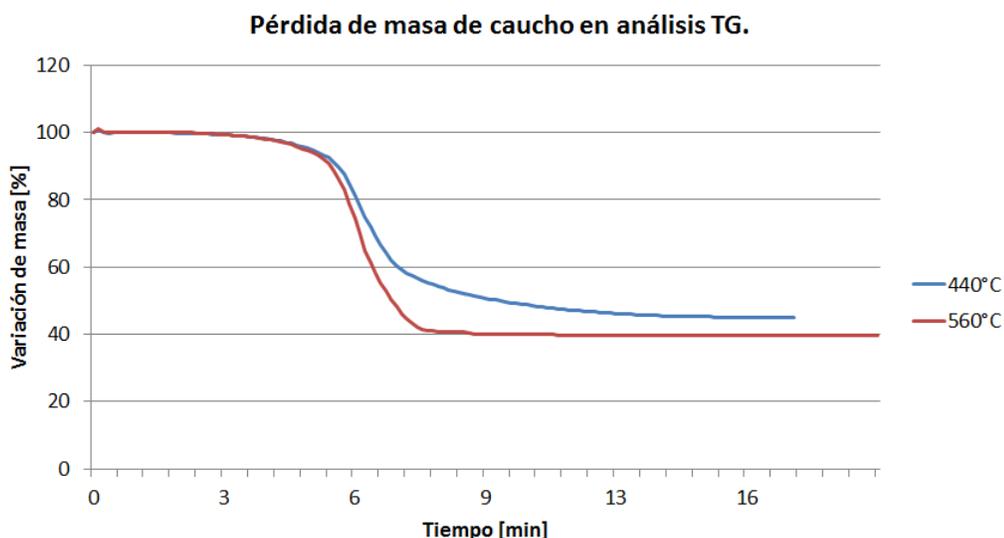


Figura 3.2: Análisis termogravimétrico para caucho de NFU, rampa de 90 °C. [1] Curva a 440°C. [2] Curva a 580 °C.

De este mismo gráfico se obtienen las masas residuales para cada temperatura, siendo de 44 % para la temperatura inferior y 40 % para la superior. Ensayos similares fueron realizados para temperaturas intermedias, obteniéndose masas residuales que se comportan erráticamente sin mostrar una tendencia clara, por ejemplo masas residuales de 42 % para 460 °C y 39 % para 560°C. Williams et. at. [72] comprueba por TGA que para el caucho natural la degradación es casi completa, dejando un residuo menor al 4 %, lo cual sugiere que la masa de carbonizado es el negro de humo utilizado en la fabricación del neumático. También encuentra diferencias en sus masas residuales en experimentos realizados a diferentes temperaturas, lo que atribuye a diferencias en la fabricación del neumático. Para el caso de esta tesis, la diferencia puede explicarse por el uso de sólo una o dos partículas de caucho en el equipo de análisis termogravimétrico, lo cual puede conducir a error si no se trata de una muestra representativa del neumático, cuya fabricación puede no ser 100 % homogénea. Debido a que en el reactor de pirólisis se utilizan unas 100-150 partículas para la reacción, es esperable un resultado más homogéneo a lo largo de los experimentos realizados.

Para determinar la temperatura de inicio y término de la degradación, se analiza la tasa de cambio de la masa del caucho durante el análisis termogravimétrico. En la figura 3.3 se muestra la tasa de degradación del caucho a 580 °C con una rampa de 60 °C/min. Aproximadamente a los 4 minutos, habiendo alcanzado los 300 °C, comienza la degradación de plastificantes y solventes que forman parte del neumático, seguida del inicio de la degradación de caucho a los 370 °C al minuto 5:30. La pérdida de masa alcanza dos peak a los 6:15 y 7:20 minutos, a los 410 y 450 °C respectivamente, donde se alcanza la máxima velocidad de

degradación para caucho natural y sintético respectivamente. La degradación termina superados los 500 °C. Estos resultados son comparables a los obtenidos por Barbooti [73], quien determina que la degradación de produce entre 180 y 450 °C perdiéndose un 60 % de la masa de la muestra en el TGA en un proceso de dos pasos, con peaks a 365 y 430 °C. Williams[72] señala que el SBR se descompone a altas temperaturas de pirólisis y el NR a bajas temperaturas, por lo que los peaks son atribuidos a la degradación de estos componentes. Con estos resultados se determina que la temperatura mínima para la pirólisis completa del caucho es a los 450 °C durante un tiempo de 10 minutos.

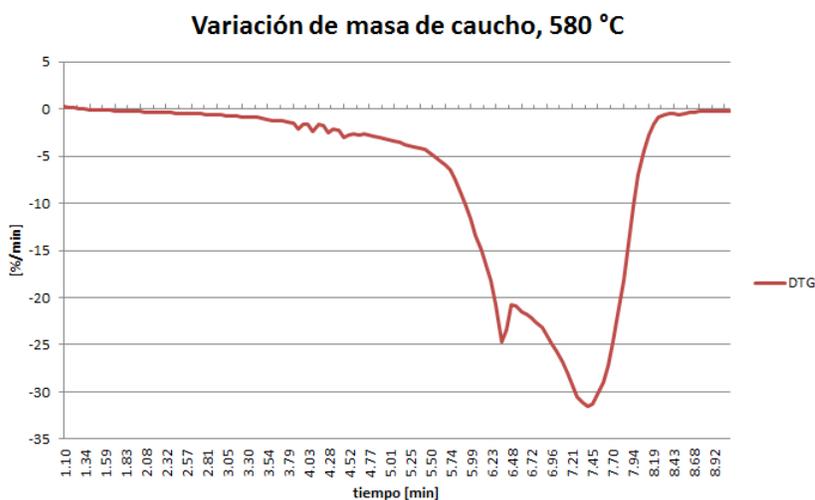


Figura 3.3: Masas residuales para análisis termogravimétrico de caucho de NFU, rampa de 60 °C. [1] Curva a 440°C. [2] Curva a 580 °C.

3.3. Reacciones de Pirólisis

Para estudiar el comportamiento del caucho de NFU en pirólisis térmica y catalítica a distintas temperaturas y cargas de catalizador, se efectúan varios experimentos utilizando distintas configuraciones. En la primera etapa, se estudia el efecto de la temperatura sobre la pirólisis pura con objetivo de determinar la tendencia para esta variable, para luego llevar a cabo reacciones con HMOR a una misma temperatura, de forma de definir el comportamiento de la distribución de productos ante la variación de carga de catalizador. Esta etapa se repite para todas las temperaturas de estudio. En la ultima etapa, se utiliza la configuración que rinde más productos condensables para comparar el estudio realizado con los datos obtenidos para la zeolita HZSM-5.

En adelante, se referirá a los productos 'gaseosos' como aquellos retenidos en la bolsa tedlar, como 'condensables' los que se recuperan de la expansión y del tubo schlik, y como 'carbonizados' a los que quedan dentro del reactor.

3.3.1. Pirólisis térmica de caucho

En la figura 3.4 se muestran los rendimientos a productos de la pirólisis de caucho según los procedimientos descritos anteriormente. Por rendimiento se entiende como la cantidad de producto obtenido en gramos dividido por la cantidad total de caucho cargado en cada reacción.

