Efecto del uso de Catalizadores Ácidos Sobre la Distribución de Productos en la Pirólisis de Neumáticos

Miriam Arabiourrutia, Gartzen López, Roberto Aguado y Martín Olazar

Universidad del País Vasco, Dpto. Ingeniería Química, Apartado 644, 48080 Bilbao-España
(e-mail: miriam.arabiourrutia@ehu.es)

Resumen

Se ha estudiado la pirólisis térmica y catalítica tanto in situ como en línea de neumáticos en un microrreactor comercial de calentamiento rápido. La pirólisis catalítica se realizó con catalizadores ácidos (preparados con zeolitas HZSM-5, HY y HBeta), in situ en el reactor de pirólisis y en línea, en un reactor de lecho fijo. La utilización de catalizador in situ disminuye 50 K la temperatura de pirólisis (de 773K hasta 723 K) y produce un importante aumento del rendimiento de gases y de aromáticos ligeros C₁₀-. La selectividad de forma específica de la zeolita HZSM-5 y el mayor tamaño de los microporos y la mayor capacidad de transferencia de hidrógeno de la zeolita HY tienen un notable efecto en la distribución de productos. El catalizador de zeolita HBeta tiene un comportamiento intermedio. En la pirólisis catalítica en línea con el catalizador de zeolita HZSM-5 se incrementa el rendimiento del gas, aromáticos C₁₀- y alquitrán.

Palabras clave: neumático, pirólisis térmica, pirólisis catalítica, catalizador, zeolita

Effect of using Acid Catalysts on the Distribution of Products in the Pyrolysis of Tyres

Abstract

The thermal and catalytic pyrolysis of tyres in a high heating rate commercial microreactor has been studied by following two reaction strategies: in situ catalytic and thermal pyrolysis followed by on-line catalytic pyrolysis. The catalysts have been prepared based on HZSM-5, HY and HBeta zeolites and they have been used in situ in the pyrolysis reactor and on-line, in a fixed bed reactor. The use of the catalyst in situ decreases the pyrolysis temperature by 50 K (from 773K to 723 K) and significantly increases the yield of gas and C₁₀- light aromatics. The shape selectivity of HZSM-5 zeolite and the higher micropore size and hydrogen transfer capacity of HY zeolite significantly affect product distribution. The HBeta zeolite catalyst has an intermediate behaviour. The yields of gases, C₁₀- aromatics and tar increase in the catalytic reforming of thermal pyrolysis.

Keywords: tyre, thermal pyrolysis, catalytic pyrolysis, catalyst, zeolite

INTRODUCCIÓN

La generación de neumáticos usados superó en el año 2005 los 2.5 MM (miles de millones) de Tm (toneladas) en Norteamérica, 2.5 MM de Tm en Europa y 0.5-1.0 MM de Tm en Japón, lo que corresponde a 6 kg (el peso medio aproximado de un neumático) por habitante y año (Larsen et al., 2006). Las previsiones superan los 17 MM de Tm anuales (aproximadamente 1400 MM de neumáticos) para el año 2012, con una previsión de crecimiento anual del 12% en los países en desarrollo (Cao, 2007). Las alternativas de valorización más atractivas son: i) la incorporación en materiales de construcción (en especial en asfaltado de carreteras) (Segre y Joeke, 2000); ii) la pirólisis (la estrategia más interesante a gran escala e integrable con la valorización de otros materiales residuales) (Arabiourrutia et al., 2007).

Los rendimientos de los productos de la pirólisis son aproximadamente (en masa): gas (20%), líquido (35%), negro de humo (33%) y residuo metálico (12%), cuya comercialización requiere de mejoras en el estado actual del conocimiento de las tecnologías de su valorización. Actualmente, los gases (compuestos por olefinas C_2-C_4 , parafinas C_1-C_4 , H_2 , CO, CO_2 y H_2S) son valorizados energéticamente para aportar el calor de pirólisis. La fracción ligera del líquido es adecuada como combustible convencional (Benallal et al., 1995) y una fracción pesada, bien puede utilizarse como combustible, como plastificante en la producción de cauchos, e incorporada a asfaltos (Yousefi et al., 2000). El negro de humo al estar adulterado respecto al original es utilizado para producir carbones activos (San Miguel et al., 2002), o es mezclado con bitumen (Chaala et al., 1996). La viabilidad de la pirólisis exige de progresos en la valorización de estos productos, para lo que resulta necesario mejorar sus composiciones, adecuándolas a los requerimientos de los mercados.

