

UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS ESPE-L

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA

ESTUDIO DEL EFECTO CATALIZADOR DE LOS ÓXIDOS DE HIERRO Y TITANIO EN LA PIRÓLISIS TÉRMICA DE RESIDUOS PLÁSTICOS DE POLIPROPILENO

AUTOR: CHANATASIG CHICAIZA, KAREN STEFANY

DIRECTOR: Dr. Rer. Nat., PhD. RODRÍGUEZ MAECKER, ROMÁN NICOLAY



CONTENIDO

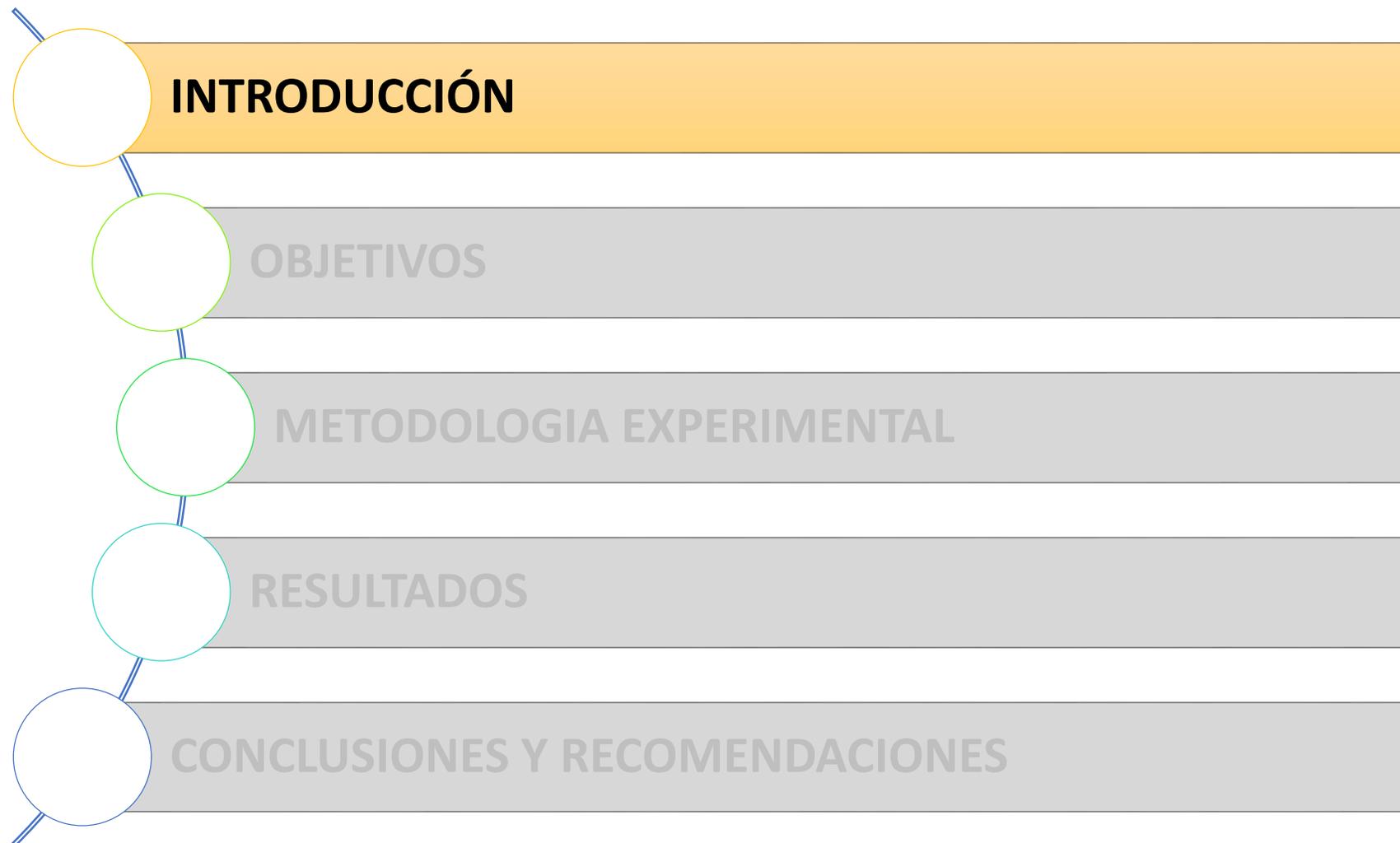
INTRODUCCIÓN

OBJETIVOS

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

ANÁLISIS DE RESULTADOS

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES



Plásticos
Polipropileno



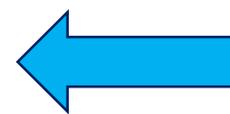
Residuos



