



FACULTAD DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA. LEIOA

TRABAJO FIN DE GRADO INGENIERÍA QUÍMICA

Valorización catalítica del líquido de
pirólisis de neumáticos para la producción de
combustibles.

Alumno/a *Mendia Rezola, Jokin*
Fecha *Junio 2014*

Director/a
Dr./a. Pedro Castaño

Curso Académico
2013/14

ÍNDICE.

1. OBJETIVO	1
2. INTRODUCCIÓN.....	1
2.1. PROBLEMÁTICA Y GESTIÓN DE NEUMÁTICOS USADOS.....	1
2.2. PIRÓLISIS DE NEUMÁTICOS EN REACTOR SPOUTED-BED CÓNICO...	2
2.3 HIDROTRATAMIENTO	2
3. EXPERIMENTAL	5
3.1 PROPIEDADES Y PIRÓLISIS DEL NEUMÁTICO.....	5
3.2 EQUIPO DE HIDRODESULFURACIÓN	5
3.3 ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS	7
4. RESULTADOS	10
4.1 COMPOSICIÓN DEL LÍQUIDO DE PÍROLISIS	10
4.2 HIDRODESULFURACIÓN DEL LPN	12
4.3 MODELADO CINÉTICO	15
4.3.1 Modelos cinéticos.....	15
4.3.2 Cálculo de la concentración inicial de hidrógeno	16
4.3.3 Cálculo de las constantes cinéticas	17
4.4 SIMULACIÓN DE LAS REACCIONES DE HIDRODESULFURACIÓN.....	20
4.4.1 Programa de simulación.....	20
4.4.2 Reactividades de los compuestos de hidrogenosulfuro.....	23
4.4.3 Discriminación de modelos.....	24
5. CONCLUSIONES.....	27
6. NOMENCLATURA.....	28
7. BIBLIOGRAFÍA.....	30

1. OBJETIVO

El objetivo del presente proyecto es el estudio de una de las etapas de producción de combustibles (gasolina y diésel) a partir del líquido de pirolisis de neumáticos. El líquido de pirolisis de neumáticos se producirá en un reactor spouted-bed de sección cónica y tiene un elevado contenido de contaminantes: Azufre, nitrógeno y aromáticos. Se ha estudiado el hidrotreamiento del líquido de pirolisis de neumáticos utilizando catalizadores de Ni-Mo/Al₂O₃ en condiciones similares a las usadas en las unidades de refinería (340°C y 65 bar). En este proyecto, se ha desarrollado un modelo cinético y se han calculado los valores de las constantes en base a un programa desarrollado en *Scilab* mediante la minimización de errores al cuadrado entre los datos experimentales y modelos cinéticos de primer orden. La simulación propuesta permite obtener datos en condiciones distintas a las explícitamente estudiadas por lo que es una herramienta de optimización del proceso.

2. INTRODUCCIÓN

2.1. PROBLEMÁTICA Y GESTIÓN DE NEUMÁTICOS USADOS

La masiva fabricación de neumáticos y las dificultades para su gestión una vez usados, constituye uno de los más graves problemas medioambientales de los últimos años en todo el mundo (Sugano y cols., 2005). Un neumático necesita grandes cantidades de energía para ser fabricado (medio barril de crudo para fabricar un neumático de camión) y también provoca, si no es convenientemente reciclado, contaminación ambiental al formar parte de vertederos incontrolados, además de ser un generador de incendios (Dhawan y Huddleston, 1996).

La gestión de neumáticos acapara un interés creciente. En la actualidad se generan 3.1 millones de toneladas al año en la Unión Europea, 4.4 millones en Estados Unidos y 1.2 millones en Japón (López y cols., 2010A). De ellos, el 45 % se deposita en vertederos controlados sin ser previamente tratados, el 15 % se deposita después de ser triturado y el 40 % no está controlado. Además, el crecimiento del PIB en los países de desarrollo fomenta tanto la demanda de vehículos como la sustitución de neumáticos para aumentar la seguridad vial, estas tendencias de crecimiento del consumo superan el impacto de las medidas para prolongar la vida útil de los neumáticos (Schwager, 2004). Por eso es necesario el reciclaje de los residuos de neumáticos, porque no es menos problemático el almacenamiento de estos (Dhawan y Huddleston, 1996).

Hay distintos tipos de reciclaje: recauchutado (reciclaje secundario), uso directo de la materia (reciclajes primario y secundario), así como la recuperación de la energía mediante tratamientos termoquímicos (reciclaje cuaternario). Este último es muy atractivo, dado que los neumáticos tienen un valor calorífico parecido a los del carbón o biomasa (López y cols., 2010A) y además, existen diversas tecnologías aplicables como la pirólisis, gasificación o la combustión. En la combustión o incineración se generan subproductos perjudiciales para la salud humana como el CO, benceno, NO_x, entre otros muchos, lo que no hace atractiva esta ruta. La gasificación persigue la producción de gas de síntesis y tiene como inconveniente que se requiere una gran cantidad de vapor y energía (Elias y Velo, 2012).

En la pirólisis el neumático se degrada en presencia de un gas inerte, por acción de la temperatura a través de mecanismos radicalarios, obteniéndose productos de gran interés.

Particularmente el líquido, denominado líquido de la pirolisis de neumáticos (LPN), con un rendimiento de aproximadamente del 45 % que puede utilizarse como combustible sustitutivo o para el *pool* de diesel. El producto gaseoso (10 %) está compuesto principalmente de hidrocarburos ligeros, H₂, CO, CO₂ y H₂S; mientras que el restante producto sólido (45 %) es negro de humo. El LPN es el producto de mayor interés dadas sus buenas propiedades como combustible y su fácil almacenamiento (López y cols., 2010A). Además, obtener productos mediante la pirolisis es energéticamente más eficiente que la incineración; 70 % frente al 41 %, respectivamente (Sharma y cols., 1998), y por otro lado, es factible la pirólisis conjunta de los neumáticos con otros materiales residuales como los plásticos, biomasa o carbón, lo que da mejores perspectivas de implantación a gran escala (Sharma y cols., 1998).

2.2. PIRÓLISIS DE NEUMÁTICOS EN REACTOR SPOUTED-BED CÓNICO

Existen varios diseños de reactores para la pirolisis de neumáticos usados, cada uno de los cuales obtiene LPN con distintas propiedades. Cunliffe y Williams (1998) estudiaron la composición del LPN con un reactor discontinuo de lecho fijo a temperaturas entre 450-600 °C obteniendo LPN de 1.4 % en masa de azufre y 0.45 % de nitrógeno, con propiedades del LPN parecidas a las del diésel y con un alto contenido de aromáticos policíclicos. De Marco Rodriguez y cols. (2001) analizaron en un autoclave a distintas temperaturas la pirólisis de neumáticos detectando importantes cantidades de benzotiazol en el LPN, con una concentración de 1.4 % en masa de azufre, 0.4 % de nitrógeno y 2.5 % de oxígeno. Chala y Roy (1996) han utilizado un reactor discontinuo a 500 °C obteniendo un LPN con 0.8 % en masa de azufre, 1.2 % de nitrógeno y 1.4 % de oxígeno. Murugan y cols. (2008A) han obtenido un LPN con muy elevada proporción de compuestos aromáticos.

El reactor spouted-bed de sección cónica (CSBR) destaca por su versatilidad, particularmente para operar con altas velocidades de gas, minimizar el tiempo espacial de los gases en el reactor, mejorar la transferencia de calor y evitar problemas de atasco, posibilitando una operación continua. El CSBR presenta ventajas también respecto al reactor fluidizado convencional puesto que el primero permite convertir sólidos de diferente densidad y granulometría (Arregi, 2012). La composición del LPN obtenido en reactor de spouted-bed es de 1.16 % en masa de azufre, 0.44 % de nitrógeno y cantidades inapreciables de oxígeno y aromáticos policíclicos.

A pesar de que el LPN obtenido en diversos sistemas de reacción tiene un punto de ebullición adecuado para el *pool* de diesel, la concentración de azufre, nitrógeno y aromáticos son muy elevadas. Lo cual imposibilita el uso directo como combustible del LPN. Para lo cual la tecnología mas empleada es el hidrotratamiento.

2.3 HIDROTRATAMIENTO

El hidrotratamiento es el proceso de refinería que utiliza altas presiones de hidrógeno y altas temperaturas para eliminar heteroátomos y aromáticos de hidrocarburos. Es uno de los pilares fundamentales de la refinería para mejorar las propiedades de los productos (Mochida y cols., 1996) y por ello que su capacidad mundial no deja de crecer a pesar del hidrógeno que precisa (Alves y Towler, 2002). El objetivo principal del hidrotratamiento es eliminar azufre (hidrodesulfuración o HDS), nitrógeno u oxígeno.

Las condiciones de operación son muy variadas en función de las cargas a tratar y del contenido de azufre. Como regla general se puede considerar que las condiciones de operación son más severas con el aumento de contenido de azufre o nitrógeno y que la eliminación del nitrógeno es más difícil que la del azufre.

Los catalizadores más utilizados en las unidades de hidrotratamiento son los Ni-Mo y Co-Mo soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Breyse y cols., 2003). Las fases activas de estos catalizadores son los sulfuros, particularmente el MoS_2 . La Figura 2.1 muestra las fases activas de un catalizador comercial de Ni-Mo. A nivel de investigación se están desarrollando nuevos catalizadores basados en soportes mesoporosos como la SBA-15 o MCM-41 y otros como ZnO, TiO_2 (Zheng-li y cols., 2009; Breyse y cols., 2003). Otro tipo de soporte interesante es el carbono activado mesoporoso. Con estos catalizadores la producción de coque es menor, son muy estables a altas temperaturas y son más activos y selectivos (Zheng-li y cols., 2009).

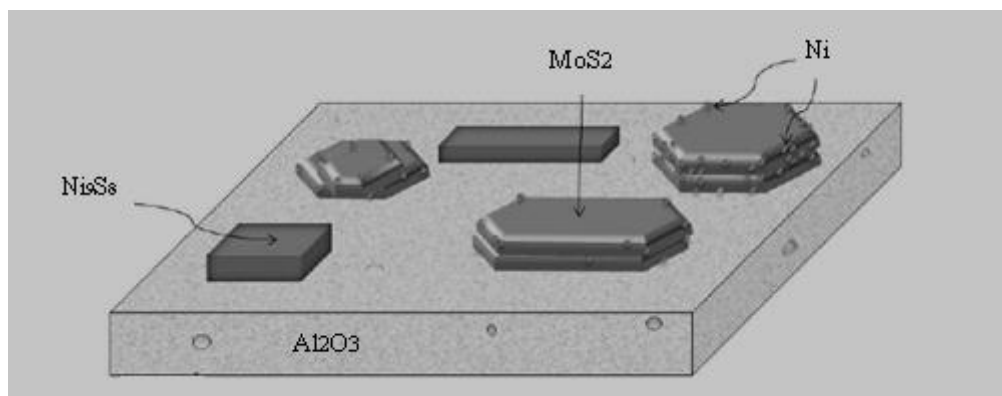


Figura 2.1: Distribución de especies en un catalizador Ni-Mo/ Al_2O_3 .

Las etapas de HDS comprenden la hidrogenólisis del enlace C-S obteniéndose el hidrocarburo desulfurado y H_2S . El catalizador utilizado es el Ni-Mo soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, el cual ayuda a que la conversión del azufre a H_2S sea mayor. En el LPN hay muchos compuestos desulfurados y no todas tienen la misma reactividad. La Figura 2.2 muestra una relación cualitativa entre el tamaño de las moléculas de azufre en varias fracciones y sus reactividades relativas (Song, 2003). Esta reactividad puede ordenarse: tiofeno (T) > T alquilado > benzotiofeno (BT) > BT alquilado > dibenzotiofeno (DBT) > DBT alquilado en posiciones 2 o 4 (Babich y Moulijn, 2003). Así, el mayor obstáculo en la producción de combustibles con bajo contenido de azufre es la desulfuración de los DBT alquilados. El objetivo principal del HDS es obtener combustibles con una concentración de azufre de 10 ppm.

