

ESTUDIO PRELIMINAR DE LA PRODUCCIÓN DE ACEITE Y CARBÓN MEDIANTE PIRÓLISIS INTERMEDIA DE CAUCHO DE LLANTAS USADAS

PRELIMINARY STUDY OF OIL AND CHAR PRODUCTION BY INTERMEDIATE PYROLYSIS OF SCRAP TIRES RUBBER

Rolando Andrés Acosta, Silvia Juliana Moncada, Paola Gauthier-Maradei, Debora Alcida Nabarlatz*.

Universidad Industrial de Santander, Grupo de Investigación INTERFASE, Escuela de Ingeniería Química. Bucaramanga, Santander, Colombia.

Recibido: Agosto 10 de 2013

Aceptado: Agosto 22 de 2013

*Correspondencia del autor. Universidad Industrial de Santander, Grupo de Investigación INTERFASE, Escuela de Ingeniería Química. Bucaramanga, Santander, Colombia.

E-mail: dnabarla@uis.edu.co

RESUMEN

La pirólisis de llantas usadas se presenta como una excelente alternativa para el tratamiento de estos residuos, dado su potencial para la producción de compuestos de alto valor agregado. El caucho de llantas usadas fue sometido a pirólisis intermedia en atmósfera inerte a una presión de trabajo de 1 bar relativo, usando un reactor de lecho fijo. El objetivo principal es la maximización del rendimiento de las corrientes de líquido (aceite) y sólido (carbón) durante la pirólisis. Las variables de proceso como tamaño de partícula, tiempo de reacción y temperatura fueron analizadas permitiendo estudiar su impacto en el rendimiento de los productos. Los modelos analizados para los rendimientos de aceite y carbón evidencian que la variable con menor influencia sobre las corrientes es el tamaño de partícula. Con base en los modelos planteados se observa que las mejores condiciones para la maximización de los productos dependen de la adecuada combinación de temperatura y tiempo de reacción.

Palabras claves: Pirólisis intermedia, aceite pirolítico, carbón, llantas usadas.

ABSTRACT

Pyrolysis of scrap tires is presented as an excellent alternative for the treatment of this waste to produce high-added value compounds. The scrap tires rubber was subjected to pyrolysis under an inert atmosphere at a pressure of 1 bar relative, using a fixed bed reactor. The main objective is to maximize the liquid and solid yields during the pyrolysis. The process parameters such as particle size, reaction time and temperature were analyzed allowing studying their impact on products yield. The models established for the liquid and char yields evidence that the variable with lower influence on the products yield is the particle size. Based on the proposed models it is observed that the best conditions for the maximization of the products depend on the right combination of temperature and reaction time.

Keywords: Intermediate pyrolysis, pyrolytic oil, char, used tires.

INTRODUCCIÓN

La producción de llantas usadas actualmente registra un volumen creciente a nivel mundial. Estos residuos son acumulados al final de su vida útil principalmente en las zonas de disposición final de basuras, generando un grave problema ambiental. En Colombia, de acuerdo con estudios realizados por el Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial “la generación de residuos de llantas de automóvil, camioneta, camión y buseta se estima en 61 mil toneladas al año, como resultado del consumo de 4500000 llantas en el mismo periodo” (1). La mayoría de estos residuos están dispuestos en sitios ilegales y en muchos casos se evidencia la quema abierta para la extracción del acero, creando un grave problema de contaminación ambiental.

Las llantas son diseñadas para ser extremadamente resistentes a la degradación física, química y biológica. Esto convierte los procesos de degradación en etapas muy complejas, debido a que la estructura química de la llanta impide su reciclaje aplicando calor para darles una nueva forma, tal como sucede con los materiales termoplásticos (2). La pirólisis se ha planteado como uno de los procesos tecnológicos apropiados para el aprovechamiento y valorización del caucho de llantas usadas, obteniendo tres líneas de productos distribuidas en gas, líquido y sólido. Estos productos pueden ser útiles como combustibles o materias primas para otros procesos. Los experimentos de pirólisis son usualmente llevados a cabo en un amplio rango de temperaturas entre 400 – 900°C. Los rendimientos típicos de este proceso son: 33 - 38%p de sólido carbonoso, 38 - 55%p de líquidos y 10 - 30%p de gas (3, 4).