Reciclaje



Primario
Secundario
Terciario



Pirólisis

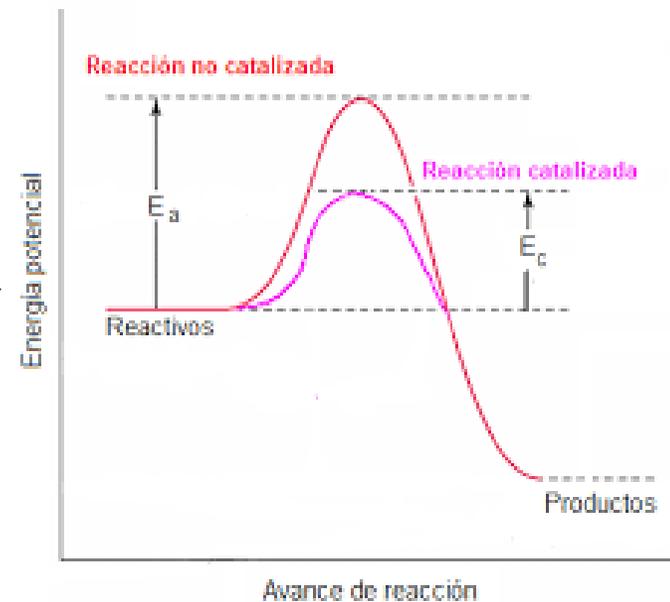


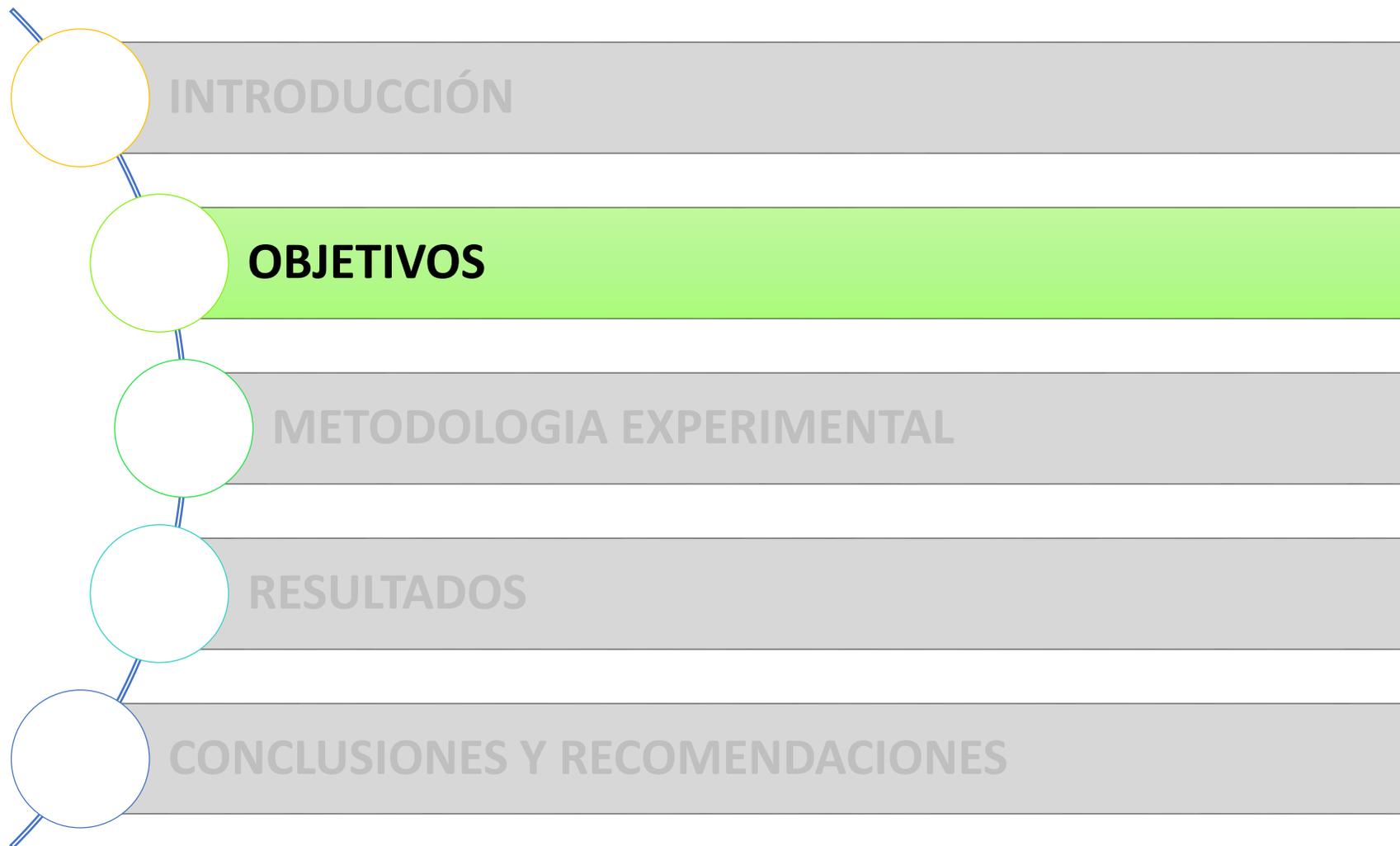


Óxido de hierro



Dióxido de titanio





Objetivo general

- Estudiar el efecto catalítico de los óxidos de hierro y titanio en la pirólisis de residuos plásticos de polipropileno.