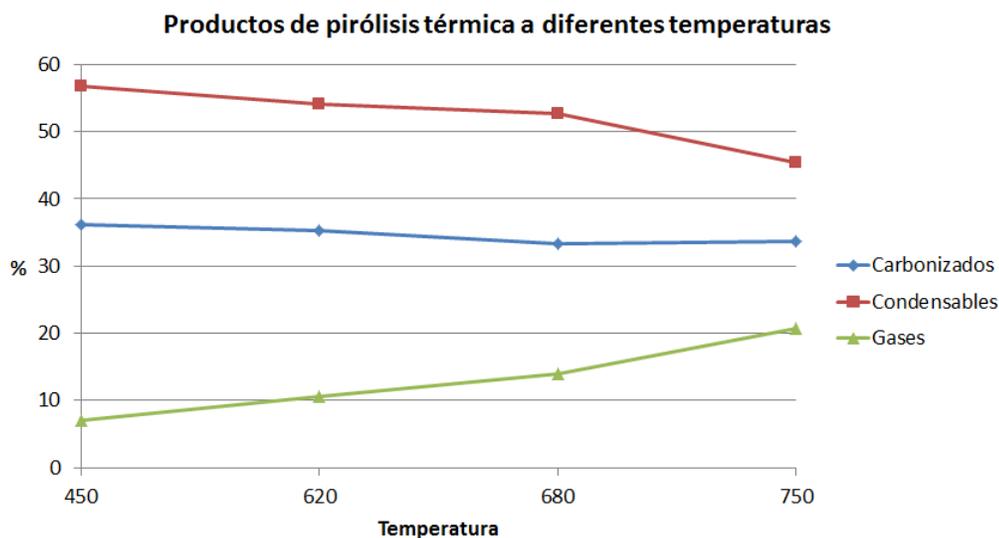


Figura 3.4: Rendimiento de productos de pirólisis térmica a diferentes temperaturas.

Se observa que a medida que aumenta la temperatura hay una disminución de los productos condensables en favor de los gaseosos, mientras que los productos carbonizados se mantienen relativamente constantes en el rango. Esto último se debe a que, al haber reaccionado todo el material volatilizable (caucho natural y sintético del neumático, y algunos solventes) queda principalmente el negro de humo, producto que no reacciona en ambiente inerte. Existe una diferencia de estos resultados a lo obtenido del análisis termogravimétrico cuya posible explicación se encuentra en el punto anterior.

Anteriormente se ha reportado que no hay un consenso sobre el efecto de la temperatura sobre los productos de reacción[18], por lo que este resultado es aceptable. Desde el punto de vista del mecanismo, la teoría soporta el hecho del aumento de productos gaseosos debido al mayor crackeo generado por las altas temperaturas, ya que se espera que se supere la energía de disociación de una mayor cantidad de enlaces generando mayor cantidad de escisiones aleatorias.

Es posible observar que a 450 °C se alcanza el mayor rendimiento de condensables llegando a un 57%, lo que hace que pirólisis a bajas temperaturas sean las más eficientes para los condensables. Esto en contraste al 46% obtenido a la temperatura más alta, 750 °C, donde la diferencia porcentual se ve añadida a los productos gaseosos. Resultados similares son reportados por Edwin et. al[74], donde se utiliza un rango de temperaturas entre 400 y 600 °C, donde para tamaños de partícula similares a los utilizados en este trabajo se obtienen cantidades de carbonizado que se mantienen entre los 30 y 34% (sin una tendencia al alza

o baja), cuyo rendimiento de gases es el mínimo a 400 °C con un 29 %, y máximo a los 600 °C con un 46 %. De manera similar, Aguado et. al.[75] reporta que entre 425 y 500 °C la proporción de carbonizado se mantiene en 33.5 %, pero observando una disminución del 3 % en sus productos gaseosos en favor de los líquidos. Sus resultados se basan en el aumento del crackeo aleatorio con el aumento de la temperatura.

3.3.2. Pirólisis catalítica de caucho.

El siguiente paso fue comparar estos resultados de rendimientos con los de las reacciones catalizadas. En la figura 3.5 se muestran los rendimientos a productos condensables y gaseosos de la pirólisis del caucho para las configuraciones térmica, con razón de catalizador/polímero 1:1 (HMOR1) y razón 2:1 (HMOR2), a las temperaturas de 450, 620, 680 y 750 °C.

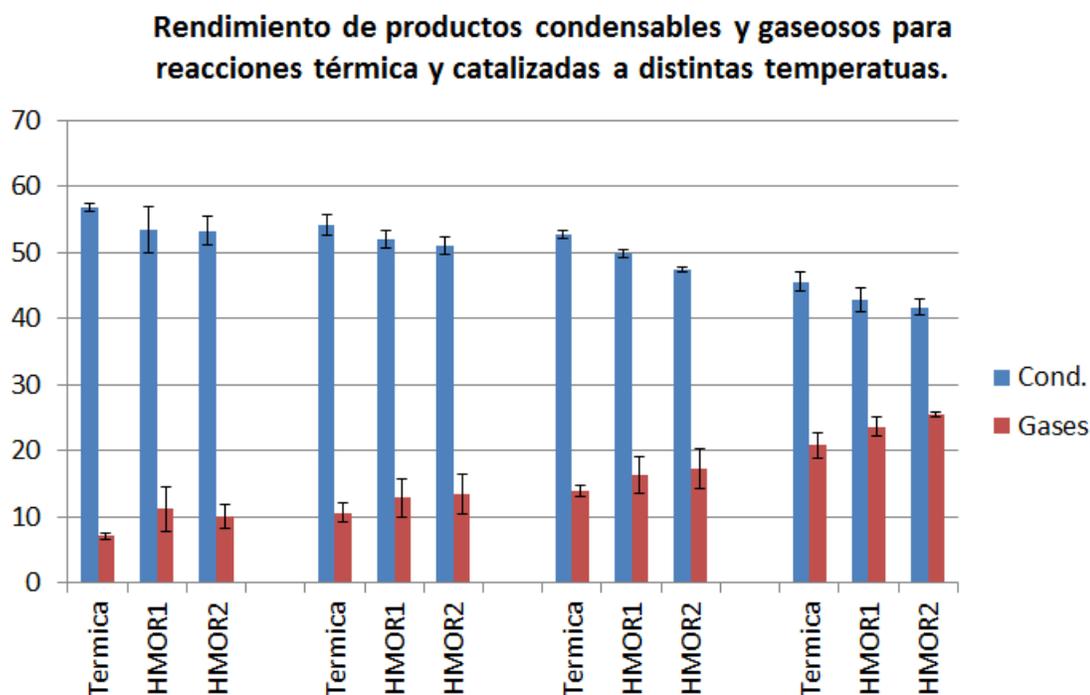


Figura 3.5: Rendimiento de productos condensables y gaseosos para reacciones térmica y catalizadas a distintas temperaturas.

De estos resultados se observa, en primera instancia, una tendencia en cada temperatura de reacción en que a mayor cantidad de catalizador utilizado, se obtiene mayor rendimiento de producto gaseoso a medida que disminuye el de condensable. Esta misma tendencia se observa al comparar las reacciones catalizadas, en que para la misma carga de catalizador se observan tendencias similares al caso de la reacción pura. En el gráfico no se incluye el rendimiento de carbonizados, pues nuevamente no hay una variación considerable, manteniéndose prácticamente constante en el rango de temperaturas. Por lo tanto, se establece una relación directa entre la cantidad de catalizador y el efecto sobre los productos, ya que aumenta la cantidad de sitios ácidos disponibles y por ende la cantidad de productos gaseosos. Para cada temperatura, el uso de HMOR aumenta el rendimiento de gases en entre un 3 y 5 %

De esta parte se concluye que es a bajas temperaturas donde se obtienen mejores rendimientos para condensables incluso usando catalizadores, por lo que es a 450 °C que se incluye el análisis con HZSM-5 para su comparación. En la figura 3.6 se indican los rendimientos a esta temperatura para todas las reacciones realizadas.