Algunos autores han estudiado la pirólisis de neumáticos de desecho (5-8). Los gases de pirólisis de neumá-

ticos tienen un alto poder calorífico e incluso se pueden utilizar como una fuente de energía en el propio proceso de pirólisis. El aceite producido es una mezcla compleja de compuestos que se pueden emplear como combustible (9). Por otra parte el carbón producido también tiene varios usos potenciales como combustible, como negro de carbono y como carbón activado (10, 11). En la literatura se encuentran una serie de estudios relacionados con la pirólisis de llantas realizadas por diferentes procedimientos experimentales, que van desde escala laboratorio hasta plantas a escala comercial. Estos estudios se han centrado en diferentes puntos del proceso de pirólisis, como la cinética, el diseño del reactor, caracterización de productos, cálculos económicos, etc.

El objetivo de la investigación es la producción de carbón activado y aceites a partir de llantas usadas, mediante pirólisis intermedia de este residuo, en condiciones que maximicen el rendimiento de ambos productos.

MATERIALES Y MÉTODOS

Equipo de pirólisis. El reactor de pirólisis utilizado es un reactor tubular vertical elaborado en acero inoxidable 316L, con diámetros externo e interno de 3,5 y 3,9 cm, respectivamente. Su longitud es de 54 cm y cuenta con rejillas para controlar el arrastre de material sólido. El calentamiento se genera por medio de un horno tubular equipado con una resistencia eléctrica (potencia máxima 2400 W), elaborado en ladrillo refractario con carcasa de acero inoxidable. La rampa de calentamiento es de 30°C/min en promedio. El sistema de pirólisis cuenta con control de temperatura en tres puntos del reactor, y un sistema de enfriamiento de gases de salida equipado con dos trampas para gases condensables y un medidor de flujo de gases. El equipo mencionado se describe en la Figura 1.

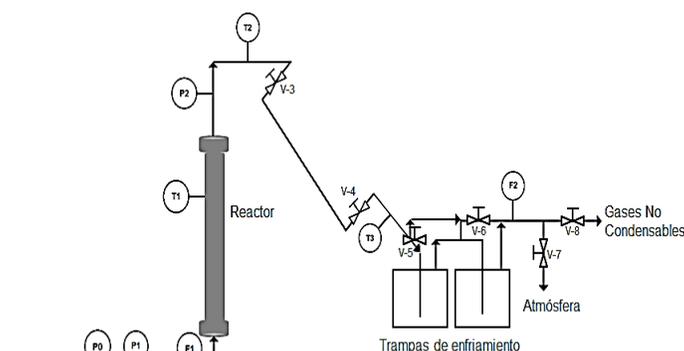


Figura 1. Piloto de pirólisis intermedia de llantas usadas.

Caracterización de la materia prima. Los residuos de llantas utilizados se obtienen del material usado para mantenimiento de canchas sintéticas, los cuales fueron triturados y clasificados según granulometría. Para los experimentos el tamaño de partícula utilizado se encuentra en el rango de 0,85 - 2,1 mm.

La llanta fue caracterizada mediante análisis termogravimétrico y análisis próximo en una balanza de termogravimetría ATG 2050, marca TA Instruments, bajo la norma ASTM D7582. También se realizó análisis elemental en un equipo marca LECO, modelo TruSpec Micro siguiendo la norma ASTM D-537308.

Procedimiento de pirólisis. El diseño de experimentos tiene en cuenta la variación de tres factores: temperatura de pirólisis (T), tiempo de reacción (t_R) y tamaño de partícula (TP), por duplicado. Los rangos de cada variable utilizados fueron T entre 500 - 637°C, t_R entre 20 - 180 min y TP entre 0,85 - 2,1 mm, respectivamente. La altura del lecho se fijó en 15 cm. Se utilizó N_2 de alta pureza para mantener la atmósfera inerte durante el proceso con un flujo de 200 mL/min.