Los escasos trabajos en la literatura sobre pirólisis catalítica de neumáticos se han realizado bien en termobalanza (San Miguel et al., 2006) o bien reformando la corriente de productos de la pirólisis térmica de los neumáticos (Williams y Brindle, 2002; Shen et al., 2007). Los resultados ponen de manifiesto un efecto notable del catalizador en la distribución de productos, aspecto que merece mayor atención.

En este trabajo se ha estudiado el efecto de catalizadores ácidos sobre la composición de las corrientes de gas y líquido, con dos formas de utilización del catalizador: (i) in situ (mezclado con el material de neumático), y (ii) en un reactor de lecho fijo en línea, para el reformado de los productos volátiles de la pirólisis. La utilización para la pirólisis de un micro-reactor de calentamiento rápido simula las condiciones de los reactores de pirólisis a mayor escala.

METODOLOGÍA

Composición del neumático

Los principales componentes del material de neumático son (en % en masa): caucho natural (SMR 5CV), 29.59; caucho estireno-butadieno (SBR 1507), 29.59; negro de humo (ISAF N220), 29.59. Otros componentes (en % masa): ácido esteárico, 0.59; IPPD (*n-isopropil-n'-fenil-p-fenilendiamina*), 0.89; óxido de zinc, 2.96; resina fenólica, 2.37; azufre, 0.89; CBS (*n-ciclohexil-2-benzotiazol-sulfenamida*), 0.89; H-7 (*hexametilentetramina*), 0.18; PVI (*(n-ciclohexiltio)-ftalimida*), 0.12; aceite aromático, 2.37. La densidad es 1140 kg m^{-3} y la capacidad calorífica superior (medida en una bomba calorimétrica isoperibólica Parr 1356, siguiendo la norma ASTM D-240) es de 38847 kJ kg^{-1} .

Propiedades de la pirólisis

A partir de resultados de DTG (differential thermogravimetry) y de flujo de calor (Setaram TG-DSC 111), se han calculado: la entalpía de reacción, $\Delta H_p = -267.6 \text{ kJ kg}^{-1}$; la máxima fracción pirolizable, $X_\infty = 0.686$; y la temperatura de comienzo de la reacción, $T_0 = 494 \text{ K}$ (correspondiente a la pérdida del 2.50% de masa).

Catalizadores

Se prepararon tres catalizadores en base a las zeolitas HZSM-5, HY y HBeta (suministradas por Zeolyst International). Alcanzada la forma ácida las zeolitas se aglomeraron con bentonita natural

(Exaloid) (30 % en masa) y alúmina inerte (Martinswerk) (45 %). Tras la calcinación de los catalizadores, 823 K (durante 2 h), éstos son estables hidrotérmicamente, recuperando su actividad en ciclos de reacción-regeneración (Benito et al., 1996).

En la Tabla 1 se relacionan las propiedades físicas determinadas por adsorción-desorción de nitrógeno (Micromeritics ASAP 2000) y porosimetría de mercurio (Micromeritics Autopore II 9220). Como resultado de la aglomeración los catalizadores tienen una estructura porosa constituida por microporos (propios de las zeolitas), mesoporos (propios de la zeolita HBeta y de la alúmina y bentonita para los tres catalizadores), y de macroporos (espacios externos entre las partículas de los tres materiales del catalizador).

Tabla 1: Propiedades físicas de los catalizadores preparados en base a las zeolitas HZSM-5, HY y HBeta.

		HZSM-5	HY	HBeta
Fase activa	Relación SiO ₂ /Al ₂ O ₃	30	5.2	75
	Diámetro de poro (Å)	5.6	7.8	6.5
	Superficie BET (m ² /g)	503	452	533
	Superficie de microporos (m ² /g)	274	314	209
	Volumen de microporos (cm ³ /g)	0.16	0.16	0.12
	Volumen de mesoporos (cm ³ /g)	0.12	0.19	0.35
Catalizador	Superficie BET (m ² /g)	182	221	231
	Diámetro medio de poro (Å)	96	97	118
	Volumen de microporos (cm ³ /g)	0.039	0.053	0.042
	Volumen de mesoporos (cm ³ /g)	0.16	0.17	0.31
	Volumen de macroporos (cm ³ /g)	0.59	0.47	0.48