Para estudiar mejor las reacciones de HDS se ha examinado la cinética de las reacciones. Betancourt-Figueroa y cols. (2012) han hecho un modelo cinético donde la velocidad de reacción es una ecuación de primer orden y donde esta es influenciada por la temperatura. El modelo utilizado es la Ecuación 1.

$$-r_S = -\frac{\partial C_S}{\partial \tau} = k \cdot C_S \quad (1)$$

Otros estudios (Jarullah y cols., 2011) han desarrollado el modelo cinético añadiendo un factor de adsorción y la concentración del producto obtenido. La Ecuación 2 es el modelo cinético utilizado:

$$-r_S = -\frac{\partial C_S}{\partial \tau} = \frac{k \cdot C_S \cdot C_{H_2}}{(1 + K_{H_2S} \cdot C_{H_2S})^2} \quad (2)$$

El presente proyecto consiste en el desarrollo del modelado cinético de las reacciones de HDS del LPN. Se utilizarán distintos modelos: cuando la velocidad cinética es una reacción cinética, cuando la velocidad cinética es de primer orden pero con un límite de conversión empírico, cuando la velocidad cinética está en función de la presión y finalmente un modelo cuya velocidad de reacción es de primer orden pero con una factor de adsorción. Se analizará que modelo es el que mejor se ajusta a los datos experimentales y finalmente se utilizarán los distintos modelos para poder calcular los valores de conversión de distintos compuestos sulfurados en condiciones no experimentales.

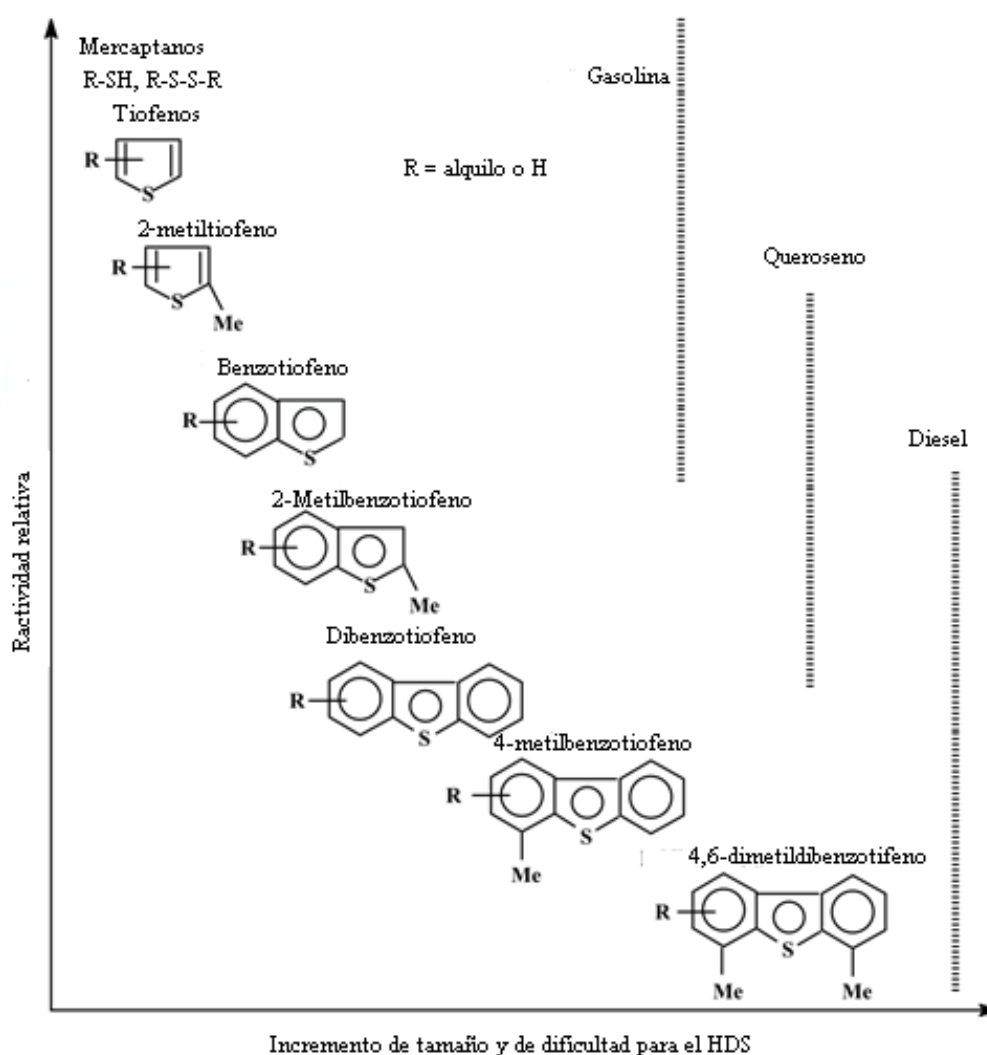


Figura 2.2: La reactividad de compuestos sulfurados en función del tamaño y dificultad de eliminación sobre catalizadores Ni-Mo (Song, 2003).

3. EXPERIMENTAL

3.1 PROPIEDADES Y PIRÓLISIS DEL NEUMÁTICO

El neumático usado ha sido suministrado por la empresa Jenecan S.L (Bilbao, España). Las planchas carecen de refuerzos textiles, alambres de acero, escultura o perfil. El principal componente de los neumáticos es el caucho. En este caso es una mezcla de caucho natural y sintético (estireno-butadieno) en igual proporción. El negro de humo es un aditivo de gran importancia ya que mejora la resistencia contra la abrasión y protege al caucho de la luz ultravioleta. El neumático tiene que ser triturado hasta obtener partículas más pequeñas que 1 mm de diámetro para el correcto funcionamiento del reactor. El proceso de trituración consta de dos etapas. En la primera etapa se consiguen partículas de unos 2-3 mm utilizando un molino Restsch 2000. En la segunda etapa se hace un enfriamiento criogénico, mediante la inmersión del material en nitrógeno líquido, y a continuación se utiliza un segundo molino Restsch ZM 100 logrando partículas de 1 mm de diámetro.

La pirólisis de neumáticos se ha llevado a cabo en un reactor de spouted bed de sección cónica. El neumático triturado se ha alimentado mediante un alimentador neumático que permite alimentar hasta 3 g/min de neumático. Antes de entrar al reactor, el gas inerte utilizado (en este caso N₂) se hace pasar por un precalentador. Con objeto de alcanzar unas condiciones estables de spouting, el caudal de N₂ se ha fijado en 1.2 veces el caudal mínimo de spouting (9.5 L/min). Dentro del reactor, se conformó un lecho de 35 g de arena (0.63-1 mm) para garantizar la isothermicidad y buena transferencia de calor durante la operación en modo continuo, tal y como estudiaron Lopez y cols., 2010.

3.2 EQUIPO DE HIDRODESULFURACIÓN

De la pirólisis se ha obtenido el LPN, el cual se ha empleado como alimentación para el proceso de hidroprocesado. El equipo utilizado para el hidroprocesado ha sido una unidad Microactivity Pro (Figura 3.1), comercializado para el estudio de procesos catalíticos heterogéneos a escala de laboratorio, permite trabajar hasta 100 bar y hasta 700 °C. El equipo dispone de -un sistema de seguridad ante fallo en la corriente eléctrica, así como un sistema de alarmas de temperatura, presión, nivel y flujo.

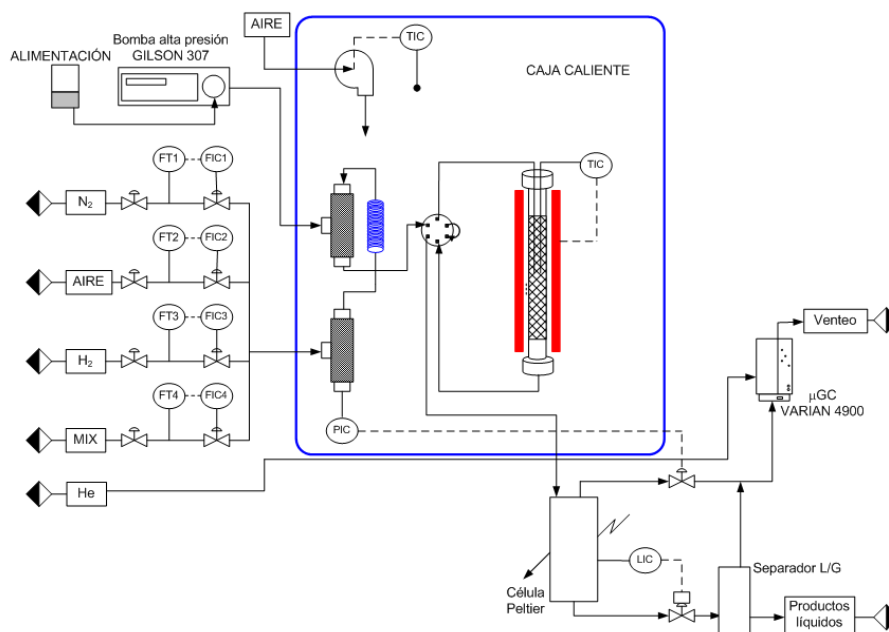


Figura 3.1. Unidad de hidroprocesado

El equipo puede describirse en seis zonas:

1) Zona de alimentación de gases: Dispone de cuatro líneas de entrada de gases. Cada línea tiene una válvula de corte y una válvula anti retorno para evitar que los productos retornen por las mismas, dispone de un medidor másico Bronkhorst High-Tech B.V. actuado por un controlador PID. Los gases son: N₂, aire sintético, H₂ y H₂S/H₂ (al 10 % en volumen). Las cuatro líneas se unen en un distribuidor del que sale una única línea de alimentación gaseosa que puede trabajar entre 0 y 100 bar.

2) Zona de alimentación de líquidos: La alimentación se realiza con una bomba que permite bombear caudales entre 0.01 y 5 cm³/min, hasta 600 bar de presión a la salida y hasta 40 °C.

3) Zona de mezcla y precalentamiento de reactivos: El trazado de las corrientes líquida y gaseosa transcurre en un recinto acondicionado térmicamente hasta 180 °C mediante un calefactor eléctrico. La alimentación líquida bombeada se dirige a una “te” colocado encima del reactor. El gas llega a la “te” donde arrastra la alimentación en estado líquido hacia el reactor

4) Zona de reacción: El reactor de lecho fijo y flujo descendente es un tubo cilíndrico de acero inoxidable de sección circular con diámetro interno igual a 0.8 cm, 30.3 cm de longitud y un volumen interno de 15 cm³. En su interior, a 12.8 cm de la base se encuentra una placa porosa donde se asienta el catalizador. El reactor, concebido para trabajar en régimen isoterma, se aloja en un horno construido sin aislamiento, consistente en una carcasa de acero inoxidable. En el centro del reactor hay un termopar para controlar y monitorizar la temperatura (Gutiérrez, 2011).

5) Zona de salida de productos: La corriente líquida se separa en el condensador célula peltier y se envía a un segundo depósito despresurizado que actúa como separador gas/líquido. La corriente gaseosa separada se dirige a una “te” donde se une con los gases que abandonan el condensador peltier. La corriente gaseosa abandona el sistema a través de una válvula.

6) Zona de análisis de los productos gaseosos: La corriente gaseosa salida del sistema se dirige a un microcromatógrafo de gases, donde se realiza el análisis de esos gases.

Tabla 3.1. Secuencia de etapas para el procedimiento estándar de reacción

	Iniciacion	Sulfurar	Acond.	Presurizar	Reacción	Enfriar	Final
t (min)	1	240	30	30	480	60	0
N ₂ (ml/min)	0	0	0	0	0	30	0
H ₂ S:H ₂ (ml/min)	0	50	50	0	0	0	0
H ₂ (ml/min)	0	0	0	150	50	50	0
P (bar)	0	0	0	65	65	0	0
T _{hot box} (°C)	0	80	80	80	80	25	0
T _{reactor} (°C)	0	400	T _{reacción}	T _{reacción}	T _{reacción}	25	0

3.3. CATAIZADOR DE HIDROTRATAMIENTO

Para las reacciones de hidropcesado se ha utilizado un catalizador comercial NiMo (3 % Ni, 12 % Mo) sobre un soporte de Al₂O₃. La superficie específica de este catalizador es de 278 m²/g, con un volumen total de poros de 0.55 cm³/g, una acidez total de 0.525 mmol_{t-BA}/g, y un tamaño medio de poro de 82 Å.

3.3 ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS

Los productos gaseosos se han analizado en un microcromatógrafo Varian CP-4900. Dicho equipo dispone de cuatro módulos autónomos situados en una cámara que puede acondicionarse en el intervalo 0-150 °C. La corriente gaseosa succionada por la bomba del micro-cromatógrafo de gases accede al inyector por una línea calorífuga. El inyector dispone de un *loop* de 10 µL para la toma de muestra. El inyector envía la muestra a la columna de análisis donde se separan para ser analizados en el detector TCD.