Los rendimientos de las corrientes de sólido y líquido fueron cuantificados mediante gravimetría, mientras que los gases fueron calculados por balance de masa con un cierre considerando 5%p de pérdidas durante el proceso.

Caracterización de productos. Se determinó el poder calorífico del aceite en una bomba calorimétrica de marca Parr 6200 siguiendo la norma ASTM D5865. Al carbón pirolítico se le realizó determinación de área BET usando N_2 gaseoso a 1 atm de presión en un baño de N_2 líquido a temperatura de -196°C en un equipo NOVA 1200.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis próximo y elemental: Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 1, donde la materia prima presenta alto contenido de material volátil y bajo porcentaje de cenizas. El análisis elemental evidencia un alto porcentaje en el contenido de carbono de la muestra, con resultados similares a los reportados en la literatura.

Análisis termogravimétrico. Este análisis va dirigido a identificar los principales valores de temperatura en los cuales se presenta el proceso de descomposición térmica bajo atmósfera de N_2 . En la Figura 2 se presenta la pérdida de peso durante la descomposición de la llanta con la temperatura. La degradación térmica de la

Tabla 1. Principales características del caucho de llantas de desecho

	LP**	[6]***
Volátiles* (%p)	66,20	63,0
Cenizas (%p)	6,15	9,3
Carbono fijo (%p)	27,64	--
N (%p)	1,68	0,3
C (%p)	86	87,6
H (%p)	7,55	7,6
S (%p)	1,6	2,01
O (%p)	3,15	3,1

*Base seca.

**Llanta para pirólisis

***Referencia bibliográfica

llanta se lleva a cabo principalmente a los 470°C donde se obtiene una pérdida de peso del 63% aproximadamente, producto de la eliminación de la mayor parte de volátiles presentes en la muestra inicial. A partir de esta temperatura la pérdida de peso sólo representa un 2,5%p hasta 800°C; resultados congruentes con los obtenidos por algunos autores (12, 13). En la figura se pueden identificar tres pérdidas de masa principales, la primera entre un rango de temperaturas de 100 y 250°C, la segunda entre 250 y 350°C, y la tercera entre 350 y 470°C. De acuerdo con Betancur *et al.* (12) la primera pérdida es atribuida al secado de las partículas y la descomposición de algunos aditivos, la segunda a la ruptura de las moléculas de caucho natural y la tercera a la descomposición del polímero estireno-butadieno.

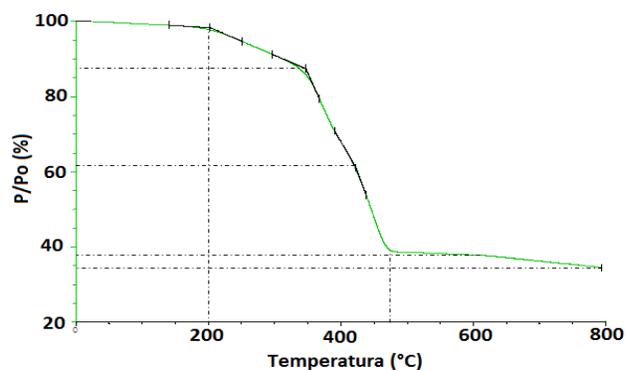


Figura 2. Análisis termogravimétrico del caucho de llantas usadas.

Resultados experimentales. La pirólisis intermedia del caucho de llantas de desecho se llevó a cabo variando los parámetros del proceso, obteniendo los respectivos rendimientos de gases, líquidos y sólidos mencionados en la Tabla 2.

A partir de estos datos se establecieron modelos lineales generalizados que permiten definir los rendimientos de líquidos y sólidos en función de las variables experimentales estudiadas (T, t_R , TP). Posteriormente se realizó un análisis de varianza (ANOVA) con el fin de determinar el grado de significancia de estas variables independientes en la determinación del rendimiento de líquidos y sólidos del proceso de pirólisis intermedia.