La medida de la acidez se realizó por combinación de termogravimetría-calorimetría (termobalanza-DSC simultánea SDT 2960 de TA Instruments acoplada a un espectrómetro de masas Thermostar de Balzers) para el seguimiento de la adsorción diferencial de NH₃ a 423 K (Aguayo et al., 1994; Gayubo et al., 1996). En la Figura 1 se muestran las curvas TPD de NH₃. (rampa de 5 K/min hasta 823 K). La acidez total de los catalizadores de zeolita HZSM-5, HY y HBeta es de 0.144, 0.160 mmol y 0.105 mmol NH₃ g⁻¹, respectivamente, habiéndose obtenido a partir del volumen total de NH₃ adsorbido sobre la superficie de cada catalizador. Se observa que los catalizadores de zeolita HZSM-5 y HBeta tienen una fracción de centros fuertemente ácidos (la desorción del NH₃ se produce a temperaturas elevadas debido a la mayor energía en la adsorción de la molécula en el centro ácido lo que da una idea de su fuerza relativa) mientras que el catalizador de zeolita HY tiene una fuerza ácida más homogénea (pico característico a 523 K).

Sistema de reacción

Se ha utilizado un micro-reactor comercial (Pyroprobe 2500 de CDS Analytical, Inc.), con una velocidad de calentamiento teórica de 20 K ms⁻¹, conectado en línea con una cámara catalítica que contiene un reactor de lecho fijo, de 82 mm de altura y 5 mm de diámetro interno. La descripción y manejo del equipo de reacción y de análisis (por cromatografía de gases en línea, en un Hewlett Packard 6890) se detalló en un trabajo anterior (Aguado et al., 2005).

Fig. 1: Curvas de desorción de NH₃ (TPD) para los tres catalizadores empleados en este trabajo.

Se llevaron a cabo 3 tipos de reacciones: pirólisis térmica, pirólisis catalítica *in situ* y pirólisis térmica seguida de un reformado catalítico en línea en el reactor de lecho fijo. En cada caso las muestras de neumático se introdujeron al reactor en el interior de un vial. Una vez el vial se introduce al reactor, se comienza a introducir gas inerte (Helio) con el fin de evacuar los volátiles formados. El tiempo y condiciones de cada reacción se definen previamente. En el momento de comienzo de la reacción la muestra se calienta hasta la temperatura de reacción en un corto espacio de tiempo gracias a la elevada velocidad de calentamiento. Una vez llegado el final de la reacción la muestra se deja de calentar y se retira del reactor. De este modo es posible realizar un estudio de la degradación de neumático a diferentes tiempos de reacción.

Los experimentos de pirólisis térmica y catalítica *in situ* se realizaron a 723 K. La pirólisis térmica se realizó con 12 mg de neumático, llevándose a cabo reacciones con diferente duración, de entre 5 y 200 s.

En la pirólisis catalítica *in situ*, se empleó una relación neumático/catalizador = 0.2, en masa, usando 3.5 mg de neumático en cada reacción. El catalizador se utilizó molido, con un diámetro de partícula < 1 mm, y mezclado homogéneamente con el neumático. El tiempo de reacción se ha variado desde 5 hasta 200 s.

La pirólisis térmica seguida de reformado catalítico de la corriente volátil se llevó a cabo con 8 mg de neumático, a 723 K en el microrreactor y a 673 K en el reactor catalítico. Se realizaron dos series de experimentos, con 0.15 y con 0.45 g de catalizador de zeolita HZSM-5 en el reactor de lecho fijo. El tiempo de reacción se varió desde 5 hasta 200 s.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los productos volátiles han sido agrupados en 4 fracciones: Gas, C₅-C₁₀ no aromática, aromáticos C₁₀- y alquitrán (C₁₁₊). El gas está compuesto por: CO, CO₂, metano, etano, eteno, propano, propeno y compuestos C₄ (isobuteno, 1,3-butadieno, butano y 2-buteno). Se detectaron H₂, SO₂, H₂S en cantidades insignificantes (menores 0.01 %). El alquitrán está formado por compuestos aromáticos y no aromáticos.