Objetivos específicos

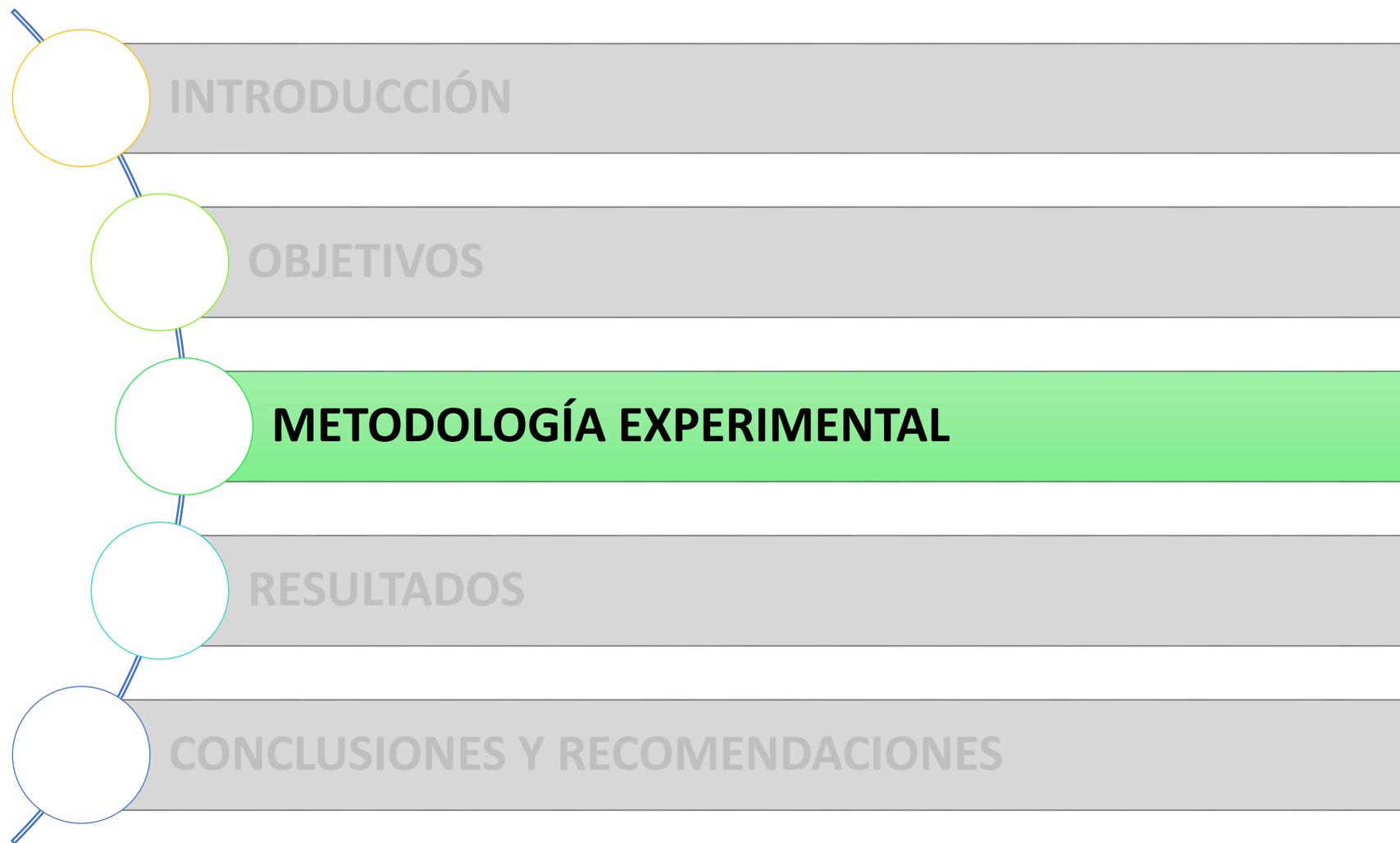
- Evaluar el efecto catalítico de los óxidos metálicos a través de la máxima temperatura de degradación térmica y tiempo de reacción de investigaciones afines.
- Desarrollar un modelo cinético que describa el efecto catalítico de los óxidos metálicos en la pirólisis de polipropileno.
- Comparar el modelo cinético obtenido del polipropileno con óxidos metálicos con el de polipropileno sin óxidos metálicos de investigaciones previas.
- Ajustar y validar el modelo cinético para la pirólisis del polipropileno con óxidos metálicos, con base en otros estudios.