Rendimiento de aceite pirolítico. El aceite es recolectado de las trampas de condensación y cuantificado. Para el modelo de rendimiento de aceite del proceso se puede observar que el valor p para la temperatura (T) es de 0,0014 indicando que ésta es la variable del modelo que más influencia tiene sobre el rendimiento del aceite (resultado similar al reportado en la literatura (5)). El t_R , por el contrario, no presenta significancia en el modelo ya que su valor p es superior a 0,05. Igualmente, el TP y sus respectivas interacciones con las demás variables tienen p-valores superiores a 0,1 lo que evidencia que este parámetro es insignificante, dentro de los rangos seleccionados de trabajo, sobre la variable de respuesta deseada. La ecuación empírica representa la variación

del rendimiento de aceite obtenido de la pirólisis, la cual fue determinada como un modelo lineal generalizado, según la ecuación 1. Este modelo explica la variabilidad de los datos a un R^2 de 89,9.

$$\text{Aceite (\% peso)} = - 656,309 + 2,447T - 0,0021T^2 + 0,2039(T*TP) - 0,0028(T*t_R) - 150,831TP + 7,769TP^2 + 0,1604(TP*t_R) + 1,748t_R - 0,0013t_R^2 \quad [1]$$

Al realizar un análisis de la variable de respuesta de la ecuación 1, con el fin de maximizar el rendimiento de aceite se encuentra que las mejores condiciones para la producción de aceite están dadas a temperaturas bajas (502°C) y tiempos de reacción prolongados (192 min), información que se puede validar con los resultados de la Tabla 2.

Por otra parte, de acuerdo con la caracterización realizada, el aceite pirolítico posee un poder calorífico promedio de 42,94±0,59 MJ/kg, valor que corresponde a lo reportado por algunos autores (5) y cercano al poder calorífico del diesel comercial (42,15 MJ/kg) (14).

Rendimiento de carbón pirolítico: El sólido carbonoso es recolectado luego de la parada, enfriamiento y descarga del reactor. Este sólido puede ser usado como precursor de carbones activados y/o soportes catalíti-

Tabla 2. Rendimientos del proceso de pirólisis relacionados con los parámetros del proceso.

Nom*	Condiciones			Rendimientos		
	T (°C)	TP (mm)	t_R (min)	Aceite (%p)	Carbón (%p)	Gas (%p)
SP1	500	0,85 - 1	180	52,50 ± 1,63	38,94 ± 1,05	8,55 ± 2,68
SP2	535	1 - 1,18	140	51,42 ± 0,06	39,61 ± 0,18	8,97 ± 0,13
SP3	570	1,18 - 1,7	100	49,80 ± 0,89	40,11 ± 0,05	10,10 ± 0,84
SP4	600	1,7 -2,1	60	50,44 ± 0,41	39,80 ± 0,17	9,76 ± 0,24
SP5	637	1,7 -2,1	20	52,56 ± 0,97	39,51 ± 0,03	7,93 ± 1,00
SP6	500	0,85 - 1	140	50,92± 1,62	39,95 ± 2,80	9,13 ± 1,18
SP7	500	0,85 - 1	100	41,98 ± 1,08	50,09 ± 2,02	7,94 ± 0,94
SP8	600	0,85 - 1	100	47,38 ± 0,36	38,48 ± 0,30	14,14 ± 0,06
SP9	550	0,85 - 1	100	49,91 ± 0,30	42,22 ± 1,99	7,87 ± 2, 29
SP10	550	1,7 -2,1	100	49,17 ± 0,03	40,38 ± 0,26	10,45 ± 0,29
SP11	550	1,18 - 1,7	100	47,59 ± 0,51	40,35 ± 0,24	12,06 ± 0,27

*Nomenclatura

Tabla 3. Resultados del análisis ANOVA para los modelos de rendimiento de aceite y carbón.