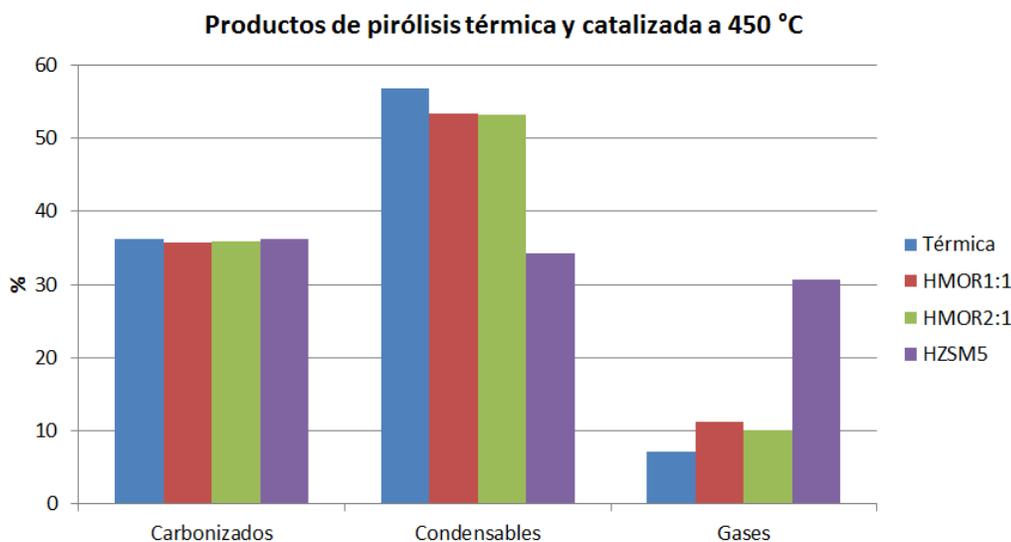


Figura 3.6: Rendimiento de productos de pirólisis a 450 °C para todas las configuraciones de catalizador.

En este caso es valioso comparar el uso de catalizadores en razón 1:1 para HMOR y HZSM-5. En todas las reacciones los productos carbonizados se mantienen constantes, por lo que no añaden información a la discusión. Es en los productos condensables y gaseosos donde la diferencia es notoria: La HMOR disminuye en alrededor de un 4% los condensables para aumentar esa cantidad de productos gaseosos, mientras que para la HZSM-5 la diferencia respecto a la reacción sin catalizar es de un 23%. La razón de fondo es la gran actividad que presenta el catalizador sintético respecto al natural, como se mostró anteriormente, al poseer mayor acidez y área superficial, mayor razón de Si/Al y una estructura cristalina más definida. Estos resultados son los esperados según la teoría, pues para cada parámetro medido, un catalizador presenta mayor actividad respecto a otro cuando dichos parámetros son mayores.

Estos resultados son discutidos por Zadeh et. al[76], donde se compara el efecto de zeolitas sobre la pirólisis de caucho SBR a 450 °C. En una representación de datos que no incluye a los carbonizados como parte del total, se observa una disminución de los compuestos líquidos del 90.6% al 86.4% en el caso de la mordenita y a un 63.2% en el caso de la HZSM-5, y el consiguiente aumento de la sección gaseosa en porcentual similar. Considerando que reportan su sección carbonizada como invariante, los resultados son comparables a los obtenidos en este trabajo. Análisis detallado de los resultados de Zadeh indican que se favorece la formación de doble enlaces en desmedro de naftalenos y parafinas con el uso de mordenita, y concluye que con este catalizador se favorece la formación de hidrocarburos de mayor peso molecular al compararla con la HZSM-5.

3.3.3. Análisis de productos de pirólisis

Productos gaseosos

Los gases recolectados en las bolsas tedlar fueron analizados via cromatografía según los métodos definidos anteriormente. Los gases identificables disponibles según la calibración del equipo de análisis son Metano, Etano, Etileno, Propano, Propileno, Butano, Acetileno, Pentano, Propino y Penteno. Sin embargo, hay información que se pierde al analizar únicamente estos compuestos, puesto que el equipo de análisis sólo identifica éstos, que representan entre un 60 y 70 % del total de compuestos presentes. Es por esto que el análisis se realiza a partir de los tiempos de retención, agrupando los compuestos por su número de carbonos, entre C1 y C5 (ver figura 3.8), descartando secciones posteriores del cromatograma, pues la información entregada no es fiable. Los resultados para las reacciones a 450 °C se observan en la figura 3.7.

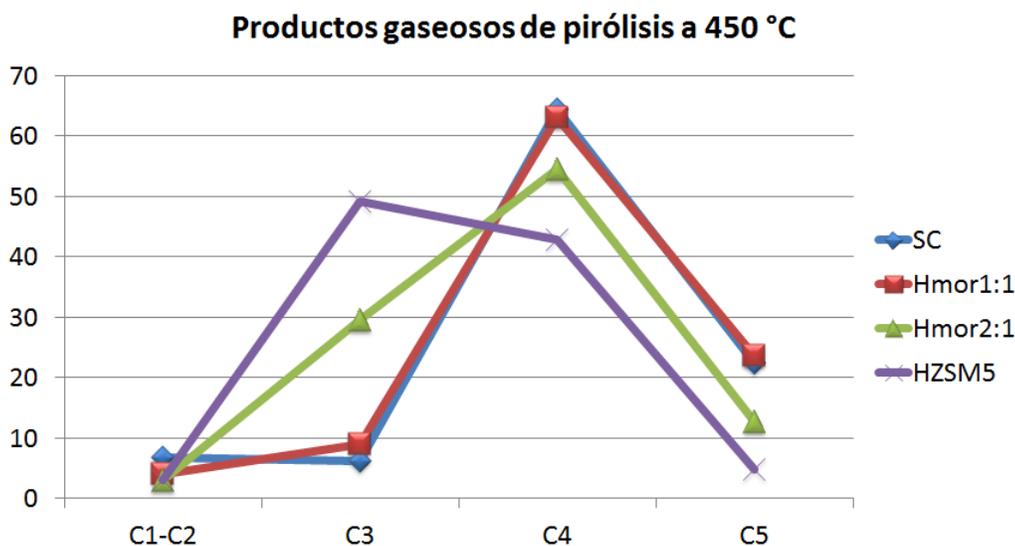


Figura 3.7: Productos gaseosos de pirólisis de caucho a 450 °C.

En el gráfico se puede visualizar la tendencia del catalizador a disminuir los gases de cuatro y cinco carbonos en favor de compuestos más ligeros. Si bien el efecto de la mordenita no es claro en la relación 1:1, al usar mayor cantidad de catalizador se logra notar mejor el efecto. Es al usar la HZSM-5 en que la variación se hace evidente, favoreciendo la formación de productos de 3 carbonos.

Del mecanismo de reacción planteado, la alta presencia de C4 y C5 en la pirólisis térmica se debe a la depolimerización del polibutadieno y del poliisopreno respectivamente, Si bien se planteó que el poliisopreno (NR) se degrada principalmente por corte aleatorio, la escisión beta que ocurre sobre el polímero es el que genera la mayor parte del isopreno (C5). Si bien la composición en un neumático incluye partes iguales de caucho natural y sintético, la mayor presencia de C4 sobre C5 se explica por que el isopreno tiende a formar dipenteno al enfriarse. La presencia del catalizador ácido favorece la degradación de las cadenas poliméricas como se señaló en el Capítulo 1, y es la principal explicación del aumento en los compuestos ligeros.

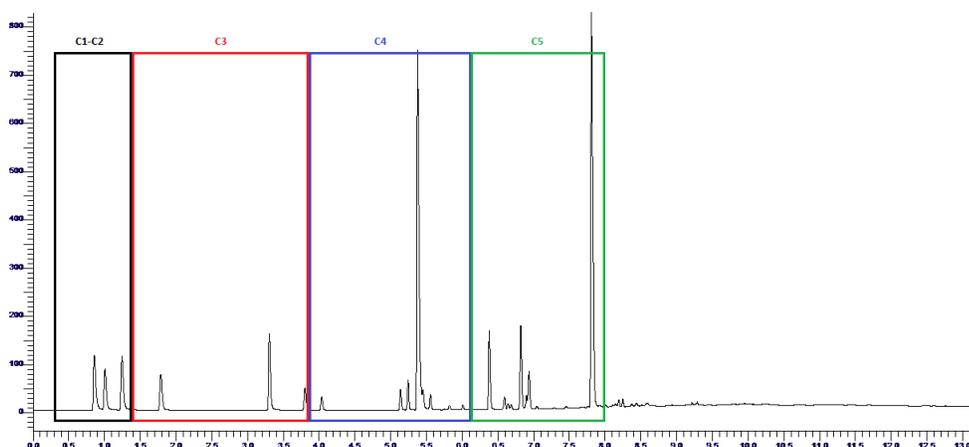


Figura 3.8: Distribución de bloques según tiempo de retención para cromatografía de productos gaseosos.