La composición de los productos líquidos se ha analizado en un cromatógrafo de gases bidimensional (GC X GC) Agilent 7890A acoplado a un espectrómetro de masas (MS) Agilent 5975C series GC/MSD. El equipo utilizado consiste en dos columnas de distinta polaridad que están conectadas a través de un modelador de flujo. La primera columna (DB-5 ms J&W 122-5532) es apolar con una longitud de 30 m y con un diámetro interno de 0.25 mm. Mientras que la segunda columna (TRB-50 HT) es polar con una longitud de 6 m y un diámetro interno de 0.25 mm. El flujo de salida está conectado a un detector *Flame ionization detector* (FID) (Castaño y cols., 2012).

La Figura 3.2 muestra el cromatograma obtenido para el LPN, representando la concentración de los compuestos bien frente al tiempo de retención en la primera dimensión, y el tiempo en la segunda dimensión, variable que puede relacionarse con la polaridad de los compuestos en la muestra. Se observa también, la proyección de la composición total frente a las dos escalas de tiempo. Los compuestos de menor tiempo de retención son los más ligeros mientras que los que mayor tiempo de retención son los más pesados.

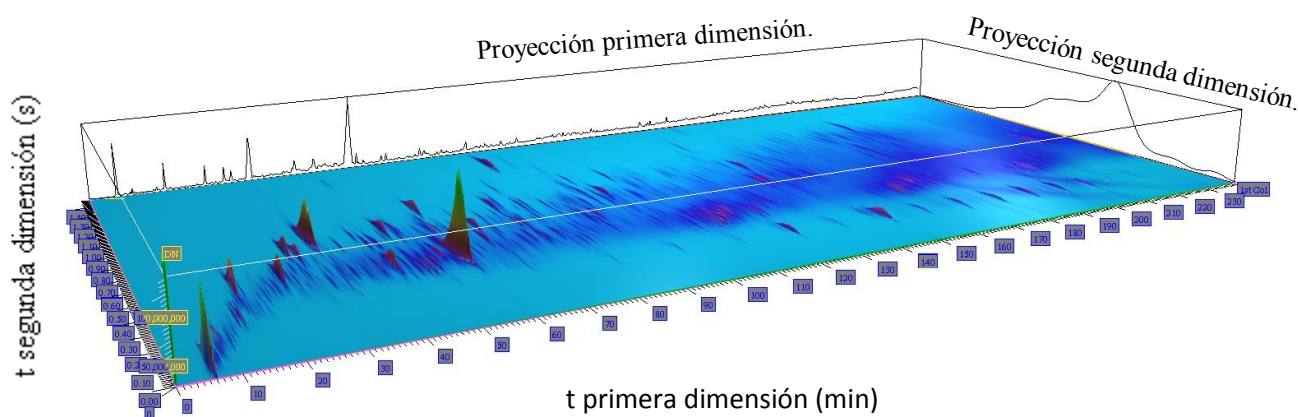


Figura 3.2. Cromatografía bidimensional del LPN.

La medida del contenido de azufre se ha llevado a cabo en un cromatógrafo de gases (GC) Agilent 7890A, equipado con un detector FID (Flame Ionization Detector) y un detector PFPD (Pulsed Flame Photometric Detector), especial para azufre. La columna cromatográfica es una Agilent Technologies HP PONA de 50 m de largo y 0.2 mm de diámetro interno. Las rectas de calibrado de azufre se han obtenido empleando un patrón de benzotiazol (Aldrich, 96%), en las mismas condiciones de split y atenuación que el análisis de los productos. El análisis cromatográfico se detalla en la Figura 3.3.

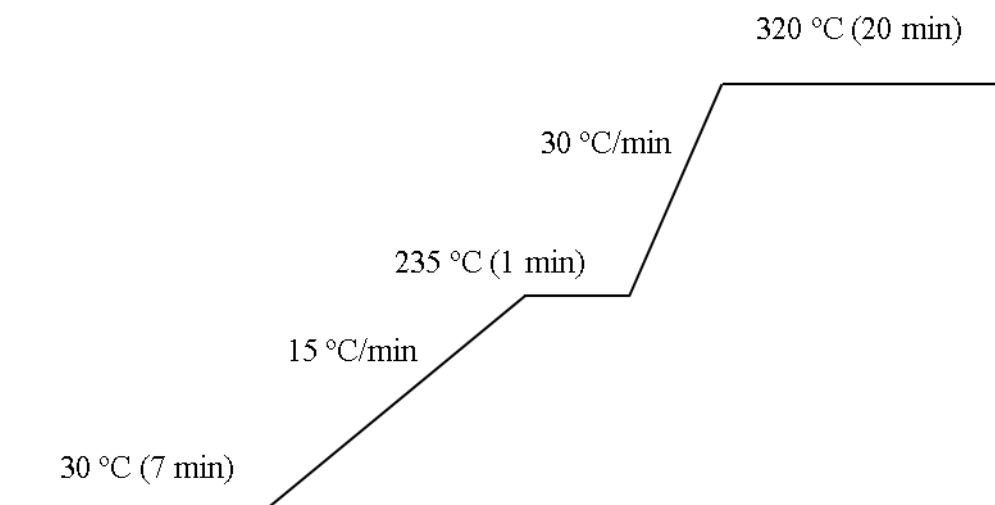


Figura 3.3. Rampas de temperatura del análisis cromatográfico

En base a este análisis, se ha obtenido un cromatograma de azufre como el mostrado en la Figura 3.4. Se observa un intenso pico inicial correspondiente a la presencia de benzotiazol, así como una posterior distribución más ancha y que abarca compuestos del tipo dibenzotiofeno (DBT). Asimismo, se ha hecho también una clasificación y cuantificación de los DBT alquilados en función del número de carbonos en sus sustituyentes, obteniendo los resultados que se detallarán en el siguiente apartado.

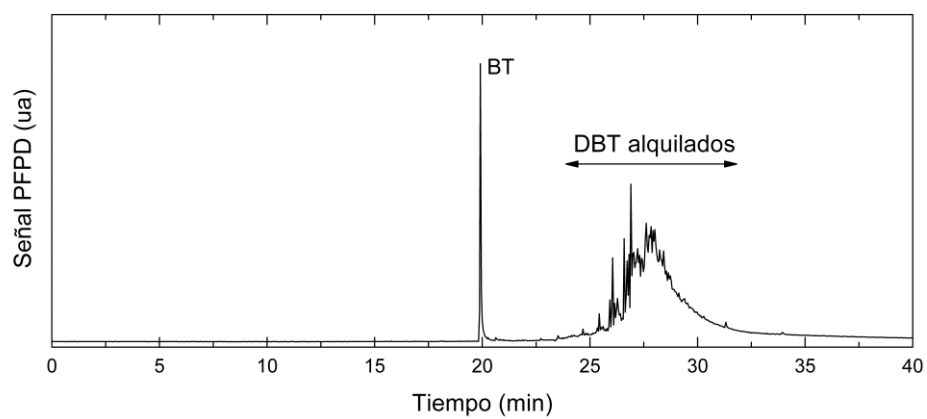


Figura 3.4. Cromatograma de azufre obtenido con el detector PFPD en el análisis del LPN.

La destilación simulada se ha realizado siguiendo las normas ASTM D86.

4. RESULTADOS

4.1 COMPOSICIÓN DEL LÍQUIDO DE PÍROLISIS

La concentración de las principales fracciones del LPN se muestra en la Figura 4.1 y las composiciones se han dividido en cinco grupos: Parafinas, olefinas, naftenos, compuestos aromáticos y compuestos sulfurados. En el LPN el compuesto con mayor concentración es la del d-limoneno (4.43 %) y esto es debido a que se opera a presión atmosférica (López y cols., 2010B). En la pirólisis ocurre la degradación del poliisopropeno. En este proceso se forma isopropeno por escisión β y el isopropeno a su vez dimeriza produciendo limoneno. La mayoría de productos están en un rango entre C_{12} y C_{18} con lo que están dentro del rango para la fabricación del diésel.

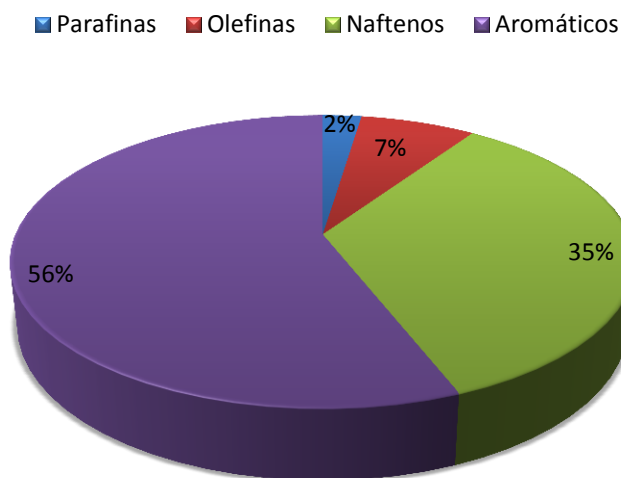
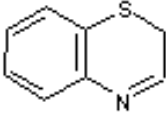
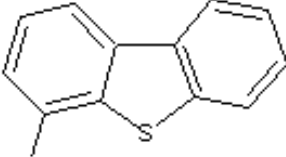
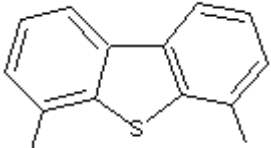
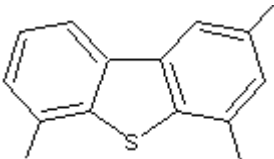
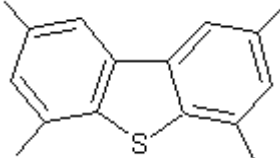


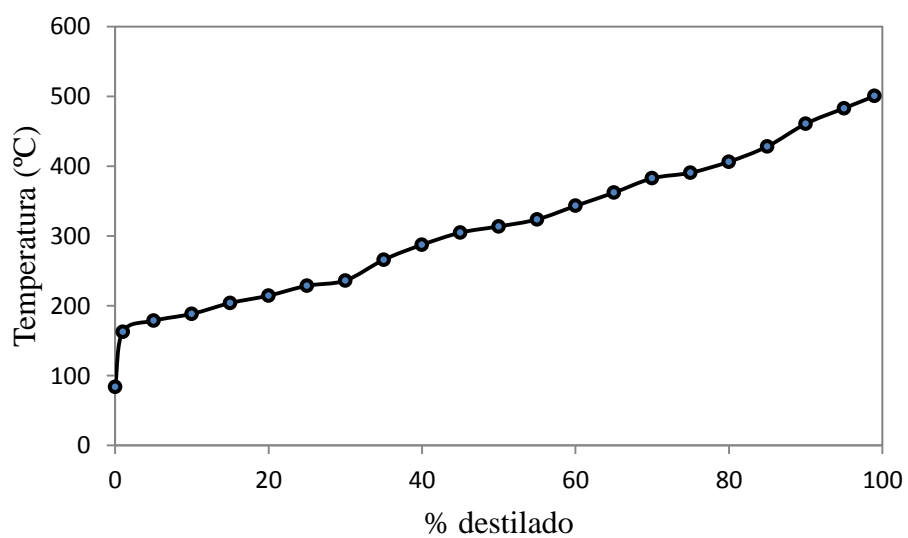
Figura 4.1. Composición del LPN.

La Tabla 4.1 muestra la concentración de los principales compuestos sulfurados: BT y DBT alquilados. El compuesto de azufre mayoritario es el BT con un % en masa del 0.38 %. Además hay grandes concentraciones de C3DBT (0.35 %) y C4DBT (0.34 %). Por otro lado hay poca cantidad de C1DBT (0.018 %) y de C2DBT (0.075 %).

En la Figura 4.2 se muestra la curva de destilación simulada siguiendo las normas ASTM D86. En ella se puede observar la fracción destilada del LPN respecto a la temperatura. Analizando la curva se determina que más del 20 % del LPN se destila fácilmente con puntos de ebullición entre 80 y 210 °C, que es el intervalo que cumple los requisitos de la gasolina y que más del 60 % del líquido se destila a una temperatura inferior a la de 370 °C. Esta temperatura es el límite superior para cumplir las especificaciones del diésel (Murugan y cols, 2008B). La gravedad específica es de 0.83 g/ml (38.18 °API) y el contenido de azufre total en el LPN es el 1.16 % (11600 ppm). Este valor es comparable a los obtenidos por otros autores como Cunliffe y Williams (1996), Chaala y Roy (1996) y de Marco Rodriguez y cols. (2001), siendo el intervalo entre el 0.8 % y el 1.4 %.

Tabla 4.1. Compuestos sulfurados del LPN.