Fuente	Aceite				Carbón			
	SC*	MC**	F-Ratio	P-Valor	SC*	MC**	F-Ratio	P-Valor
Modelo	174,848	19,427	10,76	0,0002	222,494	24,721	24,721	<0,0001
T	30,761	30,760	17,04	0,0014	15,337	15,337	18,23	0,0011
T²	36,45	36,45	20,19	0,0007	5,690	5,690	6,76	0,0232
T*TP	4,495	4,495	2,49	0,1406	2,456	2,456	2,92	0,1132
T*t_R	4,919	4,919	2,72	0,1247	19,776	19,776	23,51	0,0004
TP	4,045	4,045	2,24	0,1603	2,327	2,327	2,77	0,1222
TP²	4,769	4,769	2,64	0,1301	1,216	1,216	1,45	0,2524
TP*t_R	0,817	0,817	0,45	0,5138	1,090	1,090	1,3	0,2772
t_R	7,607	7,607	4,21	0,0626	46,469	46,469	55,23	<0,0001
t_R²	5,631	5,631	3,12	0,1028	61,870	61,870	73,54	<0,0001
Residual	21,667	1,806			10,096	0,841		
Total	196,515				232,59			

*Suma de cuadrados

**Media de cuadrados

cos, ya que el área superficial BET de estos carbones se encuentra en el rango de 23 a 85,2 m²/g, en concordancia con lo reportado en la literatura (15). Se evidencia que es posible incrementar el rendimiento de carbón realizando el proceso de pirólisis a baja temperatura (<500°C) y tiempos de reacción cortos (<100 min). Sin embargo, el proceso de descomposición de la llanta se realiza de forma parcial, debido a que el material volátil no se ha desprendido en su totalidad, tal como lo indica el análisis próximo realizado a la muestra SP7, con valores de material de volátil de 29,64%p, carbono fijo de 61,5%p y cenizas de 8,78%p. Mientras los carbones obtenidos a altas temperaturas o a tiempos de

reacción prolongados presentan alto contenido de carbono fijo (>78%p) de acuerdo con lo reportado en la literatura (4).

De la misma forma que para el rendimiento de aceites, se tomó un modelo lineal generalizado para representar la influencia de las variables independientes estudiadas. La variación del rendimiento de carbón está, por lo tanto, dada de manera empírica por la ecuación 2. El modelo anterior permite explicar la variabilidad de los datos a un R² de 95,7.

$$\text{Carbón (\% peso)} = 830,577 - 1,728T + 0,0008T^2 + 0,1507(T*TP) + 0,0056(T*t_R) - 114,406TP + 3,9232TP^2 + 0,1852(TP*t_R) - 4,319t_R + 0,0043t_R^2 \quad [2]$$

El análisis ANOVA realizado sobre el modelo propuesto muestra nuevamente valores p altos (0,1222) para la variable TP, indicando así su no influencia sobre la variable de respuesta. En cuanto al tR se observa que es la variable con mayor significancia estadística sobre la respuesta con un valor p de <0,0001, seguida de la variable T con 0,0011 de valor p.

Para el caso de los resultados de rendimiento de carbón, se observa que luego de superados los 500°C, los valores para el rendimiento de material sólido presentan una desviación estándar del 3%p, información similar a la obtenida mediante el análisis termogravimétrico realizado y presentado en la Figura 2. En cuanto a la variable tR, al observar las pruebas SP1, SP6 y SP7 se encuentra que para un mismo valor de temperatura de 500°C es necesario superar los 100 min en el periodo de calentamiento para garantizar una descomposición adecuada de la llanta.

CONCLUSIONES

Del desarrollo experimental se evidencia la influencia de las variables de proceso seleccionadas sobre los rendimientos de las corrientes. Es así como mientras que el tamaño de partícula (T_R) no tiene una influencia directa dentro de los rangos seleccionados, la temperatura se presenta como la variable con mayor injerencia en el proceso.

El aceite producido tiene un alto poder calorífico y por tanto un alto potencial para su aprovechamiento energético, siendo posible la maximización de su rendimiento utilizando bajas temperaturas y tiempos de reacción prolongados.