El hecho de obtener bajo aumento de los compuestos C1 y C2 en comparación al aumento de los C3 sugiere que el mecanismo catalítico preferido es por la donación de hidrógenos al alqueno por sitios ácidos de Brönsted o la abstracción de hidruros de alcanos por sitios ácidos de Lewis. El isopreno y butadieno presentan doble enlaces en sus estructuras, por lo que los resultados obtenidos son respaldados por la teoría.

Productos condensables

Los productos condensables son medidos según los procedimientos especificados en el capítulo anterior. El cromatógrafo indica la presencia de compuestos orgánicos según el área bajo la curva del cromatograma en forma de porcentaje de la muestra analizada, y es capaz de reconocer la presencia de 18 compuestos asociándolos a un peso molecular, en un rango de C10 a C40. De esta forma, indica el largo de la cadena de hidrocarburo, pero no las formas isomerizadas o cíclicas de cada uno que puedan estar presentes.

De un primer análisis, se muestran en la figura 3.9 los resultados obtenidos para la cromatografía de los condensables de pirólisis térmica y catalizada a 450 °C.

Del gráfico se observa que la pirólisis térmica entrega resultados azarosos, sin una tendencia clara a rendimientos hacia hidrocarburos ligeros o pesados. Esto se debe a que el crackeo térmico de las cadenas es al azar, al no haber mecanismos que prefieran un producto sobre otros. Del mecanismo para pirólisis térmica se observa que las cadenas finales son producto de que no se degradó la cadena por cortes al azar, o que dos radicales libres de final de cadena pasan por una reacción de terminación, por lo que no hay una explicación directa de que se favorezca la producción de un compuesto por sobre otro.

En el caso de la mordenita, hay una tendencia a la disminución de productos pesados, favoreciendo los ligeros. Este efecto es más notorio en el rango de C21 a C28, donde se logra una disminución de entre un 5 a 10 % para algunos compuestos, a medida que se favorece la formación de compuestos en el rango C10-C18. El efecto no es apreciable para algunos

Productos condensables de pirólisis a 450 °C

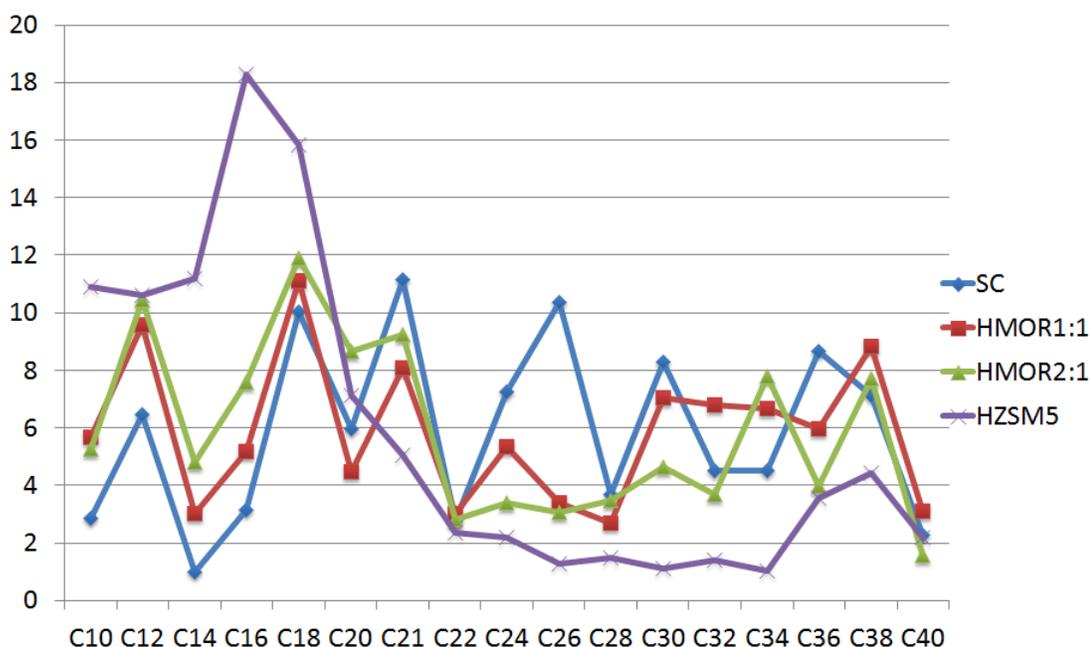


Figura 3.9: Productos condensables de pirólisis de caucho a 450 °C.

compuestos. La zeolita HZSM-5, por el contrario, muestra un gran efecto en la degradación de compuestos de cadenas de largo mayor a 20 carbonos, aumentando considerablemente la zona de C10-C18. Esta gran diferencia entre las zeolitas de estudio se debe a la alta actividad catalítica que tiene la HZSM-5 con respecto de la mordenita, demostrado anteriormente en la sección de caracterización del catalizador.

En la figura 3.10 se observan los mismos resultados descritos anteriormente, esta vez organizados por bloques de C10 a C19, C20 a C29 y C30 a C40. En esta oportunidad se realiza un procesamiento de datos similar al del cromatograma de productos gaseosos, pues el equipo sólo es capaz de identificar alrededor del 80 % de los compuestos de la muestra. Con este medio es posible obtener la información completa sobre los productos de pirólisis en el rango mencionado.

Bajo esta representación es mucho más obvio el efecto del catalizador HZSM-5 sobre los productos de cadena larga que al mostrar todos los productos por separado. Es destacable el bajo efecto de la mordenita sobre los compuestos pesados, lo que puede deberse a que poseen un menor tamaño de poro. Se ha demostrado que la mordenita permite la entrada a moléculas con menos de 11 carbonos a sus poros [77], lo cual sigue que el efecto principal de la degradación se lleva a cabo en la superficie. Esto explica por qué la zeolita HZSM-5 tiene mayor efecto sobre los productos, ya que posee mayor acidez y área superficial que la mordenita.

Como se hizo notar anteriormente, es probable que los productos degradados pasen a formar parte no del grupo C10-C19, sino que de compuestos más ligeros, incluso aumentando los productos gaseosos, como es el caso de las reacciones térmicas a altas temperaturas.

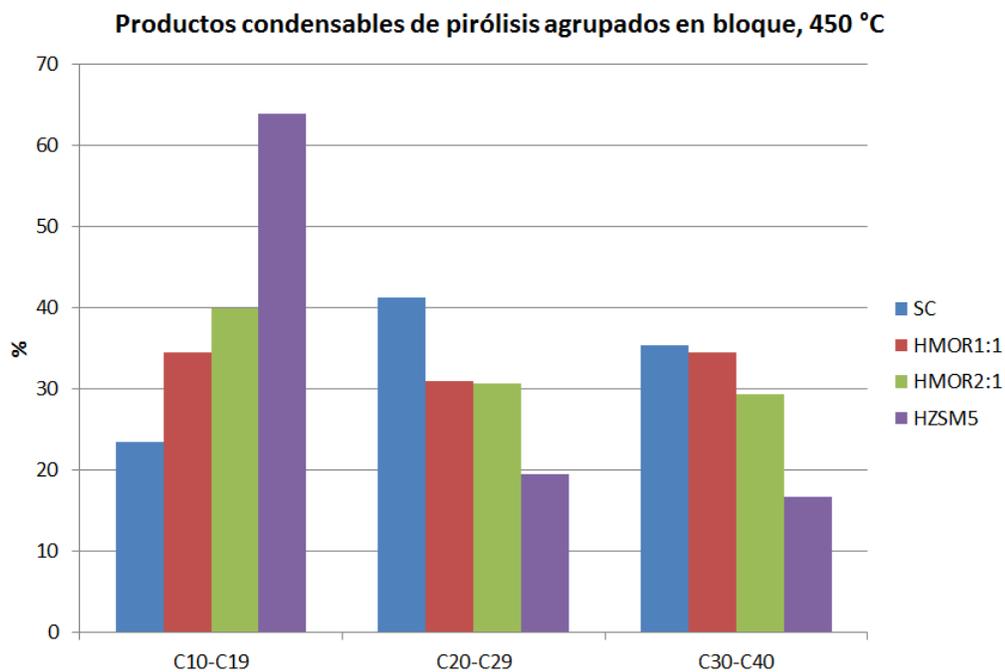


Figura 3.10: Productos condensables de pirólisis de caucho a 450 °C, organizados por bloques.