ESPE

UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS

INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

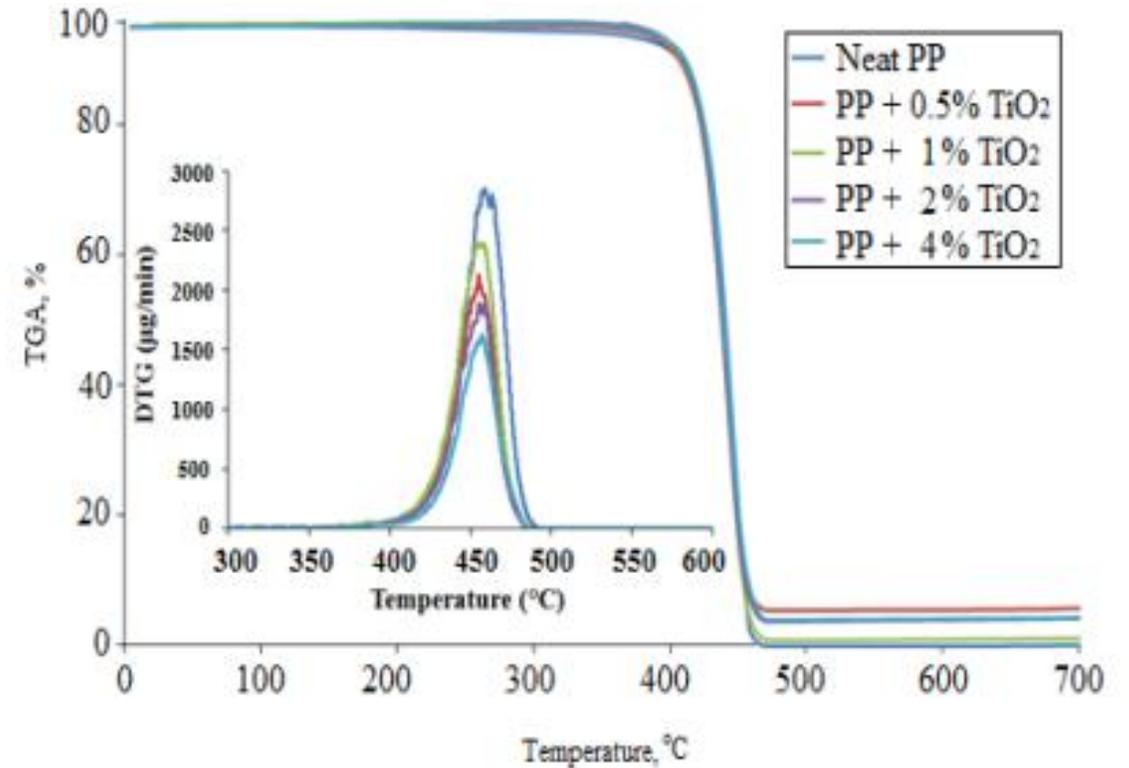


Datos de polipropileno con dióxido de titanio

NANOCOMPUESTOS DE POLIPROPILENO/NANO DIÓXIDO DE TITANIO: EFECTO DE LAS TASA DE CARGA DE NANO DIÓXIDO DE TITANIO

Temperatura de degradación máxima: 458,9°C

Velocidad de calentamiento: No muestra



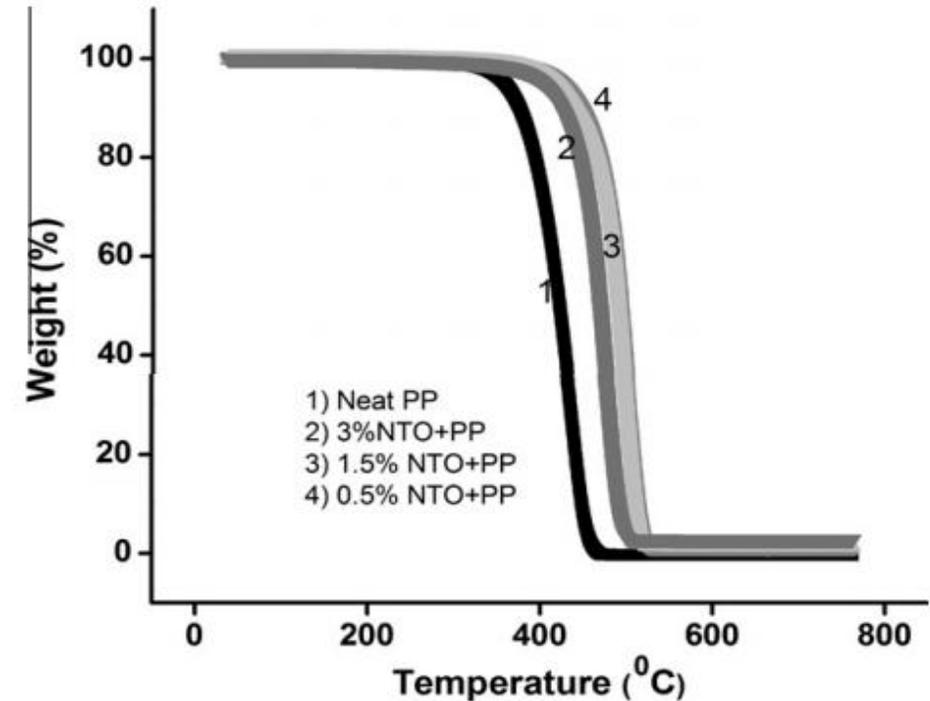
Datos de polipropileno con dióxido de titanio