El rendimiento del material sólido depende de la descomposición parcial y total de la llanta de desecho. Los carbones obtenidos presentan baja área superficial por lo que requieren de un proceso de activación para valorizar el producto.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Vicerrectoría de Investigación de la Universidad Industrial de Santander por el apoyo económico a través del proyecto 5457 titulado “Aprovechamiento de llantas usadas como materia prima para la producción de combustible para motores de

combustión interna y carbón activado”, financiado en la Convocatoria de Áreas Estratégicas 2011. R. Acosta agradece a la Vicerrectoría de Investigación el apoyo económico para la participación en el SICCAT-SIQUIA 2013, Armenia, Quindío, Colombia.

BIBLIOGRAFÍA

1. J. Cancino, “Informe de la Gestión de Residuos Posconsumo. Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial República de Colombia,” 2011. [Online]. Available: <http://www.andesco.org.co/site/assets/media/camara/ambiental/Feb 2011 MAVDT.pdf>.
2. L. Li, S. Liu, and T. Zhu, “Application of activated carbon derived from scrap tires for adsorption of Rhodamine B,” *Journal of Environmental Sciences*, vol. 22, no. 8, pp. 1273–1280, Aug. 2010.
3. J. L. Allen, J. L. Gatz, and P. C. Eklund, “Applications for activated carbons from used tires: butane working capacity,” *Carbon*, vol. 37, no. 9, pp. 1485–1489, Jan. 1999.
4. G. San Miguel, G. D. Fowler, and C. J. Sollars, “Pyrolysis of Tire Rubber : Porosity and Adsorption Characteristics of the Pyrolytic Chars,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 37, no. 97, pp. 2430–2435, 1998.
5. R. Edwin Raj, Z. Robert Kennedy, and B. C. Pillai, “Optimization of process parameters in flash pyrolysis of waste tyres to liquid and gaseous fuel in a fluidized bed reactor,” *Energy Conversion and Management*, vol. 67, pp. 145–151, Mar. 2013.
6. A. M. Fernández, C. Barriocanal, and R. Alvarez, “Pyrolysis of a waste from the grinding of scrap tyres,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 203–204, pp. 236–43, Feb. 2012.
7. M. Rofiqul Islam, H. Haniu, and M. Rafiqulalambeg, “Liquid fuels and chemicals from pyrolysis of motorcycle tire waste: Product yields, compositions and related properties,” *Fuel*, vol. 87, no. 13–14, pp. 3112–3122, Oct. 2008.
8. M. Hofman and R. Pietrzak, “Adsorbents obtained from waste tires for NO₂ removal under dry conditions at room temperature,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 170, no. 1, pp. 202–208, May 2011.
9. P. T. Williams, S. Besler, and D. T. Taylor, “The pyrolysis of scrap automotive tyres: The influence of temperature and heating rate on product composition,” *Fuel*, vol. 69, no. 12, pp. 1474–1482, Dec. 1990.
10. G. San Miguel, G. D. Fowler, and C. J. Sollars, “A study of the characteristics of activated carbons produced by steam and carbon dioxide activation of waste tyre rubber,” *Carbon*, vol. 41, no. 5, pp. 1009–1016, Jan. 2003.

11. E. L. K. Mui, D. C. K. Ko, and G. McKay, "Production of active carbons from waste tyres—a review," *Carbon*, vol. 42, no. 14, pp. 2789–2805, Jan. 2004.
12. M. Betancur, J. D. Martínez, and R. Murillo, "Production of activated carbon by waste tire thermochemical degradation with CO₂," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 168, no. 2–3, pp. 882–7, Sep. 2009.
13. E. L. K. Mui, W. H. Cheung, and G. McKay, "Tyre char preparation from waste tyre rubber for dye removal from effluents.," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 175, no. 1–3, pp. 151–8, Mar. 2010.
14. I. Stafell, "The Energy and Fuel Data Sheet," 2011. [Online]. Available: http://www.claverton-energy.com/wp-content/uploads/2012/08/the_energy_and_fuel_data_sheet.pdf.
15. P. Ariyadejwanich, W. Tanthapanichakoon, K. Nakagawa, and S. R. Mukai, "Preparation and characterization of mesoporous activated carbon from waste tires," *Carbon*, vol. 41, pp. 157–164, 2003.