De forma de poder comparar el espectro completo de productos para la pirólisis de caucho a partir de análisis de dos equipos distintos, se realiza una ponderación de la composición del medio por la masa que representa. Este resultado se aprecia en la figura 3.11 para 450 °C.

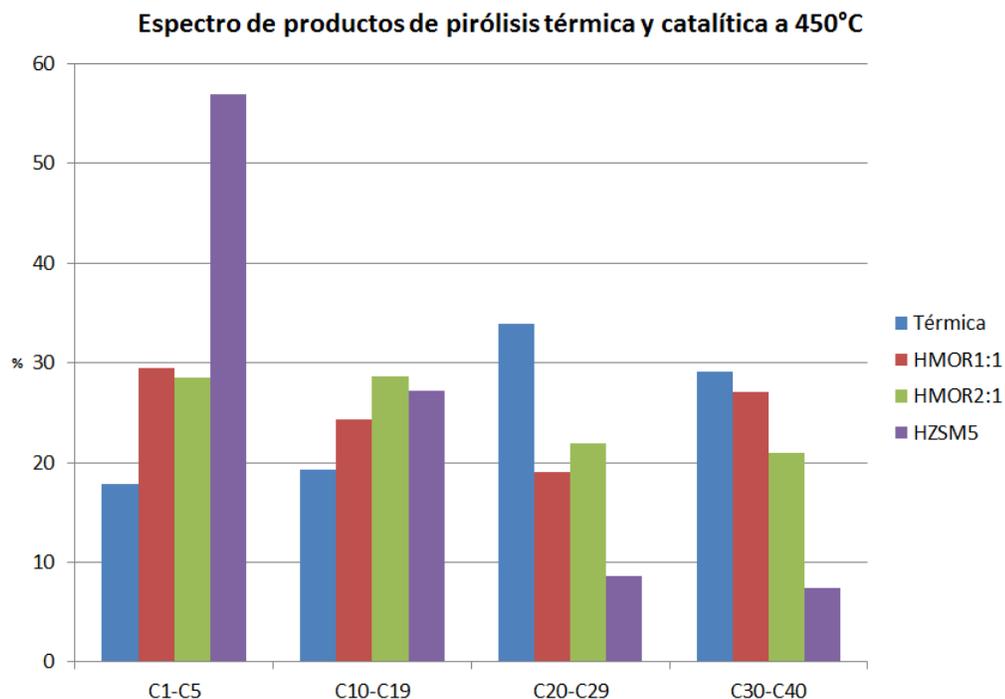


Figura 3.11: Espectro de productos hidrocarburos alifáticos de la pirólisis de caucho a 450 °C.

Al respecto se observa la alta actividad de la zeolita HZSM-5 al compararla con la mordenita, siendo capaz de gasificar en mayor cantidad a partir de los compuestos condensables.

En esta representación **se considera la calidad del líquido y gas obtenido**. Por ejemplo, la zeolita HZSM-5 genera una mayor masa de productos gaseosos que la HMOR, mientras que la masa de condensables es alrededor de un 20% menor. Sin embargo, aún cuando este líquido es poco, es de mayor calidad que el obtenido desde la mordenita, pues es en su mayoría hidrocarburos de cadenas C10-C19, segmento conocido comercialmente como Bunker Oil N°2 y N°6, y de donde se extraen la gasolina y el queroseno.

Con la mordenita se observa una diferencia con respecto a los resultados obtenidos anteriormente, al obtener un mayor contenido de C20-C29 y menor de C1-C5 como venía siendo tendencia en discusiones anteriores. Es necesario recordar que esta representación es una ponderación por la masa del medio y no necesariamente que se obtenga más producto, sino más bien una visualización de la calidad del producto final: . Dicho esto, es posible que, ya que la masa de condensables es similar, el análisis cromatográfico da cuenta de mayor presencia de hidrocarburos en este rango más que en el grupo C10-C19, lo cual se atribuye netamente al corte al azar de las cadenas durante la reacción.

El último set de datos analizados corresponde al de compuestos aromáticos obtenidos desde el mismo cromatógrafo que el de alifáticos. En las figuras 3.12 y 3.13 se observan los resultados para los compuestos aromáticos la pirólisis térmica a distintas temperaturas y para la pirólisis catalizada a 450 °C. Desde el equipo es posible obtener una selección de compuestos aromáticos gracias a la calibración del fabricante para estos compuestos, identificables según su tiempo de retención en la columna. En la representación se agrupan estos compuestos según su fórmula estructural, sin tomar en consideración las isomeraciones que el equipo es capaz de diferenciar

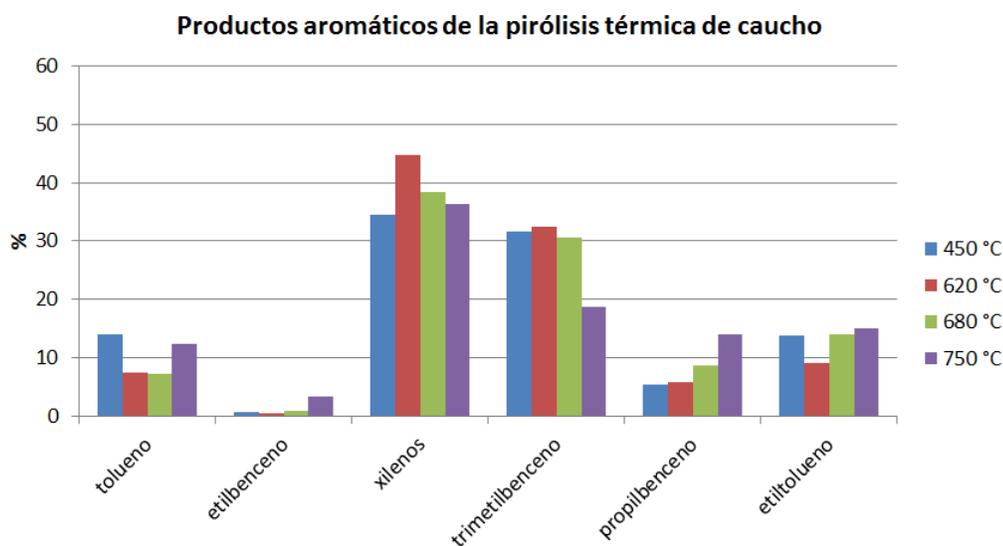


Figura 3.12: Productos aromáticos de la pirólisis térmica de caucho a diferentes temperaturas.