	Compuestos sulfurados	% en masa
BT		0.38
C ₁ DBT		0.018
C ₂ DBT		0.075
C ₃ DBT		0.35
C ₄ DBT		0.34

**Figura. 4.2.** Curva de destilación del líquido de pirólisis.

4.2 HIDRODESULFURACIÓN DEL LPN

Se han estudiado la influencia de tres variables de operación: temperatura, presión y tiempo espacial. En la Figura 4.3 se muestra la conversión del azufre total a una presión de 65 bar respecto al cambio de temperatura y tiempo espacial, al aumentar la temperatura o el tiempo espacial la conversión del azufre total aumenta. Se puede apreciar que a un tiempo espacial de 0.5 h la conversión es mayor a 375 °C ($X = 97.1$) que a 300 °C ($X = 84.7$) y también que a una temperatura de 375 °C la conversión es mayor a $\tau = 0.5$ h ($X = 97.1$) que a $\tau = 0.241$ h ($X = 91.7$). La tendencia de la conversión respecto al tiempo espacial es una tendencia potencial, por eso utilizar un tiempo espacial mucho mayor que 0.5 h no cambia la conversión significativamente.

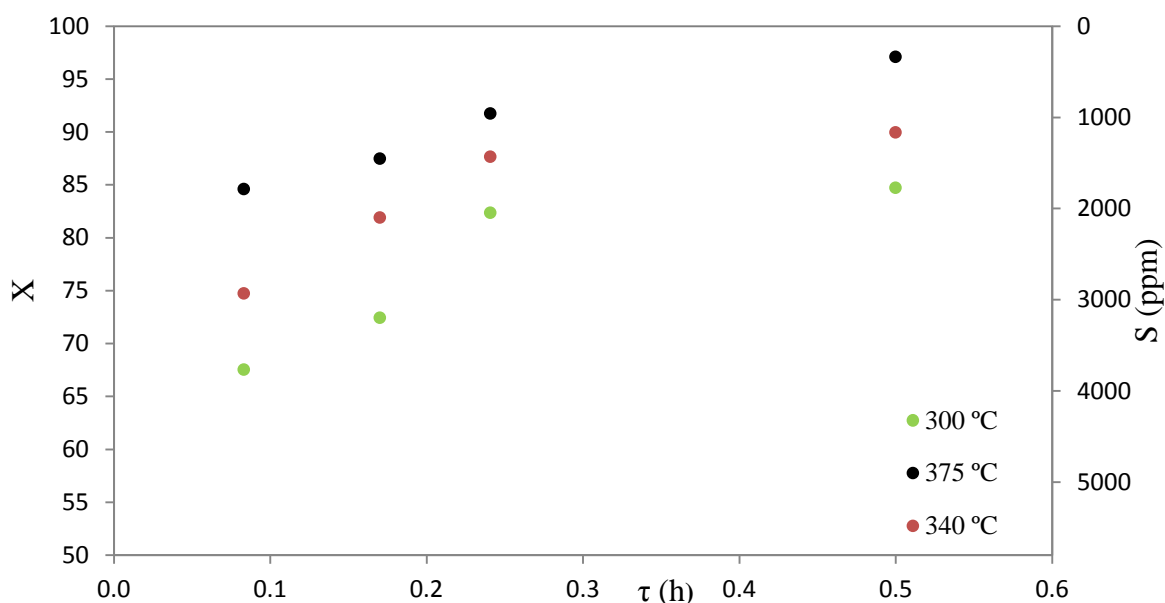


Figura 4.3. Conversión del azufre total del LPN respecto al tiempo espacial a distintas temperaturas y con una presión de 65 bar.

La Figura 4.4 muestra la evolución de la conversión al aumentar la temperatura con un tiempo espacial de 0.241 h y a 3 presiones: 65, 45 y 25 bar. El aumento de temperatura (340-375 °C) conlleva un aumento lineal de la conversión. A temperaturas superiores a 375 °C comienza a predominar las reacciones de hidrocrackeo aumentando la producción de gases. Por eso, con una presión de 65 bar no es recomendable utilizar una temperatura mucho mayor que 375 °C. A 25 bar la conversión es bastante más baja que a altas presiones y por eso el máximo de la conversión llega en una temperatura menor. De esta forma, la temperatura óptima depende la presión utilizada.

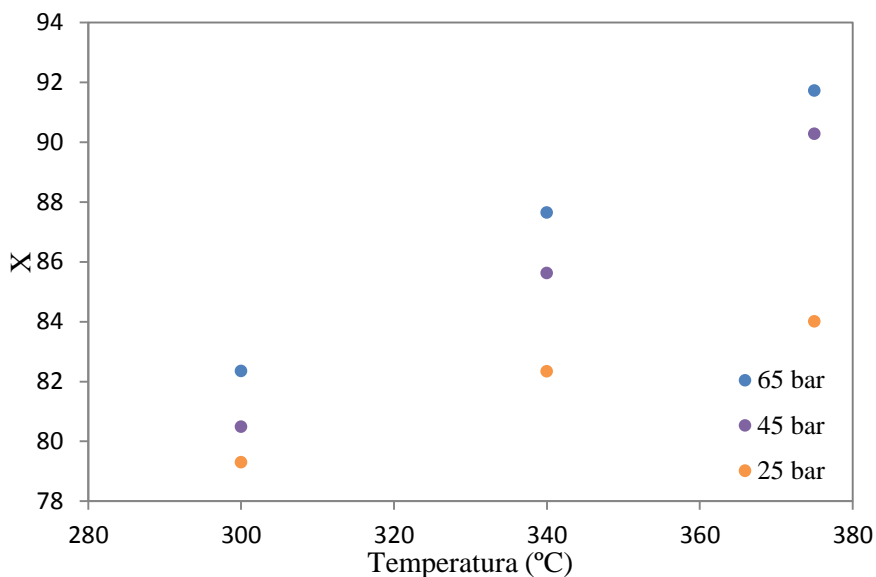


Figura 4.4. Relación entre la conversión del azufre total y la temperatura de reacción con presiones de 65, 45 y 25 bar y un tiempo espacial de 0.241 h.

La conversión de azufre en el LPN aumenta con la severidad de todas las variables estudiadas: temperatura, presión y tiempo espacial. La concentración mínima de azufre a 65 bar se ha logrado a 375 °C con un tiempo espacial de 0.5 h, obteniendo un valor de concentración de 961.5 ppm. Estos valores distan mucho de los necesarios para cumplir las especificaciones (10-15 ppm), sin embargo, el espectro de valores de conversión es óptimo desde el punto de vista del estudio cinético y el modelado, que es el principal objetivo de este proyecto.

Como se vio en la introducción, la conversión del azufre es función de las características de los propios compuestos sulfurados. El LPN principalmente está formado por compuestos como el BT y los DBT alquilados. La conversión de BT es completa en todas las condiciones estudiadas por lo que no afecta al modelado cinético. La Figura 4.5 muestra las conversiones de los DBT alquilados del LPN. Las condiciones utilizadas han sido 65 bar y 375 °C (Figura 4.5A), 340 °C (Figura 4.5B) y 300 °C (Figura 4.5C). Se observan tendencias similares para la reactividad de cada uno de los compuestos que el azufre total (Figura 4.3). La baja reactividad del DBT alquilados es debido a un impedimento estérico, que evita las interacciones entre el azufre y el sitio activo (Meille, 1999).

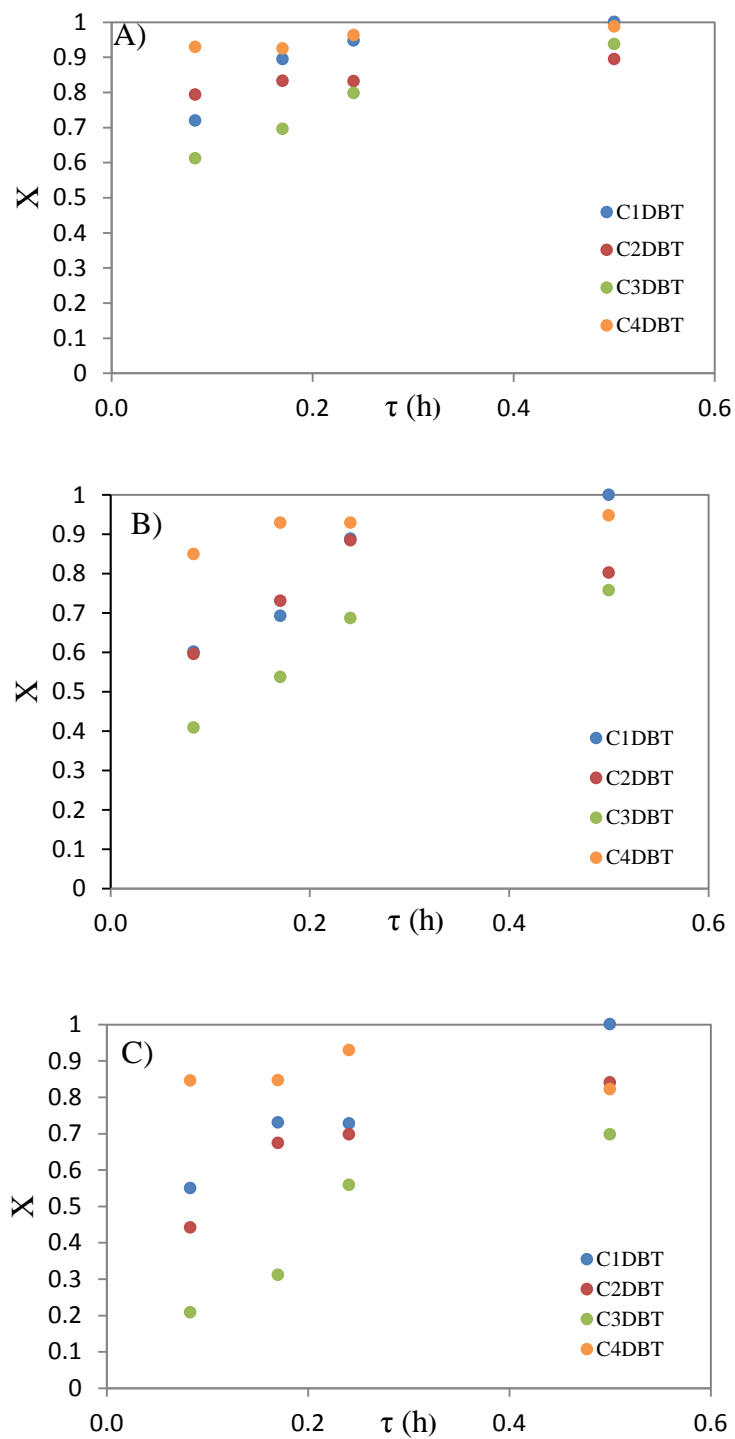


Figura 4.5. Conversión de distintos grupos de DBT con una presión de 65 bar. A) 375 °C. B) 340 °C C) 300 °C.

4.3 MODELADO CINÉTICO

4.3.1 Modelos cinéticos

La concentración de hidrógeno está en exceso en la el hidrotratamiento del LPN, ya que se alimenta en proporción volumétrica de 1000:1. Por eso, la primera aproximación al modelo es considerar una cinética de primer orden respecto a la concentración de azufre elemental de la alimentación (Betancourt-Figueroa y cols., 2012).

$$-r_S = -\frac{\partial C_S}{\partial (W/F)} = -\frac{\partial C_S}{\partial \tau} = k \cdot C_S \quad (3)$$

Utilizando las conversiones de azufre en vez de las concentraciones:

$$-r_S = -\frac{\partial C_S}{\partial \tau} = k \cdot C_S \cdot (1 - X_S) \quad (4)$$

Integrando la Ecuación 4 se logra una ecuación linealizada, si la línea es una recta la velocidad de reacción es de primer orden y la pendiente sería la constante cinética en unidades de h^{-1} .

$$\ln(1 - X_S) = -k \cdot \tau \quad (5)$$

La Figura 4.6 muestra que existe una correlación lineal entre $\ln(1-X_S)$ respecto al tiempo espacial, con un coeficiente de determinación de 0.992. El valor de la constante cinética es de 4.1 h.