Pirólisis con catalizador *in situ*

En la Figura 2a se muestra la evolución de la conversión (pérdida fraccional de masa) a 723, 773 y 873 K. Los puntos son resultados experimentales y las líneas corresponden al ajuste a ecuaciones

empíricas. A 723 K no se consigue pirolizar completamente la muestra, lo que es acorde con otros resultados de la literatura (Laresgoiti et al., 2000; Murillo et al, 2006).

En la Figura 2b se muestra la evolución con el tiempo de la conversión para los tres catalizadores a 723 K. Se observa que en todos los casos la degradación es rápida (≈ 60 s) y completa, ya que se alcanza una conversión de 0.67, que corresponde con la fracción másica pirolizable. Comparando estos resultados con los de la Figura 2a se concluye que la presencia del catalizador permite disminuir la temperatura necesaria para la pirólisis al menos 50 K, lo que es relevante desde el punto de vista del consumo energético. La menor actividad del catalizador de zeolita HBeta puede justificarse por su menor acidez total. En la Tabla 2 se muestran los rendimientos de los productos individuales para los tres catalizadores a 723 K.

Los rendimientos de gas, líquido (no aromáticos C_5 - C_{10} y aromáticos C_{10-}) y alquitrán obtenidos con el catalizador de zeolita HZSM-5 y de zeolita HBeta son similares, aunque la distribución de los compuestos es diferente (Tabla 2). Con el catalizador de zeolita HY, los rendimientos de gas son inferiores, y el de aromáticos C_{10-} es mayor. Estas diferencias de los rendimientos son consecuencia de las diferentes estructuras porosa y ácida de los tres catalizadores. Atendiendo a los valores de estas propiedades, la presencia de centros fuertemente ácidos en los catalizadores de zeolitas HZSM-5 y HBeta (Figura 1) puede ser la causa determinante de la mayor transformación de la fracción líquida con formación de gases.

Fig. 2: Evolución de la conversión con el tiempo: (a) en la pirólisis térmica realizada a 723, 773 y 873K, (b) en la pirólisis catalítica a 723 K con los tres catalizadores *in situ*.

Parece relevante el papel de la selectividad de forma de la estructura cristalina de las zeolitas en su capacidad de formación de los componentes del alquitrán. Las limitaciones para la difusión de las moléculas de alquitrán son menores en los microporos de la zeolita HY, de mayor tamaño (7.8 Å) que en las otras zeolitas (5.6 Å en la HZSM-5 y 6.5 Å en la HBeta), lo que dada la elevada relación catalizador/neumático, justificaría la condensación y alquilación de aromáticos, con aumento del rendimiento de aromáticos C_{10-} , así como el mayor rendimiento a alquitrán, que está formado fundamentalmente por estructuras mono y poliaromáticas.

Además, a la temperatura de reacción, 723 K, está desfavorecido el craqueo respecto a la condensación con generación de moléculas poliaromáticas, que potencialmente estará más favorecida en la zeolita HY al tener menos limitaciones estéricas que en las otras zeolitas. El craqueo catalítico es eficaz para las moléculas que constituyen el alquitrán por encima de 773 K.

La mayor capacidad de transferencia de hidrógeno de la zeolita HY (Meusinger y Corma, 1996) se pone de manifiesto en la formación de butano y en la presencia de parafinas en la fracción líquida. El

catalizador de zeolita HZSM-5 tiene una capacidad característica para el craqueo monomolecular (Arandes et al., 2000) que se pone de manifiesto en el craqueo de olefinas C₄. Igualmente se pone de manifiesto la capacidad para condensación Diels-Alder de estas olefinas, con generación de BTX pero no de aromáticos superiores, cuya condensación se ve limitada por la severa selectividad de forma.

Tabla 2: Rendimientos (% en masa) con los tres catalizadores *in situ*, a 723 K.