Se observa que no hay una tendencia clara respecto del efecto de la temperatura en estos compuestos, ni tampoco en el caso del tipo de catálisis empleada. En el caso de compues-

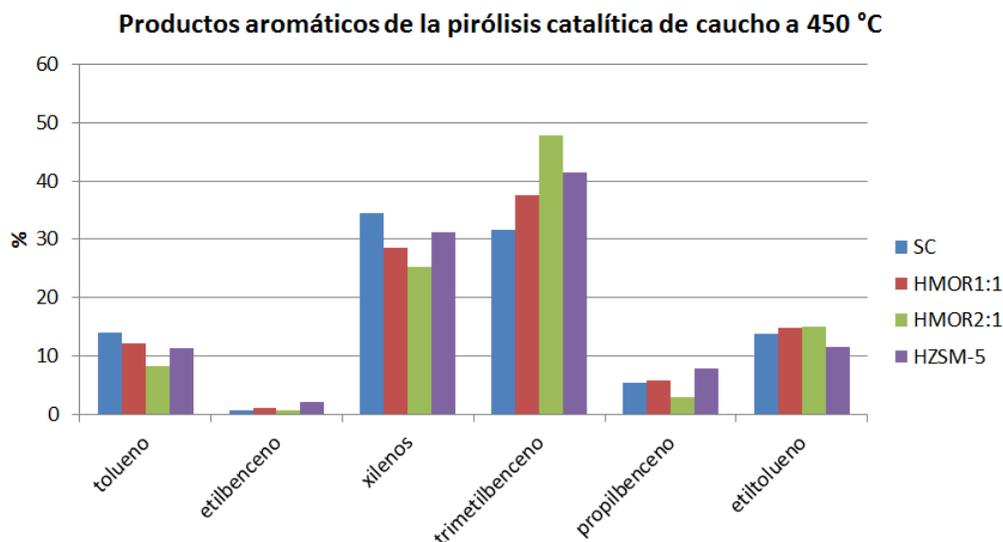


Figura 3.13: Productos aromáticos de la pirólisis catalítica de caucho a 450 °C.

tos aromáticos no hay un mecanismo de reacción que convierta uno en otro, pues éstos se generan a partir del benceno proveniente del estireno en las cadenas de caucho sintético. Durante la degradación, los cortes de cadena aleatorios dan lugar a distintas posibilidades de reordenamiento de electrones, y una variedad de isómeros y reacciones de sustitución en el anillo bencénico. Así, no se establece relación entre las variables de estudio y los productos aromáticos.

A pesar de no encontrar relación entre variables y resultados, es notoria la prevalencia de xilenos (metil-toluenos) y etilbencenos por sobre el resto de productos. Esto puede deberse a la prevalencia de los cortes de grupos laterales en la degradación de la cadena de estireno en el SBR (ver figura 1.7), dando lugar a estructuras resonantes de tolueno, a la que se agregan cadenas cortas producto de la degradación de las cadenas alifáticas. Es preferible entonces esta agregación de otro hidrocarburo (principalmente metano) por sobre la hidrogenación en el carbono con electrón libre, dando lugar al xileno o etilbenceno dependiendo de la estructura resonante donde se ha agregado el metano.

Estos resultados son en general discutidos a nivel general, donde se identifica un alza o baja de compuestos aromáticos, indistintamente de qué compuesto sea. Zadeh et. al.[76] señala un aumento de los compuestos aromáticos desde un 20 % en la reacción pura a 450 °C a un 36 % usando mordenita y a 47 % utilizando HZSM-5, lo cual explica por que se favorecen la insaturación, ciclación y aromatización de los productos al usar catalizador, lo que se consigue por reacción Diels-Adler seguida de hidrogenación. Olazar et. al.[78] realiza un estudio sobre caucho de neumáticos utilizando pirólisis térmica a 450 y 500 °C y pirólisis catalizada con zeolita HZSM-5, encontrado diferencias mínimas en la variación de aromáticos con la temperatura, pero que se hacen notorias para el tolueno, benceno y estireno, que pasan de cantidades menores al 1 % a representar el 4 % del total de aromáticos cada uno, lo cual también es atribuido a la reacción Diels-Adler. La ausencia de aromáticos de mayor tamaño se explica por la gran selectividad de forma de las zeolitas. Debido a que la formación de aromáticos es por la degradación de las cadenas del poliestireno y a la aromatización de radicales

durante la pirólisis, las variaciones de un producto con respecto a otro no tienen respaldo de seguir tendencia para esta representación. En el desarrollo de esta memoria, las limitaciones técnicas impiden el análisis de los compuestos aromáticos y alifáticos simultáneamente, por lo que la representación utilizada no es comparable a la bibliografía.

Debido al método utilizado para la obtención de datos, la información para el benceno está enmascarada en el solvente utilizado en el análisis de compuestos alifáticos, por lo que no está incluida.

Tomando esta investigación como base, es pertinente discutir si es válido el uso de catalizador o no en la pirólisis de caucho, o si es mejor la zeolita natural o sintética. La respuesta a esta interrogante depende fuertemente del objetivo que se persigue. En este trabajo se planteó obtener un producto de mejor calidad que el de pirólisis pura, lo cual es conseguible con cualquiera de los catalizadores probados.

Los grandes puntos en contra para el uso de la zeolita HZSM-5 es, por un lado, su elevado costo comercial, que la vuelve poco relevante al momento de obtener utilidades del proceso a gran escala, y por el otro, que gasifica en exceso. Esto es compensado utilizando una baja cantidad de catalizador en procesos industriales [79], y deja espacio para plantear una solución sobre la que se pueda ejercer más control de parte del operario. Estas debilidades son superadas por la mordenita, ya que posee un bajo costo de producción y modificación, y cuya actividad se ha demostrado en este trabajo que es menor a la zeolita HZSM-5.

Desde el punto de vista del proceso a mayor escala, los gases no son recolectados, sino que se incineran inmediatamente para alimentar el horno de pirólisis. Al utilizar zeolita HZSM-5 es posible obtener un producto de alta calidad, en miras de combustibles similares al fósil, y en una cantidad similar al que se obtendría con mordenita. La diferencia radica en los otros productos, donde la HMOR otorga mejores resultados para hidrocarburos de cadena larga. Estos pueden procesarse para separar una cantidad similar del combustible obtenible con HZSM5, con la ventaja de que también se tendrán los productos pesados para procesamiento.

Aún dicho esto, es posible obtener productos similares en pirólisis térmica y catalizada con mordenita, pero en la primera se corre el riesgo del factor azar: El uso del catalizador asegura un rendimiento mejor hacia condensables ligeros. Volviendo a la motivación inicial del reciclaje de neumáticos fuera de uso, la primera intuición al pensar en llevar esta tecnología a escala industrial es a buscar la mayor cantidad de producto comercializable, y la segunda es a asegurar una mayor cantidad del producto de mayor valor. Bajo este escenario, y por los datos mostrados anteriormente, la mordenita natural es la mejor alternativa para la tecnología de pirólisis en el reciclaje del caucho.

Conclusión

Se realiza el estudio de la pirólisis térmica y catalítica para caucho proveniente de neumáticos fuera de uso, utilizando zeolitas natural (HMOR) y sintética (HZSM-5), con objetivo de comparar su desempeño. Se logró determinar el comportamiento de la reacción ante variaciones en la temperatura de pirólisis y la razón de catalizador, así como estudiar el rendimiento hacia productos carbonizados, condensables y gaseosos en cada caso.

El análisis termogravimétrico sirvió para determinar el tiempo de reacción del caucho al interior del horno, de tal forma de asegurar una reacción completa, encontrando que la reacción por 10 minutos a 450 °C es suficiente para lograr el objetivo, por lo que esta es la temperatura más baja de pirólisis. El análisis no incluye el uso de catalizador insitu, pues el efecto del mismo no es sobre la energía de activación de la reacción, sino que sobre las cadenas degradadas del polímero, mejorando esta degradación.

Sobre las variables de operación, se concluye que la temperatura de reacción influye sobre los rendimientos obtenidos, favoreciendo la formación de gases a medida que ésta aumenta. En el caso del uso de catalizador, tanto la mordenita como la zeolita HZSM-5 mejoran el rendimiento de productos gaseosos a costa de los condensables. La capacidad catalítica es mayor en la HZSM-5, pues la fuerza ácida y área superficial a las que se atribuye una mejor capacidad son mayores en esta zeolita. Existe una relación directa entre la relación de catalizador y caucho, obteniéndose que a mayor uso de catalizador se observa un mayor efecto en general en los resultados. La temperatura de reacción puede inhibir el comportamiento del catalizador a altas temperaturas, predominando la pirólisis térmica en estos rangos.