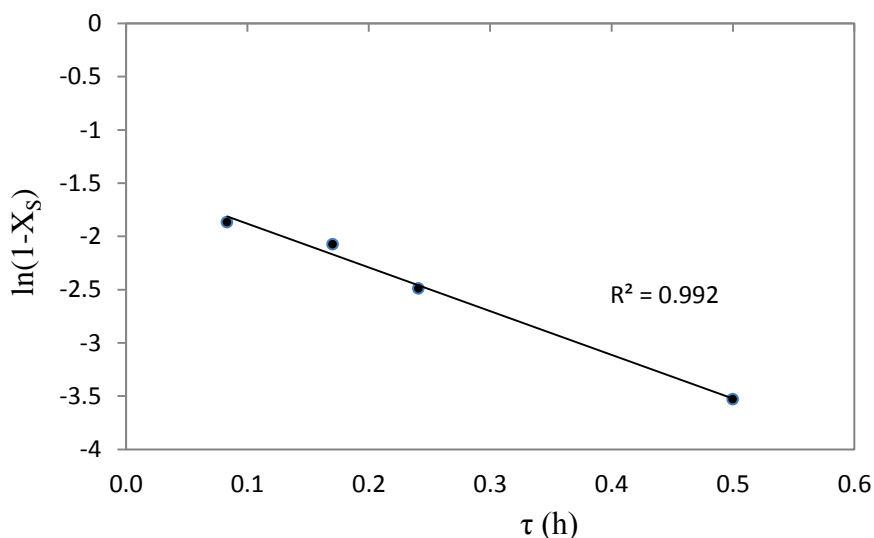


Figura 4.6. Comprobación de que las reacciones de HDS son de primer orden.

Se ha tomado como modelo 1 la ecuación (4). El modelo 2 ha supuesto que los valores de conversión a tiempo infinito no son del 100 % sino que dependen de un valor final empírico correlacionado con la termodinámica.

$$-r_S = -\frac{\partial C_S}{\partial \tau} = k \cdot C_S \cdot (X_{inf} - X_S) \quad (6)$$

Para la obtención de la constante cinética se utilizan dos métodos matemáticos: el método integral y el método diferencial. El método integral integra la ecuación (3) y a partir de regresiones lineales se calcula la constante cinética. En el método diferencial se calcula directamente la constante cinética a partir de la ecuación (4) utilizando métodos matemáticos. En este caso se utilizará el método diferencial para el cálculo de la constante cinética.

La dependencia de la constante de velocidad con la temperatura viene dada por la ecuación de Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{\frac{-Ea}{RT}} \quad (7)$$

Donde la energía de activación (Ea) y el factor preexponencial (A) son características del proceso e independientes de la temperatura. La presión aumenta significativamente la conversión como se mostró en la Figura 4.4, por lo que se ha considerado que la velocidad de reacción es función de la cantidad de hidrógeno disuelta en el líquido, a lo cual se ha denominado modelo 3.

$$-r_S = -\frac{\partial C_S}{\partial \tau} = k \cdot C_S \cdot (1 - X) \cdot C_{H_2} \quad (8)$$

Finalmente, el modelo 4 ha considerado un factor de adsorción (K) para interpretar el hecho de que la conversión del azufre de las moléculas menos reactivas no llega a ser del 100 %.

$$-r_S = -\frac{\partial C_S}{\partial \tau} = \frac{k \cdot C_S \cdot (1 - X) \cdot C_{H_2}}{K} \quad (9)$$

4.3.2 Cálculo de la concentración inicial de hidrógeno

Para el cálculo de C_{H_2} se utiliza el método descrito por Riazi y Roomi (2007). Para comenzar, se calcula el volumen molar del hidrógeno y del LPN a 25 °C y la solubilidad de ambos. Para el cálculo de la concentración de hidrógeno se considerará que el LPN está compuesto principalmente de *n*-decano siendo su peso molecular 198,39 g/mol y su densidad de 0.77 g/ml. La solubilidad del hidrógeno y el volumen molar son:

$$\delta_{H_2} = 6.648 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2} \quad (10)$$

$$V_{25}^L_{H_2} = 28.37 \text{ (cm}^3\text{/mol)} \quad (11)$$

Aplicándole un factor de corrección a la solubilidad del hidrógeno se calcula la solubilidad:

$$\delta_{H_2} = 6.648 \cdot 0.29 + 0.00139 \cdot M_{H_2} \quad (12)$$

Calculando la solubilidad y volumen molar del LPN:

$$\delta_N = 16.22609 \cdot (1 + e^{0.65263 - 0.02318 \cdot M_N})^{-0.4007} \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2} \quad (13)$$

$$V_{25 N}^L = e^{(-0.51589 + 2.75092 \cdot M_N^{0.15})} \text{ (cm}^3\text{/mol)} \quad (14)$$

Una vez calculados los volúmenes molares y las solubilidades se calcula la fugacidad y el coeficiente de fugacidad del hidrógeno:

$$f_L^{H_2} = 18 \cdot P_c \cdot e^{V_{25 H_2}^L \cdot \frac{(P(\text{Mpa}) \cdot 10.103 - 1)}{R \cdot T}} \quad (15)$$

$$\phi_{H_2}^V = \exp \left\{ \frac{P}{T_c} \cdot \left[\left(0.083 - 0.422 \cdot \left(\frac{T}{T_c} \right)^{-1.6} \right) - 0.030 - 0.026 \cdot \left(\frac{T}{T_c} \right)^{-4.2} \right] \right\} \quad (16)$$

Finalmente, para calcular la concentración del hidrógeno se calcula la fracción molar a través de las siguientes ecuaciones:

$$\phi_{Mix} = \frac{x_{H_2} \cdot V_{25 H_2}^L}{x_{H_2} \cdot V_{25 H_2}^L - (1 - x_{H_2}) \cdot V_{25 H_2}^L} \quad (17)$$

$$\delta_{Mix} = \phi_{Mix} \cdot \delta_{H_2} + (1 - \phi_{Mix}) \cdot \delta_N \quad (18)$$

$$\gamma_{Mix} = \exp \left(\frac{V_{25 H_2}^L \cdot (\delta_{H_2} - \delta_{Mix})^2}{RT} \right) \quad (19)$$

$$x_{H_2} = \frac{\phi_{H_2}^V \cdot P}{\gamma_{Mix} \cdot \delta_{Mix}} \quad (20)$$

Calculada la fracción molar y multiplicándolo por la densidad del n-decano y por su peso molecular se medirá la concentración del hidrógeno.

$$C_{H_2} = x_{H_2} \frac{\rho_N}{M_N} \quad (21)$$

4.3.3 Cálculo de las constantes cinéticas

Se ha desarrollado un programa en *scilab* 5.4.0. El programa partirá desde los datos cinéticos obtenidos en el apartado anterior (Figura 4.2 y 4.5) para calcular los valores de E_a y A . El esquema utilizado para desarrollar el programa es el mostrado en la Figura 4.7. El programa está dividido en tres sub-funciones: inserción de datos, integración de las ecuaciones diferenciales y la minimización del error entre los datos experimentales y el modelo. Como datos iniciales se introducen las distintas conversiones obtenidas en sus diferentes temperaturas y tiempos especiales. La función *fminsearch* calcula E_a , A y en caso de utilizar el modelo 4; K . La unidades vienen dadas por el resto de parámetros, usados en las ecuaciones. Para los modelos 3 y 4 se calcula anteriormente el valor de C_{H_2} correspondiente a cada condición. La función para integrar las ecuaciones diferenciales ha sido la *ode*. La función de minimización de errores utiliza la función de Nelder-Mead. Este método utiliza un concepto de un simplex, que es un polítopo de $N+1$ vértices en N dimensiones: Un segmento de línea en una línea, un triángulo en un plano, un tetraedro en un espacio tridimensional y así

sucesivamente. El método busca de modo aproximado una solución óptima local a un problema con N variables cuando la función a minimizar varía suavemente.

La Tabla 4.2 muestra un resumen de los modelos propuestos. Se han utilizado los 4 modelos propuestos anteriormente y se analizará que nivel de ajuste tiene cada modelo. Finalmente se discriminaran los modelos que no ajustan correctamente.

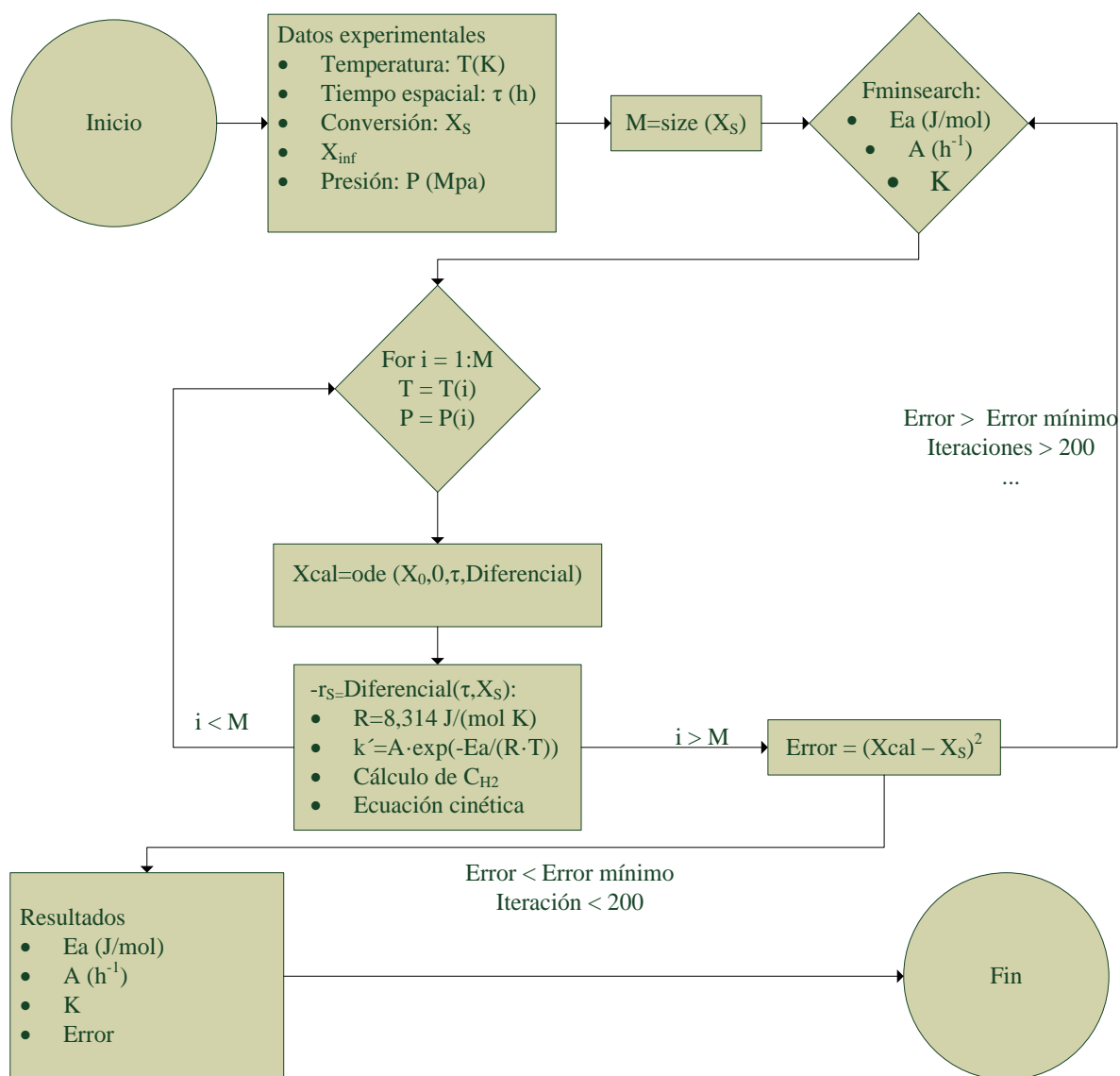


Figura 4.7. Esquema general del programa desarrollado en *scilab* para la obtención de la los datos de los modelos cinéticos.

Tabla 4.2. Modelos utilizados para la simulación:

Nº Modelo	Velocidad de reacción
Modelo 1	$-r_S = -\frac{\partial C_S}{\partial \tau} = k \cdot C_S \cdot (1 - X_S)$
Modelo 2	$-r_S = -\frac{\partial C_S}{\partial \tau} = k \cdot C_S \cdot (X_{inf} - X_S)$
Modelo 3	$-r_S = -\frac{\partial C_S}{\partial \tau} = k \cdot C_S \cdot (1 - X) \cdot C_{H_2}$
Modelo 4	$-r_S = -\frac{\partial C_S}{\partial \tau} = \frac{k \cdot C_S \cdot (1 - X) \cdot C_{H_2}}{K}$

Los valores iniciales de la Ea y A tienen que ser valores supuestos cercanos al resultado final para que el programa funcione correctamente. Los valores introducidos han sido $Ea = 20$ kJ/mol y $A = 1000$ h⁻¹.

Los resultados obtenidos del ajuste de datos experimentales al modelo 1 se muestran en la Tabla 4.3. La Ea del conjunto de reacciones de HDS es de 29 kJ/mol y A es de 3497 h⁻¹. En cuanto a los compuestos el C₃DBT es el producto con menos reactividad y es el producto con la Ea más alta (45.4 kJ/mol), y en el caso del C₁DBT es un producto con una alta reactividad pero con una Ea baja (24.8 kJ/mol).