Compuesto	HZSM-5	HY	H-Beta
Gases	16.7	12.08	19.16
CO	0.13	0.1	0.13
C ₁	0	0.07	0
C ₂	2.77	0.66	0.39
C ₃	5.27	2.98	4.02
C ₄	8.53	8.27	14.62
No aromáticos C₅-C₁₀	15.75	8.24	17.33
C ₅	4.86	3.42	7.36
C ₆	4.8	1.82	5.05
C ₇	4.26	1.21	3.49
C ₈	1.7	0.76	1.37
C ₉	0.01	0.05	0.05
C ₁₀	0.12	0.98	0.01
Aromáticos C₁₀-	19.55	28.46	12.43
C ₆	1.61	4.15	2.12
C ₇	2.94	6.15	2.49
C ₈	5.87	8.51	3.56
C ₉	4.62	4.16	1.89
C ₁₀	4.51	5.5	2.37
Alquitrán (C₁₁₊)	8.78	14.42	12.39
Desconocidos	6.13	3.80	5.63
Total	66.9	67.0	66.9

El catalizador con zeolita HBeta tiene un comportamiento similar al de la zeolita HZSM-5 en cuanto a la distribución de fracciones, controlada por el tamaño de los microporos, aunque la capacidad de transferencia de hidrógeno le ofrece una apreciable actividad en las etapas de craqueo bimolecular, en detrimento de las de craqueo monomolecular, lo que explica los valores obtenidos en las fracciones gas y no aromáticos C₅-C₁₀.

Pirólisis térmica + reformado catalítico

En la Tabla 3 se muestran los rendimientos obtenidos con dos masas de catalizador de zeolita HZSM-5, 0.15 y 0.45 g.

Para las dos cantidades de catalizador el rendimiento es el 47.7%, y está limitado por la temperatura de pirólisis, que al ser inferior a 773 K no permite la degradación completa del material básico de neumáticos, como ya se ha discutido anteriormente.

Para 0.15 g de catalizador, el rendimiento de gas es del 19.70%, siendo los lumps más importantes los C₂-C₄. Los lumps C₂ y C₃ son mayoritariamente las correspondientes olefinas (eteno y propeno), ratificando que el catalizador de zeolita HZSM-5 favorece las reacciones que conducen a estas olefinas ligeras. El rendimiento de los no aromáticos C₅-C₁₀ es muy bajo (1.60%), mientras que el de los aromáticos C₁₀- asciende hasta 15.73%, lo que hace que la mayoría de los compuestos C₅-C₁₀

sean aromáticos (BTX y derivados del benceno e indeno). Los compuestos aromáticos de un anillo, benceno, tolueno y xilenos, se obtienen en elevados rendimientos, 2.41, 5.05 y 4.13% respectivamente. El rendimiento de alquitrán es del 7.12%.

Tabla 3: Rendimientos (% en masa) obtenidos en la pirólisis térmica (723 K) + reformado catalítico (623 K) con dos masas de catalizador.

Compuesto	Rendimiento (% masa)	
	0.15 g	0.45 g
Gases	19.7	21.07
CO	0.07	0.12
C ₁	0.04	0.04
C ₂	6.05	6.57
C ₃	9.41	11.56
C ₄	4.13	2.79
No Aromáticos C₅-C₁₀	1.6	0.94
C ₅	0.93	0.51
C ₆	0.34	0.2
C ₇	0.04	0
C ₈	0.03	0.2
C ₁₀	0.26	0.21
Aromáticos C₁₀-	15.73	13.83
C ₆	2.41	2.62
C ₇	5.05	4.94
C ₈	5.01	3.28
C ₉	1.02	0.96
C ₁₀	2.24	2.03
Alquitrán C₁₁⁺	7.12	10.71
Desconocidos	3.56	1.13
Total	47.7	47.7

Al aumentar la masa de catalizador a 0.45 g, el rendimiento de gas aumenta ligeramente hasta el 21.07%, y también aumenta el rendimiento de alquitrán (10.71%), de manera que disminuye el de las dos fracciones líquidas (no aromáticos C₅-C₁₀ y aromáticos C₁₀-), con rendimientos de 0.94 y 13.83%. En consecuencia, el aumento del tiempo de residencia conlleva el craqueo molecular para dar gases, así como la condensación de ciertos componentes para formar alquitrán.

En la fracción gas, al aumentar el tiempo de residencia disminuye el rendimiento de 1,3-butadieno, producto primario de la pirólisis, que sufre reacciones de condensación.

En la fracción aromática C₁₀- el C₁₀ contiene principalmente derivados del benceno (1-metil-3-propilbenceno, 1,2,4,5-tetrametilbenceno, 2-etenil-1,4-dimetilbenceno). Los rendimientos de benceno, tolueno y xilenos, son 2.62, 4.94 y 3.18% respectivamente, sin diferencias notables con los obtenidos con menos catalizador. El rendimiento de la fracción alquitrán es del 10.71%, y la mayoría de los compuestos identificados son aromáticos, como dimetilnaftalenos, trimetilnaftalenos, etc.