PROPIEDADES TÉRMICAS Y MECÁNICAS DE LAS FIBRAS NANOCMPUESTAS DE POLIPROPILENO/ DIÓXIDO DE TITANIO

Temperatura de degradación máxima para 0,5% TiO_2 : 470,58°C.

Temperatura de degradación máxima para 3% TiO_2 : 469,53°C.

Velocidad de calentamiento: 20 °C/min

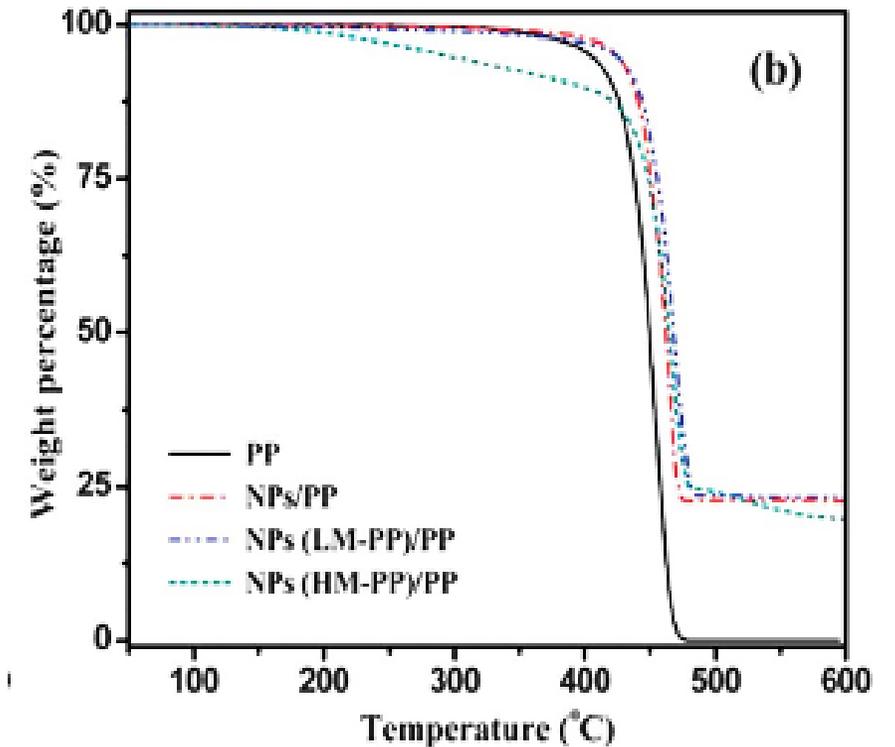


Datos de polipropileno con óxido de hierro

PROPIEDADES DE NANOCOMPUESTOS DE POLIPROPILENO-HIERRO MANIPULADOS CON POLIPROPILENO DE ANHÍDRIDO MALEICO

Temperatura de degradación máxima:
466,66 °C

Velocidad de calentamiento: 10 °C/min



Modelo cinético



COMPORTAMIENTOS DE DEGRADACIÓN TÉRMICA DEL POLIETILENO Y POLIPROPILENO. PARTE I: CINÉTICA Y MECANISMOS DE PIROLISIS.