Tabla 4.3. Las constantes de Arrhenius calculadas para distintos compuestos sulfurados utilizando el primer modelo cinético.

	S total	C ₁ DBT	C ₂ DBT	C ₃ DBT	C ₄ DBT
A (h ⁻¹)	3946	1312	12389	36249	661
Ea (kJ/mol)	28	24	36	45	17

Los resultados obtenidos del ajuste de datos experimentales al modelo 2 se muestran en la Tabla 4.4. En este caso los valores son distintos porque la conversión final para cada compuesto es diferente. Aun así al igual que en el modelo anterior la Ea de los C₄DBT y C₁DBT son los más bajos, 18 kJ/mol y 25 kJ/mol respectivamente. Mientras que la Ea de los C₂DBT y C₃DBT son más altos, 44 kJ/mol y 29 kJ/mol respectivamente.

Tabla 4.4. Las constantes de Arrhenius calculadas para distintos compuestos sulfurados utilizando el segundo modelo cinético.

	S total	C ₁ DBT	C ₂ DBT	C ₃ DBT	C ₄ DBT
A (h ⁻¹)	199	1312	91589	2195	919
X_{inf}	97.07	1.00	0.89	0.94	0.99
Ea (kJ/mol)	11	24	44	28	17

El ajuste de datos experimentales del modelo 3 se muestra en la Tabla 4.5. En este modelo los valores de la constante preexponencial son muy altos y al igual que en los modelos

anteriores los valores de la energía de activación del C₃DBT (41 kJ/mol) y del C₂DBT (32 kJ/mol) son más altos que los del C₁DBT (20 kJ/mol) y los del C₄DBT (13 kJ/mol).

Tabla 4.5. Las constantes de Arrhenius calculadas para distintos compuestos sulfurados utilizando el tercer modelo cinético.

	S total	C ₁ DBT	C ₂ DBT	C ₃ DBT	C ₄ DBT
A (h ⁻¹ ·L/mol)	37863	12590	118859	347747	6282
Ea (kJ/mol)	24	20	32	41	13

Los resultados obtenidos del ajuste de datos experimentales al modelo 4 se muestran en la Tabla 4.6. En este caso también los valores de energía de activación son más altos para los C₃DBT (41 kJ/mol) y los C₂DBT (32 kJ/mol) que para los C₁DBT (20 kJ/mol) y los C₄DBT (13 kJ/mol). Además se observa que las constantes de adsorción están entre el 0 y el 1.

Tabla 4.6. Las constantes de Arrhenius y la constante de adsorción calculadas para distintos compuestos sulfurados utilizando el tercer modelo cinético.

	C ₁ DBT	C ₂ DBT	C ₃ DBT	C ₄ DBT
A (h ⁻¹ ·L/mol)	8198	2283	18736	2801
Ea (kJ/mol)	20	32	41	13
K	0.65	0.02	0.05	0.45

4.4 SIMULACIÓN DE LAS REACCIONES DE HIDRODESULFURACIÓN

4.4.1 Programa de simulación

Se ha desarrollado un segundo programa en *scilab* para simular las reacciones de HDS en condiciones no experimentales. El esquema utilizado para el desarrollo del programa de simulación en *scilab* es el mostrado en la Figura 4.8. El programa está dividido en tres apartados: introducción de los datos de las reacciones de HDS (T , P , Ea , A y K), cálculo de CH₂ y finalmente el cálculo de la concentración de azufre a la salida.

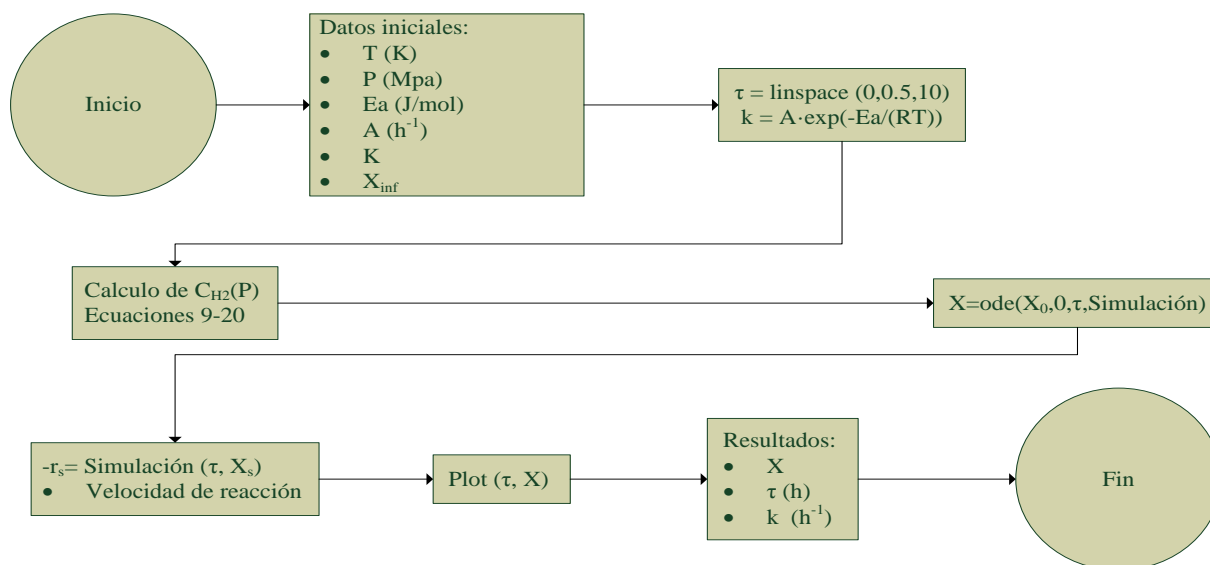


Figura 4.8. Esquema general del programa para la simulación de los reactores de HDS.

La Figura 4.9 muestra los datos obtenidos de la simulación del modelo 1 respecto a los datos experimentales en las mismas condiciones. La conversión simulada a tiempos espaciales de 0.5 h se aproxima al total, cosa que no se consigue experimentalmente.

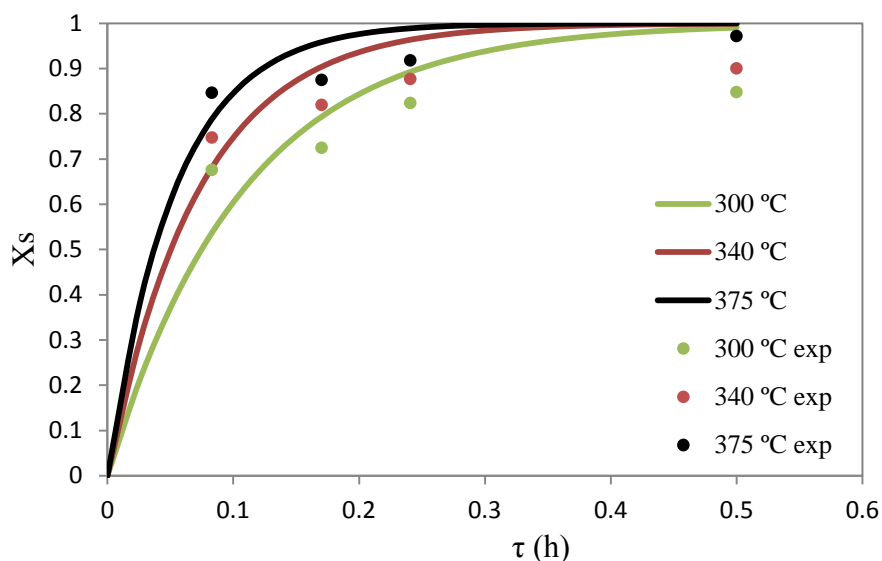


Figura 4.9. Evolución de la conversión del azufre total al cambiar el tiempo espacial a distintas temperaturas y a 65 bar (modelo 1).

La Figura 4.10 muestra los datos obtenidos de la simulación del modelo 2 respecto a los datos experimentales en las mismas condiciones, en este caso la conversión final no es del 100 % si no que es el máximo obtenido experimentalmente para un tiempo espacial de 0.5 h. En este caso el modelo predice más fielmente el hecho de que no se alcanza el 100 % de conversión final.

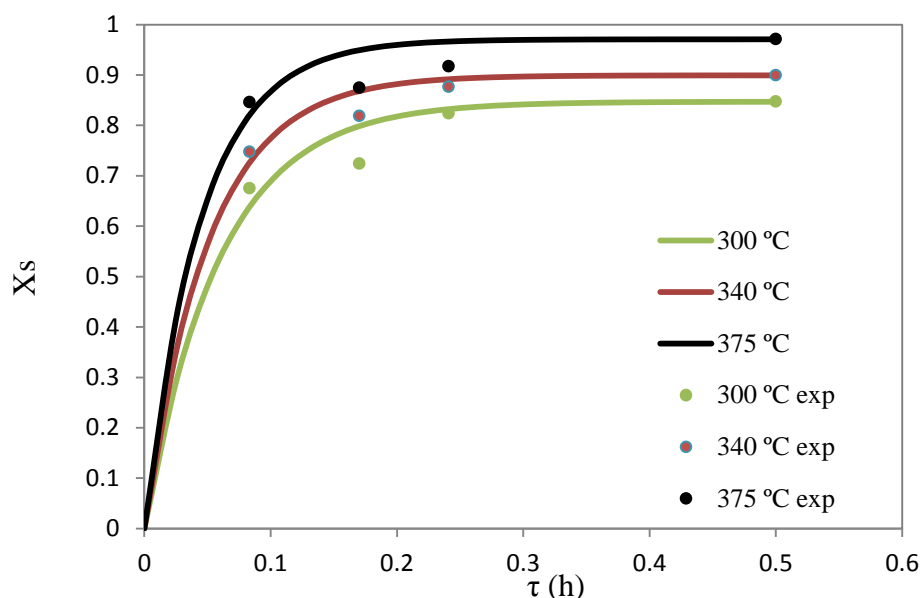


Figura 4.10. Evolución de la conversión del azufre total al cambiar el tiempo espacial a distintas temperaturas y a 65 bar (modelo 2).

La Figura 4.11 muestra los datos obtenidos de la simulación del modelo 3 respecto a los datos experimentales en las mismas condiciones. Se observa que el ajuste es bastante correcto a 25 bar, sin embargo diverge a presiones superiores debido a que se aproxima a conversión máxima, y esta no es del 100 %.

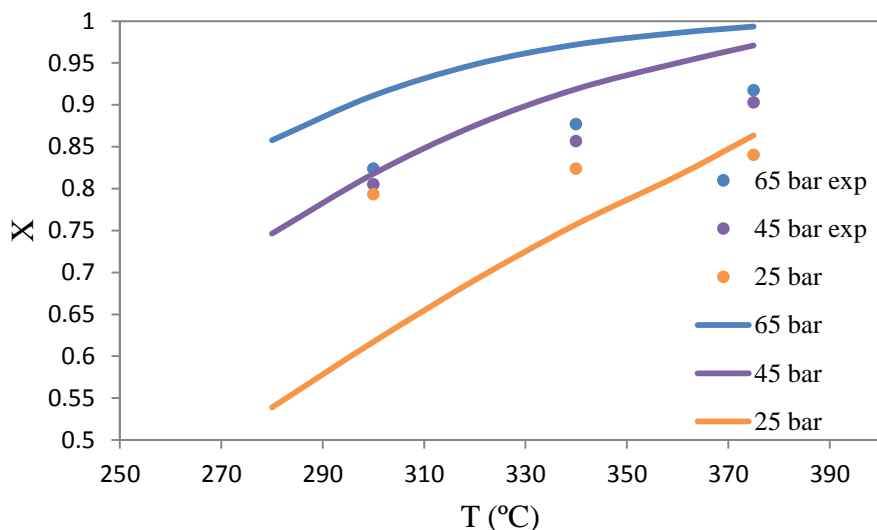


Figura 4.11. Simulación de la reacción de conversión del azufre a diferente presiones utilizando el modelo 3.

La Figura 4.12 muestra los datos obtenidos de la simulación del modelo 4 respecto a los datos experimentales en las mismas condiciones. Se observa que el modelo se ajusta bastante bien tanto a tiempo espaciales bajos y tiempos espaciales altos.