Comparando los resultados (Tabla 3) con los obtenidos en la pirólisis térmica, hay una gran diferencia en los resultados de las fracciones gas y no aromáticos C₅-C₁₀. En el caso de la pirólisis térmica el rendimiento de los gases ronda el 2% a 723 K, mientras que con el reformado catalítico se alcanza casi el 20%. En el gas, con el reformado aumentan notablemente los rendimientos de los lumps C₂ y C₃. En la fracción no aromática C₅-C₁₀ se ven reducidos los rendimientos de los todos los

lumps, siendo especialmente llamativa la reducción en los rendimientos de C_5 y C_{10} , cuyos componentes mayoritarios son el isopreno y el d-limoneno respectivamente en la pirólisis térmica, y que sin embargo con el reformado son transformados en compuestos fundamentalmente aromáticos.

Comparando los resultados de las dos estrategias de utilización del catalizador (Tablas 2 y 3), se observa que el rendimiento de la fracción de gas es superior en la pirólisis seguida de reformado. El rendimiento del lump C_2 obtenido en la pirólisis térmica + etapa catalítica es el doble al obtenido en la pirólisis catalítica *in situ* (6.57% frente a 2.77%). También es mayor el rendimiento del lump C_3 . Sin embargo, el rendimiento del lump C_4 es muy superior (más del doble) en la pirólisis catalítica *in situ*, siendo especialmente afectado el rendimiento del isobuteno, que disminuye desde el 3.02% hasta el 0.48% en la estrategia de reformado.

El rendimiento de la fracción no aromática C_5 - C_{10} en la pirólisis catalítica *in situ* es muy superior al obtenido con el reformado (15.75% frente al 1.60% para 0.15 g de catalizador y 0.94% para 0.45 g). Aunque los rendimientos de isopreno y d-limoneno varían muy ligeramente con el reformado, hay que considerar que ya son muy bajos con la utilización de catalizador *in situ*. El rendimiento del benceno y el tolueno es ligeramente superior con el reformado, mientras que el rendimiento de los xilenos es muy similar.

El rendimiento de alquitrán disminuye ligeramente con el reformado desde el 8.78% hasta el 7.12% para 0.15 g de catalizador, y aumenta ligeramente hasta 10.71% para 0.45 g de catalizador. Debe considerarse en esta comparación que en la pirólisis con reformado posterior, la etapa limitante es la pirólisis térmica, que al realizarse a 723 K tiene un rendimiento del 47.7%, inferior al 66.9% de la pirólisis catalítica *in situ* a la misma temperatura.

CONCLUSIONES

La utilización de un catalizador ácido *in situ* permite realizar la pirólisis de neumáticos a 723 K y por tanto a 50 K menos que la pirólisis térmica, alcanzándose la conversión completa en 60 s. La utilización de catalizador produce un importante aumento del rendimiento de gases (16.70% con el catalizador de zeolita HZSM-5 a 723 K) respecto a la pirólisis térmica (7.26% a 773 K), a costa de un descenso del rendimiento de no aromáticos C_{10} -, desde 35.06% en la pirólisis térmica a 773 K hasta 15.75% a 723 K con el catalizador de zeolita HZSM-5.

Los resultados ponen de manifiesto el notable efecto de la selectividad de forma específica de cada zeolita. En consecuencia, la zeolita HY permite la formación de estructuras más pesadas del alquitrán, así como de aromáticos C_{10} -, lo que es favorecido por la capacidad de transferencia de hidrógeno. La zeolita HZSM-5 es más eficaz para la formación de gases, aunque también contribuye a modificar la composición de la fracción C_{10} - no aromática, que está constituida por compuestos de menor peso molecular que en la pirólisis térmica y en la catalítica con zeolita HY.