- Autores: Aboulkas, El harfi & El Bouadili. 2010
- Modelos: Friedman, Kissinger-Akahira-Sunose y Flynn-Wall-Ozawa
- Conclusión: las energías de activación obtenidas por el método de Friedman son más fiables que las obtenidas por los otros métodos

COMPORTAMIENTOS DE DEGRADACIÓN TÉRMICA DE UN NUEVO NANOCOMPUESTO BASADO EN POLIPROPILENO E HIDRÓXIDO DOBLE EN CAPAS DE CO / AL

- Autores: Wang, Das, Leuteritz, Boldt, Häußler, Wagenknecht, Heinrich. 2011
- Modelos: Friedman y Flynn-Wall-Ozawa
- Conclusión: ambos métodos describen el comportamiento de la cinética de degradación térmica del nanocompuesto

CINÉTICA DE DEGRADACIÓN TERMO-OXIDATIVA DEL POLIPROPILENO (PP). LA DETERMINACIÓN DEL MECANISMO MEDIANTE ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TG / DTG)

- Autores: Esteves, Moreira, Ramos & Calixto. 2017
- Modelos: Coats-Redfern y Friedman
- Conclusión: el modelo cinético de Friedman mostró mayor confiabilidad en el ajuste de datos experimentales

EFFECTO DEL ACEITE DE SEMILLA DE UVA SOBRE POLIPROPILENO RECICLADO (PP). PARTE I: CINÉTICA DE DEGRADACIÓN

- Autores: Moreira, Ramos & Esteves. 2018
- Modelos: Friedman
- Conclusión: los valores de energía de activación obtenidos de la muestra PPre/OSU son equivalentes a los de PPre, por lo tanto, es modelo que describe la cinética de degradación

USO DE ADITIVOS SOSTENIBLES EN LA ESTABILIZACIÓN TÉRMICA DEL POLIPROPILENO EN SU PROCESO DE SÍNTESIS

- Autores: Hernández, J. 2018
- Modelos: Friedman, Horowitz, Coats y Van Krevelen
- Conclusión: el método de Friedman no requiere de aproximaciones en la ecuación de la cinética y permite obtener parámetros cinéticos más precisos

Modelo cinético



EVALUACIÓN DE MODELOS DE DEGRADACIÓN DE POLÍMEROS BASADOS EN LA LIGNINA

- Autores: Fiaco. 2014
- Modelos: Friedman, Horowitz y Metzger, Coats y Redfern, Van Krevelen
- Conclusión: el modelo de Friedman obtuvo valores muy similares de energía de activación

RELACIÓN ENTRE ESTRUCTURA Y REACTIVIDAD EN LA PIRÓLISIS DE PLÁSTICOS: UNA COMPARACIÓN CON POLÍMEROS NATURALES

- Autores: Larraín. 2017
- Modelos: Friedman
- Conclusión: el método aplicado permitió determinar la energía de activación global profundizando en la comprensión del proceso de pirólisis.

ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN TÉRMICA DE POLI (ALCOHOL VINÍLICO) MEDIANTE TERMOGRAVIMETRÍA Y TERMOGRAVIMETRÍA DIFERENCIAL

- Autores: Barrera, Rodríguez, Perilla & Algecira. 2007
- Modelos: Freeman-Carroll y Friedman
- Conclusión: ambos métodos demostraron una coincidencia cualitativa entre los órdenes de reacción y las energías de activación evaluando los datos experimentales.

UNA COMPARACIÓN DE ENFOQUES ISOCONVERSIONALES Y DE AJUSTE DE MODELOS PARA LA ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS Y PREDICCIONES DE APLICACIÓN

- Autores: Burnham & Dinh. 2007
- Modelos: Friedman y otros modelos de ajuste.
- Conclusión: el método de Friedman es el que más se acerca a los modelos de verdad, y parece ser una técnica confiable en todos los casos

CINÉTICA DE CRISTALIZACIÓN NO ISOTÉRMICA DEL POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (HDPE).

- Autores: Da Costa, De Andrade, Ramos & Lessa 2014
- Modelos: Kissenger y Friedman
- Conclusión: los dos métodos demostraron que los procesos de cristalización son similares a las muestras.