La composición de la masa de productos gaseosos se ve afectada tanto por la temperatura como por el catalizador. En ambos casos, la tendencia es a disminuir los compuestos de mayor tamaño C5 para favorecer los C3 y C4. El hecho que no haya aumento del grupo C1-C2 es explicable por la preferencia del catalizador a donar el hidrógeno a los doble enlaces en lugar del alcano en el caso de los sitios ácidos de Brønsted, por consiguiente formando compuestos de tamaño tan pequeño como C3 por el mecanismo de degradación de escisión beta. También, la composición de estos productos considera también la degradación de cadenas más largas analizadas en la sección de condensables, puesto que el efecto de las variables no es absoluto.

No se observa influencia de las variable de operación estudiadas sobre los compuestos aromáticos. Analizando el mecanismo de reacción, los resultados se consideran al azar debido a que es de esta forma que se degrada la molécula de estireno en el polímero de caucho sintético. Las variedad de aromáticos producidos se explica por la resonancia de las moléculas resultantes en el mecanismo de degradación térmica sumado a la agregación de cadenas de

hidrocarburos sobre los electrones libres en la molécula. Es esperable un incremento en la cantidad de aromáticos, no observada en los resultados debido a limitaciones de los métodos de análisis, debido a la formación de ciclos por efecto de los catalizadores.

El uso de catalizador se justifica cuando se desea asegurar un rendimiento importante hacia alguno de los productos, y el objetivo de producción determinará si es aconsejable el uso de pirólisis pura, con mordenita o zeolita HZSM-5, ya que en términos prácticos el producto final en el rango de Fuel Oil es similar en todos los casos.

Bibliografía

- [1] ETRMA. European Tyre and Rubber Manufacturers Association, 2014.
- [2] Fomento y Turismo Ministerio de Economía. Subsecretaria trusich entrega certificados de producción limpia por reciclaje de neumáticos. Página web «<http://www.economia.gob.cl/>», 2014.
- [3] Cámara de la Industria del Neumático de Chile y Consejo Nacional de Producción Limpia. Prevención y valorización de los neumáticos fuera de uso. Página web «<http://www.mma.gob.cl/>», 2009.
- [4] Conama Gobierno de Chile. Evaluación de impactos económicos, ambientales y sociales de la implementación de la responsabilidad extendida del productor en Chile. Documento web «<http://www.mma.gob.cl/1304/articles-55497-Inf-Final-Impacto-NFU.pdf>», 2008.
- [5] Centro de Prensa. Organización Mundial de la Salud. Las dioxinas y sus efectos en la salud humana. Página web «<http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs225/es/>», 2014.
- [6] Texas Commission on Environmental Quality. Llantas de desecho, un problema de todos. Página web «<http://www.tceq.state.tx.us/assets/public/border/tireproblema.pdf>».
- [7] Biblioteca del Congreso Nacional de Chile. Buscador de leyes. Página web «<http://www.leychile.cl/>».
- [8] United States. Environmental Protection Agency. Scrap tire fires. Página web «<http://www3.epa.gov/epawaste/conserves/materials/tires/fires.htm>», 2015.
- [9] Facultad de Ingeniería de la UERJ. Poder calorífico, generación de energía eléctrica. Página web «<http://www.antoniolima.web.br.com/arquivos/podercalorifico.htm>».
- [10] Waste Management World WMW. Scrap tyre recycling. Página web «<http://www.waste-management-world.com/>».
- [11] Diario La Tercera. Reciclaje de neumáticos en Chile aumenta nueve veces desde el 2008. Noticia, Mayo 2013.
- [12] J. Aguado and D.P. Serrano. *Feedstock recycling of plastic wastes*. RSC clean technology monographs. Royal society of chemistry, 1999.

- [13] P. Lettieri S. M. Al-Salem and J. Baeyens. The valorization of plastic solid waste by primary to quaternary routes: From re-use to energy and chemicals. *Progress in energy and combustion science*, 36:103–109, 2010.
- [14] Vanessa Goodship. *Introduction to plastic recycling*. Smithers Rapra Technology Limited, 2007.
- [15] D.S Saxena H.B. Goyal. Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review. *Indian Institute of Petroleum*, 2006.
- [16] J. Scheirs and W. Kaminsky. Feedstock recycling and pyrolysis of waste plastics: Converting waste plastics into diesel and other fuels. *Wiley Series in Polymer Science*, 2006.
- [17] R. Balasubramanian A. Quek. Liquefaction of waste tires by pyrolysis for oils and chemicals - a review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 101:1–16, 2013.
- [18] R. Murillo T. García M.V. Navarro J.D. Martínez, N. Puy and A.M. Mastral. Waste tire pyrolysis - a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 23:179–213, 2013.
- [19] J. Charles and S. Gunasekaran. Experimental and theoretical investigations of natural rubber (cis-1,4-polyisoprene) using coloumb attenuating and hartreefock theoretical methods.
- [20] C. Mazzucad M. Valentinib F. Madaub A. Palleschid P. Straffic I. Cacciottia, J.N. Housec and F. Nannib. Neat and gnps loaded natural rubber fibers by electrospinning: Manufacturing and characterization.
- [21] Enciclopedia Britannica. Styrene-butadiene rubber (sbr) - chemical compound.
- [22] International Institute of Synthetic Rubber Producers. Solution styrene-butadiene rubber (s-sbr).
- [23] M.A. López-Manchado M. Hernández, J.L. Valentín and T.A. Ezquerrac. Influence of the vulcanization system on the dynamics and structure of natural rubber: Comparative study by means of broadband dielectric spectroscopy and solid-state nmr spectroscopy.
- [24] R. Balasubramanian A. Quek. An algorithm for the kinetics of tire pyrolysis under different heating rates.
- [25] S.M. Hasan-K. Takai M.R. Islam, M.U.H. Joardder and H. Haniu. Feasibility study for termal treatment of solid tire wastes in bangladesh by using pyrolysis technology.
- [26] M. Hasan A.S.M. Rezaun and Q. M. Isteeaqul. Purification of tpo (tyre pyrolytic oil) and its use in diesel engine.
- [27] J. Pilusa R. Sebola and E. Muzenda. Characteristics of tyre derived fuel-diesel blends.
- [28] J. Pilusa and E. Muzenda. Pyrolytic tyre derived fuel: Potential diesel additive.

- [29] Diario Oficial de la República de Chile. Fija precios de referencia y paridad para kerosene doméstico. Portal web Ministerio del Medioambiente, Gobierno de Chile, Mayo 2012.
- [30] C.L. Beyer and M. Hirschler. *Thermal Decomposition of Polymers. SFPE Handbook of Fire Protection Engineering 3*. Quincy, 2001.
- [31] Fengzhen Chen and Jialin Qian. Studies on the thermal degradation of cis-1,4-polyisoprene. *Fuel*, 81:2071–2077, 2002.
- [32] N. Sharma. B. Sing. Mechanistic implications of plastic degradation. *Polymer Degradation Stabil.*, 93:561–584, 2008.
- [33] K. Murata et. al. Basic study on a continuous flow reactor for thermal degradation of polymers. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 65:71–90, 2002.
- [34] P.Flack J.Kirincich I.Alabugin A.Baroudi, J.Alicea. Radical o?c transposition: a metal-free process for conversion of phenols into benzoates and benzamides.
- [35] J. Njuguna K. Pielichowski and Rapra Technology Limited. *Thermal Degradation of Polymeric Materials*. Rapra Technology, 2005.
- [36] Sung-Seen Choi. Characterization of bound rubber of filled styrene-butadiene rubber compounds using pyrolysis-gas chromatography.
- [37] S. Besler P.T. Williams and D.T. Taylor. The pyrolysis of scrap automobile tires. the influence of temperature and heating rate on product composition. *Fuel*, 81:2071–2077, 2002.
- [38] T. Garcí a M.V. Navarro M.S. Callen A.M. Mastral, R. Murillo and J.M. López. Study of the viability of the process for hydrogen recovery from old tyre oils. *Fuel Processing Technology*, 75:185–199, 2002.
- [39] Adrian M. Cunliffe and Paul T. Williams. Composition of oils derived from the batch pyrolysis of tyres. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 44:131–152, 1998.
- [40] M.V. Navarro M.S. Callén A. Aranda R. Murillo, E. Aylón and A.M. Mastral. The application of thermal processes to valorise waste tyre. *Fuel Processing Technology*, 87:143–147, 2006.
- [41] J.L. Canito J.F. González, J.M. Encinar and J.J. Rodri ´guez. Pyrolysis of automobile tyre waste. influence of operating variables and kinetics study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 58-59:667–683, 2001.
- [42] L. Gasparovic J. Haydary, L. Jelemensky and J. Markos. Influence of particle size and kinetic parameters on tyre pyrolysis.
- [43] M. Fittkau A. Oyedun, K-L. Lam and C-W. Hui. Optimization of particle size in waste tyre pyrolysis.