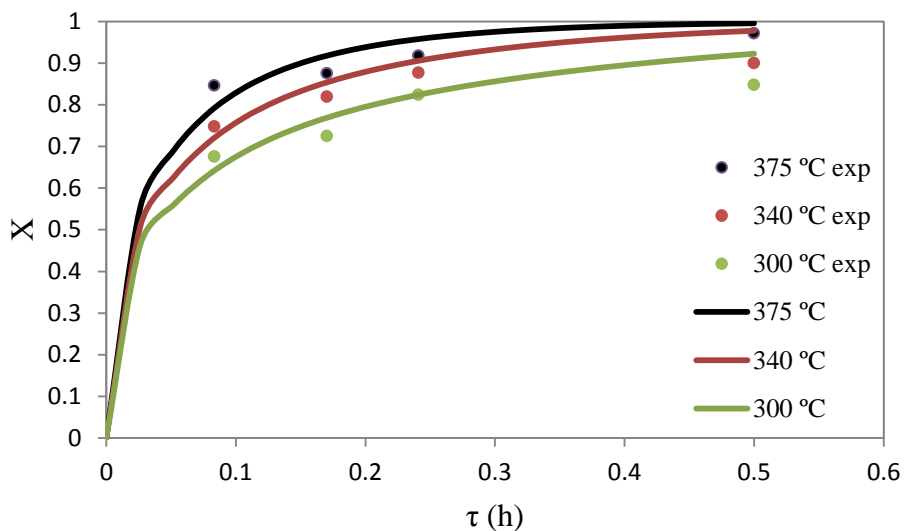


Figura 4.12. Evolución de la conversión al cambiar el tiempo espacial a distintas temperaturas y a 65 bar (modelo 4).

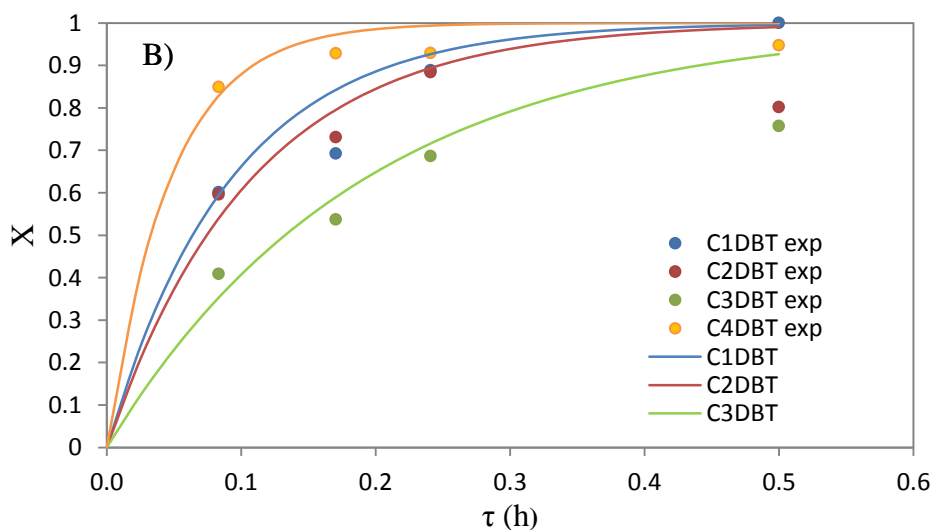
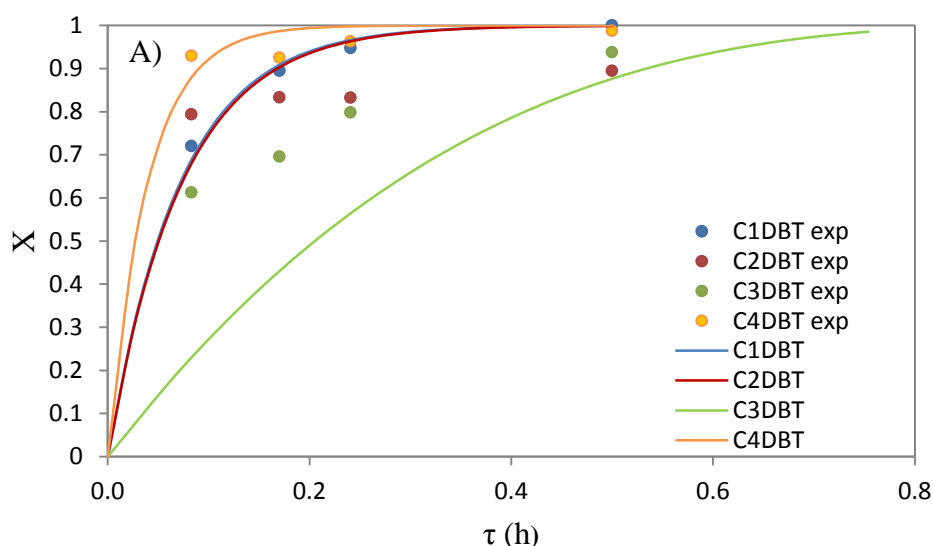
4.4.2 Reactividades de los compuestos de hidrodesulfuración

A continuación se analizarán las reactividades de los compuestos desulfurados estudiados comparando datos experimentales con calculados a partir de la simulación de los modelos propuestos. En la Tabla 4.7 se resumen los datos de la constante cinética de primer orden a la temperatura de referencia (300 °C). La reactividad sigue la siguiente tendencia ascendente: $C_4DBT > C_1DBT > C_2DBT > C_3DBT$. Se observa que la reactividad del C_4DBT es 9 veces mayor que el del C_3DBT .

Tabla 4.7. Constantes cinéticas de distintos compuestos sulfurados a 300 °C (Modelo 1).

	C_1DBT	C_2DBT	C_3DBT	C_4DBT
k (h^{-1})	7.20	5.67	2.60	18.24

La Figura 4.13 muestra la bondad del ajuste del modelo 4 respecto a los valores de concentración de azufre de cada uno de los DBT alquilados en las tres temperaturas estudiadas. Se observa que el ajuste es mejor a 300 °C puesto que el nivel de conversión medio es más bajo, donde existe un mayor control cinético. Por el lado contrario a 375 °C el nivel de conversión medio es más elevado por lo que el ajuste es más deficiente.



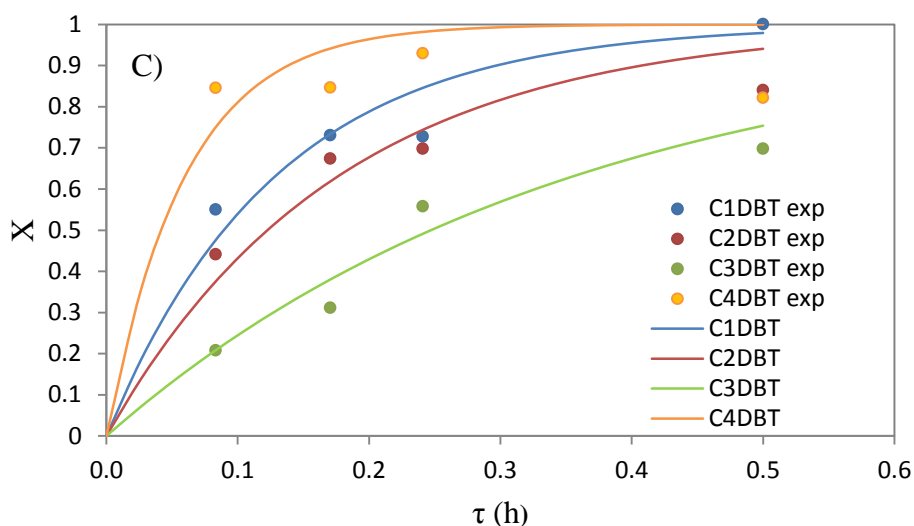


Figura 4.13. Simulación del modelo 4 a A) 375 °C, B) 340 °C y C) 300°C.

4.4.3 Discriminación de modelos

Para analizar que modelos son los que se ajustan mejor se ha desarrollado unos estudios de paridad sobre todos los modelos (Figura 4.14). El estudio de paridad se ha realizado analizando el azufre total y a temperaturas diferentes. En el caso del modelo 3 se ha desarrollado el estudio en tres presiones diferentes porque si no, sería el mismo estudio que para el modelo 1. En el estudio se observa como para los modelos 1 y 3 los valores divergen mientras más grande sea la conversión. Esto ocurre porque a menor conversión el régimen cinético es el controlador de la reacción, sin embargo, a mayores conversiones otros factores empiezan a afectar en la reacción. Por eso, en el modelo 4 que se ha tenido en cuenta la adsorción y en el modelo 2 se han utilizado datos empíricos como método de corrección. En estos 2 modelos los valores a altas conversiones no divergen.

Para discriminar los modelos y saber cuál es el que mejor se ajusta se calcula los errores cuadráticos medios (SSR) de cada modelo. Los valores son los mostrados en la Tabla 4.8. Además del SSR sería recomendable el cálculo de la desviación estándar, pero debido a las limitaciones temporales solo se ha calculado el SSR. El error es prácticamente el mismo para el modelo 1 y el modelo 3, pero muestran distintos errores. El error del primer modelo muestra el error entre los valores de conversión calculados a distintos tiempos espaciales, y el modelo 3 muestra el error del modelo cuando varía la presión.

El orden de discriminación en base a los errores obtenidos es el siguiente: modelo 1 > modelo 3 > modelo 4 > modelo 2. Con lo cual para el ajuste de los datos el modelo que mejores resultados muestra es el segundo modelo. Se observa como los modelos 2 y 4 son los que mejor se ajustan porque son los modelos que tienen en cuenta que la conversión máxima está en función de otros factores.

Aun así, todos los modelos utilizados tienen su utilidad. El modelo 1 es útil para simular la reacción de manera rápida y sirve para que nos dé una aproximación de los datos que obtendremos, pero el ajuste es deficiente para elevadas conversiones de azufre. El modelo 2 es el que mejor se ajusta a los datos experimentales y se puede utilizar para simular las conversiones en temperaturas no experimentales, pero no simula la reacción a distintas

presiones y depende de una conversión experimental a tiempo de 0.5 h. El modelo 3 sirve para hacer poder estudiar el efecto de la presión en la conversión de azufre. El modelo 4 es un modelo útil para simular en cualquier presión o cualquier temperatura, el problema es que el ajuste es peor que para el segundo modelo.

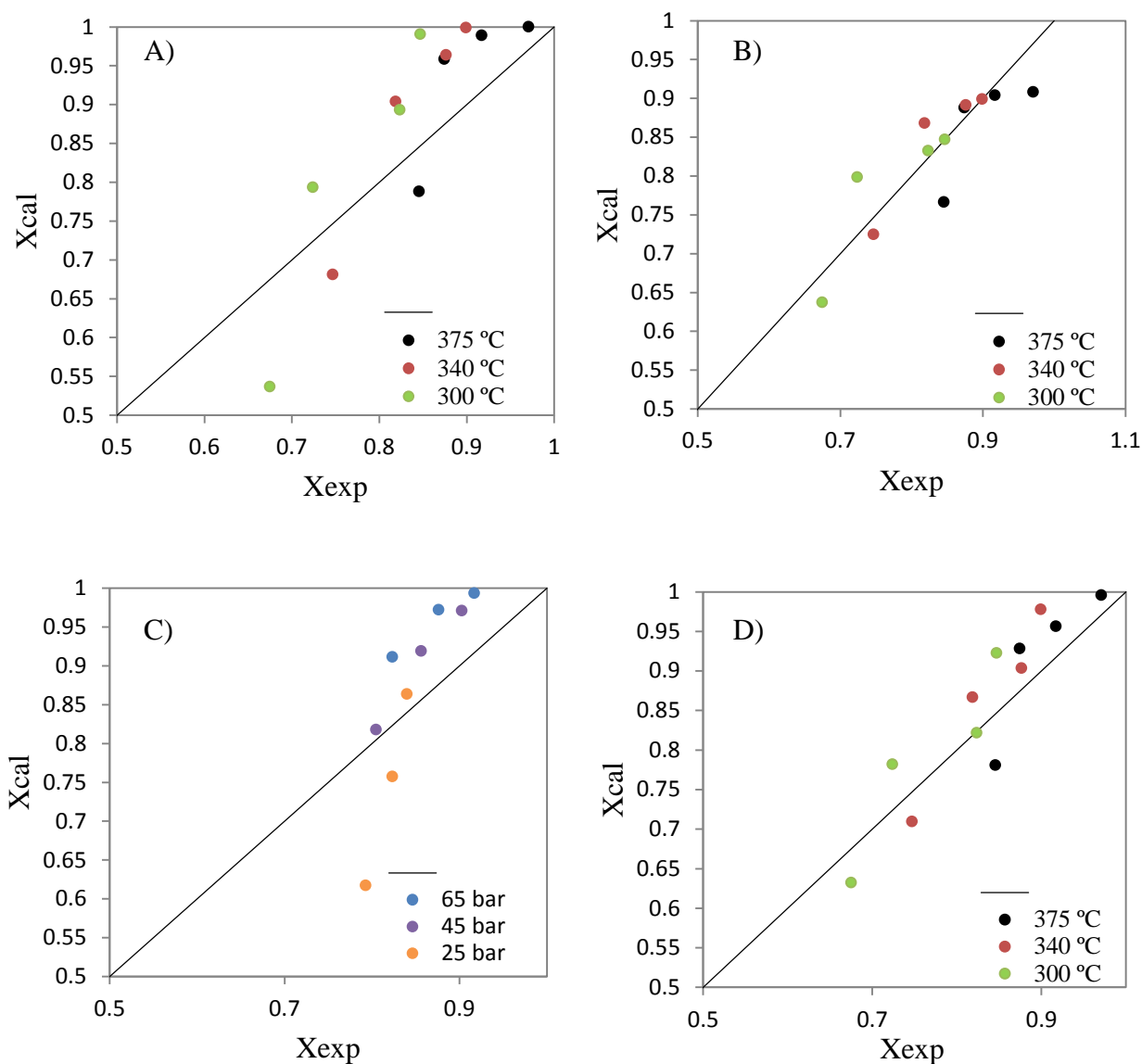


Figura 4.14. Análisis de paridad para los distintos modelos utilizados. A) Modelo 1, B) modelo 2, C) modelo 3, D) modelo 4.