El reformado de los productos volátiles de la pirólisis con un catalizador de zeolita HZSM-5 es eficaz para aumentar (desde el 2% hasta el 20%, aproximadamente) el rendimiento de gases, con un elevado rendimiento de eteno y propeno. Estos gases son productos del craqueo de la fracción C_5 - C_{10} no aromática. Los rendimientos de la fracción BTX son también muy elevados (en torno al 11.5%) mientras que la formación de alquitrán solo aumenta ligeramente respecto a la pirólisis térmica.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha realizado con la financiación del Ministerio de Educación y Ciencia (Proyecto: CTQ2007-61167) y de la Universidad del País Vasco (GIU06/21).

REFERENCIAS

Aguado, R. y otros cuatro autores, *Kinetics of scrap tyre pyrolysis under fast heating conditions*, J. Anal. Appl. Pyrolysis: 73, 290-298 (2005).

Aguayo, A.T. y otros cinco autores; *Isotherms of chemicals adsorption of bases on solid catalysts for acidity measurements*, J. Chem. Tech. Biotechnol.: 60 141-146 (1994)

Arabiourrutia, M. y otros cinco autores; *Product distribution obtained in the pyrolysis of tyres in a conical spouted bed reactor*, Chem. Eng. Sci.: 62, 5271-5275 (2007).

Arandes, J.M. y otros cuatro autores; *Effect of HZSM-5 zeolite addition to a fluid catalytic cracking catalyst. Study in a laboratory reactor operating under industrial conditions*, Ind. Eng. Chem. Res.: 39(6), 1917-1924 (2000).

Benallal, B. y otros cuatro autores; *Characterization of pyrolytic light naphta from vacuum pyrolysis of used tyres. Comparison with petroleum naphta*, Fuel: 74(11) 1589-1594 (1995).

Benito, P.L., A.T. Aguayo, A.G. Gayubo y J. Bilbao; *Deposition and characteristics of coke over a HZSM-5 zeolite based catalyst in the MTG process*, Ind. Eng. Chem. Res.: 35 (11), 3991-3998 (1996).

Cao, W.; *Study on properties of recycled tire rubber modified asphalt mixtures using dry process*, Const. Building Mater.: 21(5), 1011-1015 (2007).

Chaala, A., C. Roy y A. Ait Kadi; *Rheological properties of bitumen modified with pyrolytic carbon black*, Fuel: 75(13), 1575-1583 (1996).

Gayubo, y otros cuatro autores; *Relationship between surface acidity and activity of catalysts in the transformation of methanol to into hydrocarbons*, J. Chem. Tech. Biotechnol.: 65(2), 186- 192 (1996)

Laresgoiti, M.F., y otros cinco autores; *Chromatographic analysis of the gases obtained in tyre pyrolysis*, J. Anal. Appl. Catal.: 55, 43-54 (2000).

Larsen, M.B., y otros seis autores; *Devolatilization characteristics of larges particles of tyre rubber under combustion conditions*, Fuel: 85(10-11), 1335-1345 (2006).

Meusinger, J. y A. Corma; *Influence of zeolite composition and structure on hydrogen transfer reactions from hydrocarbons and from hydrogen*, J. Catal.: 159(2), 353-360 (1996).

Murillo, R., y otros cinco autores; *The application of thermal processes to valorise waste tyre*, Fuel Process. Technol.: 87(2), 143-147 (2006).

San Miguel, G., G.D. Fowler, y C.J. Sollars; *The leaching of inorganic species from activated carbons produced from waste tyre rubber*, Water Research: 36(8), 1939-1946 (2002).

San Miguel, G., J. Aguado, D.P. Serrano y J.M. Escola; *Thermal and catalytic conversion of used tyre rubber and its polymeric constituents using Py-GC/MS*, Appl. Catal. B: Environ.: 64, 209-219 (2006).

Segre, N. e I. Joeques; *Use of tire rubber particles as addition to cement paste*, Cement Concrete Res.: 30(9), 1421-1425 (2000).

Shen, B., y otros cuatro autores; *Pyrolysis of waste tyres with zeolite USY and ZSM-5 catalysts*, Appl. Catal. B: Environ.: 73(1-2), 150-157 (2007).

Williams, P.T. y A.J. Brindle; *Catalytic pyrolysis of tyres: influence of catalyst temperature*, Fuel: 81, 2425-2434 (2002).

Yousefi, A.A., A. Ait-Kadi y C. Roy; *Effect of used tire derived pyrolytic oil residue on the properties of polymer-modified asphalts*, Fuel: 79(8), 975-986 (2000).