- [44] Y.Z. Wang J. Zhang W.W. Lan Y.H. Wu J.W. Yang W. Qu, Q. Zhou and D.Z. Wang. Pyrolysis of waste tire on zsm-5 zeolite with enhanced catalytic activities. *Polymer Degradation and Stability*, 91:2389–2395, 2006.
- [45] G. Binbin W. Rui Liangcai S. Boxiong, W. Chunfei. Pyrolysis of waste tyres with zeolite usy and zsm-5 catalyts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 73:150–157, 2007.
- [46] M. Arabiourrutia G. Lopez J. Bilbao R. Aguado, A. Arrizabalaga and M. Olazar. Principal component analysis for kinetic scheme proposal in the thermal and catalytic pyrolysis of waste tyres. *Chemical Engineering Science*, 106:9–17, 2014.
- [47] A.J. Brindle P.T. Williams. Aromatic chemicals from the catalytic pyrolysis of scrap tyres. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 67:143–164, 2003.
- [48] A. a Al-Arfaj A.M. Al-Amer Z.S. Seddegi, U. Budrthumal. Applied catalysis. *General*, 225:165–176, 2002.
- [49] J. a. Reyes-Labarta A. Giner A. Marcilla, A. Gómez. Polymer degradation. *Stab.*, 80:223–240, 2003.
- [50] M. Gea J. Ceamanos J.F. Mastral, C. Berruenco. Polymer degradation. *Stab.*, 91:3330–3338, 2006.
- [51] F. Valdés A. Marcilla, A. Gómez-Siurana. Polymer degradation. *Stab.*, 92:197–204, 2007.
- [52] B.C. Gates F.C. Jentoft. Topics in catalysis. *Stab.*, 4:1–13, 1997.
- [53] M. Romero-Sáez. Estabilidad de h-zeolitas y viabilidad de fe-zeolitas en la oxidación catalítica de compuestos orgánicos volátiles clorados, 2012.
- [54] P.O. Connorb A. Humphues, D.H. Harris. Fluid catalytic cracking sci. technol. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 76:41–82, 1993.
- [55] J.T. Miller R.Q. Snurr H.H. Kung B. a. Williams, S.M. Babitz. Applied catalysis. *Stab.*, 177:161–175, 1999.
- [56] V. D. B. Bonifacio. Org. chem. highlights. Página web «<http://www.organic-chemistry.org/Highlights/2006/05April.shtm>», 2006.
- [57] H. Hattori K. Tanabe and Y. Ono. *New Solid Acids and Bases: Their Catalytic Properties*. Studies in Surface Science and Catalysis. Elsevier Science, 2011.
- [58] K.A. Carrado S.M. Aurebach and P.K. Dutta. *Handbook of zeolite science and technology*. Marcel Dekker, Inc. Nueva York, 2003.
- [59] M. Belloum J.P. Bournonville M. Guisnet, V. Fouche and C. Travers. Isomerization of n-hexane on platinum dealuminated mordenite catalyts i. inuence of the siliconto-aluminium ratio of the zeolite. *Applied Catalysis*, 71:283–293, 1991.
- [60] Stacey Zones Jirí Cejka, Avelino Corma. Zeolites and catalysis. synthesis, reactions and

applications.

- [61] J.C. Jansen P.A. Jacobs, E.M. Flanigen and H. Van Bekkun. *Introduction to Zeolite Science and Practice*. Studies in Surface Science and Catalysis. Elsevier Science, 2001.
- [62] D.H. Olson Ch. Berlocher, W.M. Meier. *Atlas of Zeolite Framework Types*. Fifth Edition, 2001.
- [63] A.A. Garforth P.N. Sharratt, Y.-H Lin and J. Dwyer. Investigation of the catalytic pyrolysis of high-density polyethylene over a hzsm-5 catalyst in a laboratory fluidized bed reactor. *Industrial and engineering chemistry research*, 36:5118–5124, 1997.
- [64] G.S. Pozan A. Durmu, S.N. Koç and A. Kagöz. Thermal-catalytic degradation kinetics of polypropylene over bea, zsm-5 and mor zeolites. *Applied Catalysis B: Environmental*, 61:316–322, 2005.
- [65] G. Devlin E. Butler and K. McDonell. Waste polyolefins to liquid fuels via pyrolysis: Review of commercial state-of-the-art and recent laboratory research. *Waste and Biomass Valorization*, 2:227–255, 2011.
- [66] Paul T. Williams. Pyrolysis of waste tyres: A review. *Waste Management*, 33:1714–1728, 2013.
- [67] A.N. García. A. Marcilla, M.R. Hernandez. Study of the polymer-catalyst contact effectiveness and the heating rate influence on the hdpe pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.*, 79:424–432, 2007.
- [68] M. M. J. Treacy and J. B. Higgins. *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*. Elsevier, 2007.
- [69] H. Palza. C. Covarrubias, F. Gracia. Catalytic degradation of polyethylene using nano-sized zsm-2 zeolite. *Applied Catalysis A: General*, 384:186–191, 2010.
- [70] S.Zones J.Cejka, A.Corma. Zeolites and catalysis. *Synthesis, Reactions and Applications*, 2010.
- [71] V. Petranovskii R. Rizo-Beyra L. Aguilera-Domínguez MsC. Céspedes-Ortiz, I. Rodríguez-Iznaga. Zeolitas naturales de diferentes yacimientos cubanos: Composición y estabilidad química y térmica. *Revista Cubana de Química.*, 2010.
- [72] Serpil Besler Paul T. Williams. Pyrolysis-thermogravimetric analysis of tyres and tyre components. *Fuel*, 74:1277–1283, 1995.
- [73] Mahmood Barbooti. Thermogravimetric and pyrolytic investigations on scrap tires. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.*, 2014.
- [74] B.C. Pillai R. Edwin Raj, Z. Kennedy. Optimization of process parameters in flash pyrolysis of waste tyres to liquid and gaseous fuel in a fluidized bed reactor. *Energy Conversion and Management*, 67:145–151, 2013.

- [75] M. Arabiourrutia G. Lopez J. Bilbao-M. Olazar. R. Aguado, A. Arrizabalaga. Principal component analysis for kinetic scheme proposal in the thermal and catalytic pyrolysis of waste tyres. *Chemical Engineering Science*, 106:9–17, 2014.
- [76] M. Nekoomanesh H. Abedini S.Zadeh Salmasi, M. Abbas-Abadi. The effect of different zeolite based catalysts on the pyrolysis of polybutadiene rubber. *Fuel*, 160:544–548, 2015.
- [77] K.-H Lee Y.-H Seo and D.-H Shin. Investigation of catalytic degradation of highdensity polyethylene by hydrocarbon group type analysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 70:383–398.
- [78] G. López R. Aguado J. Bilbao M. Olazar, M. Arabiourrutia. Effect of acid catalysts on scrap tyre pyrolysis under fast heating conditions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 82:199–204, 2008.
- [79] Pyrocrat systems. World leaders in continuous type pyrolysis plant. Frequently asked questions (faq)., 2011.