Tabla 4.8. SRR de los modelos utilizados a distintas temperaturas.

Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3	Modelo 4
0.26	0.12	0.25	0.14

Actualmente el grupo de investigación está trabajando en nuevos modelos para poder simular los datos experimentales. Por ejemplo, se pueden unir los modelos 2 y 3. Pero, también se podría introducir un modelo cinético donde la constante de adsorción esté en función de la

concentración del H_2S (Ecuación 23). Esto eliminaría el problema de trabajar a altas conversiones.

$$-r_S = -\frac{\partial C_S}{\partial \tau} = k \cdot C_S \cdot (X_{inf} - X) \cdot C_{H_2} \quad (22)$$

$$-r_S = -\frac{\partial C_S}{\partial \tau} = \frac{k \cdot C_S \cdot C_{H_2}}{K \cdot C_{H_2S}} \quad (23)$$

Pero en este estudio no se ha realizado el estudio de la Ecuación 23 porque si la constante de adsorción fuese exclusivamente en función del H_2S , la conversión de los distintos compuestos debería de ser la misma, y como se ha observado la conversión de cada compuesto es distinto siendo los C_3DBT mucho menos reactivos que los C_4DBT . Por eso es de suponer que hay un factor estérico que produce esas diferencias de reactividad entre los compuestos.

5. CONCLUSIONES

La revisión bibliográfica desarrollada en la introducción de este proyecto ha puesto de manifiesto que la gestión de los desechos de neumáticos constituye un gran problema medioambiental, que puede solucionarse mediante pirólisis para recuperar químicamente los hidrocarburos del neumático. El reactor spouted-bed de sección cónica representa el estado del arte para la operación continua y reproducible de la pirólisis. Sin embargo el líquido producido contiene un elevado contenido de azufre que es necesario eliminar. En este trabajo se ha estudiado el hidrotratamiento del líquido de pirolisis de neumáticos y se ha modelado este proceso. Se han propuesto cuatro modelos y se valora la bondad del ajuste de cada uno de ellos.

El líquido de pirolisis de neumáticos (LPN) obtenido está principalmente compuesto de naftenos y aromáticos. Con una densidad de 38.18 °API y un contenido de azufre de 11,600 ppm. La importancia de la disminución de la concentración de azufre en el LPN hace necesario el estudio de la HDS. Buscando eliminar los compuestos que aparecen en el LPN: benzotiazol y dibenzotiazoles alquilados.

La conversión de hidrotratamiento máxima se obtiene a altas temperaturas, 375 °C, a altas presiones 65 bar y a tiempo espacial de 0.5 h. Se han propuesto 4 modelos cinéticos diferentes para la simulación de las reacciones de HDS. El modelo 1 es un modelo basado en una reacción de primer orden. El modelo 2 es un modelo empírico de una reacción de primer orden donde la conversión máxima de la reacción se define como la conversión máxima obtenida experimentalmente. El modelo 3 es un modelo de primer orden donde se considera la concentración inicial de hidrógeno que afecta a la presión y a la velocidad de reacción. El modelo 4 es un modelo de primer orden pero con un factor de adsorción. Cada uno de los modelos tiene una utilidad distinta. El modelo 1 se utiliza para hacer la primera aproximación de los resultados, el modelo 2 es el modelo que mejor ajusta la reacción para distintas temperaturas siendo el mejor modelo de los seleccionados, el problema es que este modelo no tiene en cuenta la influencia de la presión en la reacción. El modelo 3 se adecua para simular la reacción en condiciones de presiones cambiantes y el modelo 4 sirve para ajustar la reacción de los compuestos sulfurados en distintas temperaturas y distintas presiones siendo bastante óptimo en todos los casos. Con lo cual el modelo que mejor se ajusta es el modelo 2, seguido del modelo 4 y el modelo 3, y finalmente está el modelo 1 como el modelo que peor ajusta.

En cuanto a la reactividad de los compuestos analizados se define el orden ascendente de reactividad de la siguiente manera: $C_4DBT > C_1DBT > C_2DBT > C_3DBT$.

Los modelados desarrollados sirven como base para la simulación de las reacciones de HDS de LPN. Para optimizar el proceso se pueden utilizar otros modelos cinéticos, por ejemplo se puede utilizar un modelo donde la constante de adsorción sea en función de la concentración del producto obtenido. También se está investigando nuevas líneas para la mejora de la HDS, como la utilización de distintos catalizadores con una actividad mayor que los Ni-Mo. Por lo tanto, la HDS del LPN y el análisis de las reacciones es un campo de investigación que puede traer mejoras en la gestión de los desechos de neumáticos.

6. NOMENCLATURA

A	Constante preexponencial, h^{-1} , L/(mol·h).
C_{H_2}	Concentración de hidrógeno, mol/L.
C_{H_2S}	Concentración de ácido sulfhídrico, mol/L.
C_s	Concentración de azufre, mol/L.
E_a	Energía de activación, KJ/mol.
F	Flujo másico, g/h.
f	Fugacidad, bar.
k	Constante cinética, h^{-1} , L/(mol·h).
K	Constante de adsorción.
M_{H_2}	Masa molecular del hidrógeno, g/mol.
M_N	Masa molecular de la parafina, g/mol.
P	Presión, bar.
P_C	Presión crítica del hidrógeno, bar.
R	Constante de los gases, J/(mol·K).
$-r_s$	Velocidad de reacción del azufre, mol/(L·h).
T	Temperatura, °C , K.
T_C	Temperatura crítica del hidrógeno, K.
$V_{25 H}^L$	Volumen molar del hidrógeno, cm^3/mol .
$V_{25 N}^L$	Volumen molar de la parafina, cm^3/mol .
W	Masa de catalizador, g.
X	Conversión.
X_{H_2}	Conversión del hidrógeno.
X_{inf}	Conversión experimental final.
X_S	Conversión del azufre.

Letras griegas

γ_{Mix}	Coefficiente de actividad de la muestra.
----------------	--

- δ_{H_2} Solubilidad del hidrógeno, $(J/cm^3)^{1/2}$.
- δ_{Mix} Solubilidad de la muestra, $(J/cm^3)^{1/2}$.
- δ_N Solubilidad de la parafina, $(J/cm^3)^{1/2}$.
- ρ_N Densidad de la parafina, g/ml.
- τ Tiempo espacial, h.
- ϕ_{Mix} Coeficiente de fugacidad.
- ϕ_{Mezcla} Coeficiente de fugacidad de la mezcla.

7. BIBLIOGRAFÍA

- Alves, J.J., Towler, G.P., 2002. Analysis of refinery hydrogen distribution systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, 5759-5769.
- Arregi, A., 2012. Biomasa hondakin ezberdinen pirolisiaren bidezko balioztapenaren ikerketa. Tesis doctoral, Universidad del País Vasco.
- Babich, I.V., Moulijn, J.A., 2003. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review. *Fuel.* 82, 607-631
- Betancourt-Figueroa, P.J., Carrera, J., Hernandez, A., Ron, A., Pinto-Castilla, S., 2012. Hidrodesulfuración catalítica de LCO con un catalizador de V-NiMo: Cinética de los componentes organosulfurados. *Catal.* 1, 112-120.
- Breysse, M., Afanasiev, P., Geantet, C., Vrinat, M., 2003. Overview of support effects in hydrotreating catalysts. *Catal. Today.* 86, 5-16.
- Castaño, P., Gutiérrez A., Hita, I., Arandes, J.M., Aguayo, A.T., Bilbao, J., 2012. Deactivating species deposite on Pt-Pd catalysts in the hydrocracking of light-cycle oil. *Energy Fuels.* 26, 1509-1519.
- Chaala, A., Roy, C., 1996. Production of coke from scrap tire vacuum pyrolysis oil. *Fuel. Process. Technol.* 46, 227-239.
- Cunnliffe, A.M., Williams, P.T., 1998. Composition of oils derived from the batch pyrolysis of tyres. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 44, 131-152.
- De Marco Rodriguez, I., Laresgoiti, MF., Carbero, M.A., Torres, A., Chomon, M.J., Caballero, B., 2001. Pyrolysis of scrap tyres. *Fuel. Process. Technol.* 72, 9-22.
- Dhawan, J.C., Huddleston, H.T., 1996. Chemicals of commerce from recycled scrap tyres. *Polym. Recycl.* 2, 77-82.
- Elias, X., Velo, E., 2012. Tratamiento y valorización energética de residuos. Ediciones Dias de Santos S.A. Madrid.
- Gutiérrez, A., Arandes, J.M., Castaño, P., Aguayo, A.T., Bilbao, J., 2011. Role of acidity in the deactivation and steady hydroconversion of light cycle oil on noble metal supported catalysts. *Energy Fuels.* 25, 3389-3399.
- Jarullah, A.T., Mujtaba, I.M., Wood, A.S., 2011. Kinetic parameter estimation and simulation of trickle-bed reactor for hydrodesulfurization of crude oil. *Chem- Eng. Sci.* 66, 859-871.
- López, G., Olazar, M., Aguado, R., Bilbao, J., 2010A. Continuous pyrolysis of waste tyres in a conical spouted bed reactor. *Fuel.* 89, 1946-1952
- López, G., Olazar, M., Aguado, R., Elordi, G., Amutio, M., Artetxe, M., Bilbao, J., 2010B. Vacuum pyrolysis of waste tires by continuously feeding into a conical spouted bed reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49, 8990-8997.

- Meille, V., Schulz, E., Lemaire, M., Vrinat, M., 1999. Hydrodesulfurization of 4-methyl-dibenzothiophene: a detailed mechanistic study. *Appl. Catal., A.* 187, 179-186.
- Mochida, I., Sakanishi, K., Ma, X., Nagao, S., Isoda, T., 1996. Deep hydrodesulfurization of diesel fuel: Design of reaction process and catalysts. *Catal. Today.* 29, 185-189.
- Murugan, S., Ramaswamy, M.C., Nagarajan, G., 2008A. A comparative study on the performance, emission and combustion studies of a DI diesel engine using distilled tyre pyrolysis oil-diesel blends. *Fuel.* 87, 2111-2121.
- Murugan, S., Ramaswamy, M.C., Nagarajan, G., 2008B. The use of tyre pyrolysis oil in diesel engines. *Waste Manage.* 28, 2743-2749.
- Riazi, M.R., Roomi, Y.A., 2007. A method to predict solubility of hydrogen in hydrocarbons and their mixtures. *Chem. Eng. Sci.* 62, 6649-6658.
- Sharma, V.K., Mincarini, M., Fortuna, F., Cognini, F., Cornacchia, G., 1998. Disposal of waste tyres for energy recovery and safe environment. *Energy Convers. Managem.* 39, 511-528.
- Song, C., 2003. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. *Catal. Today.* 86, 211-263.
- Sugano, M., Tamaru, T., Hirano, K., Mashimo, K., 2005. Additive effect of tyre constituents on the hydrogenolyses of coal liquefaction residue. *Fuel.* 84, 2248-2255.
- Zheng-li, T., Hui-ning, X., Run-duo, Z., Zhi-sheng, Z., Kaliaguine, S., 2009. Potential to use mesoporous carbon as catalyst support for hydrodesulfurization. *New Carbon Mater.* 24, 333-343.