Ajuste del modelo

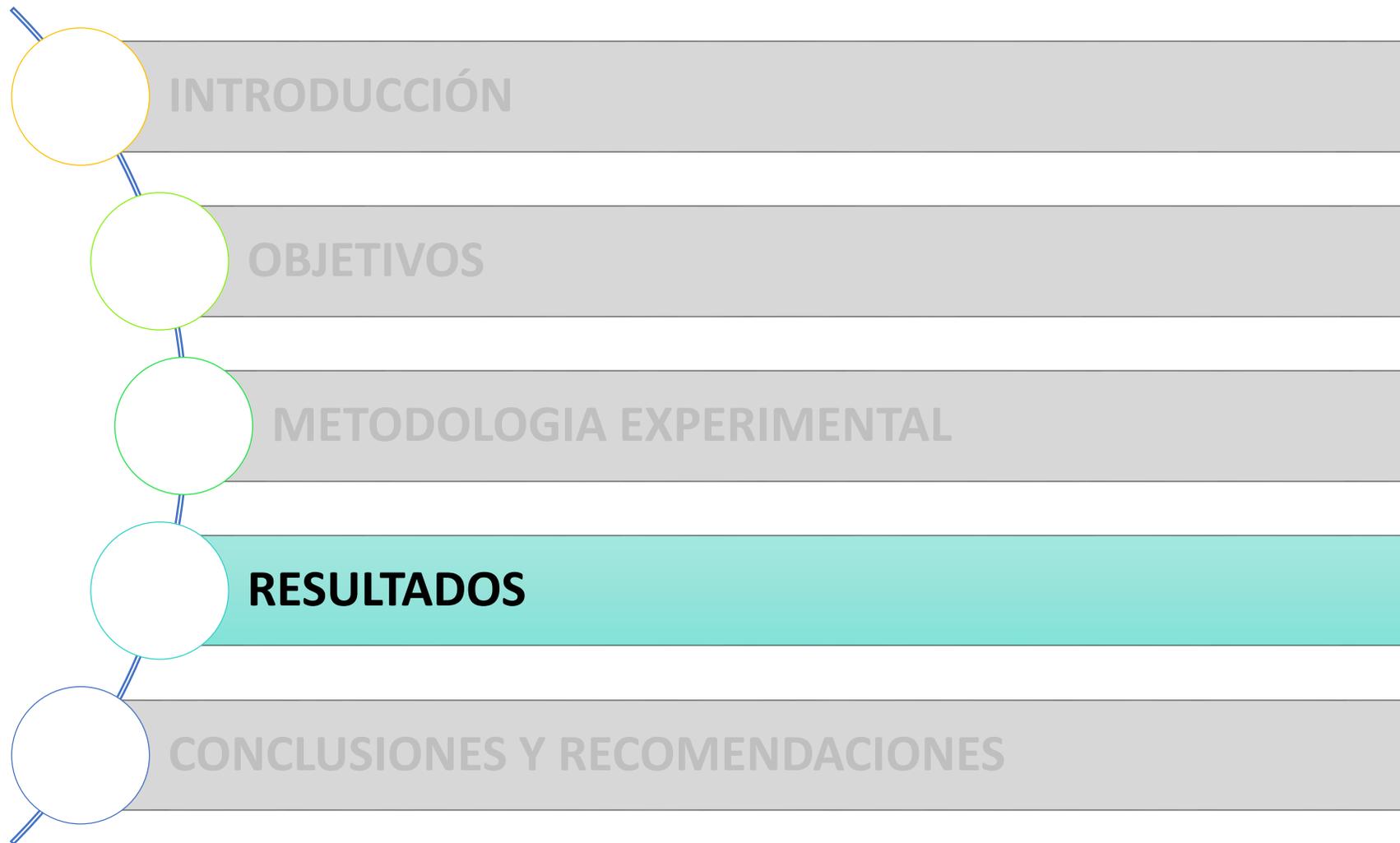
$$\sigma^2 = \frac{s^2}{N} = \frac{\sum_{i=1}^N (\text{datos}_{i \text{ expe}} - \text{datos}_{i \text{ calc}})^2}{N}$$

Donde:

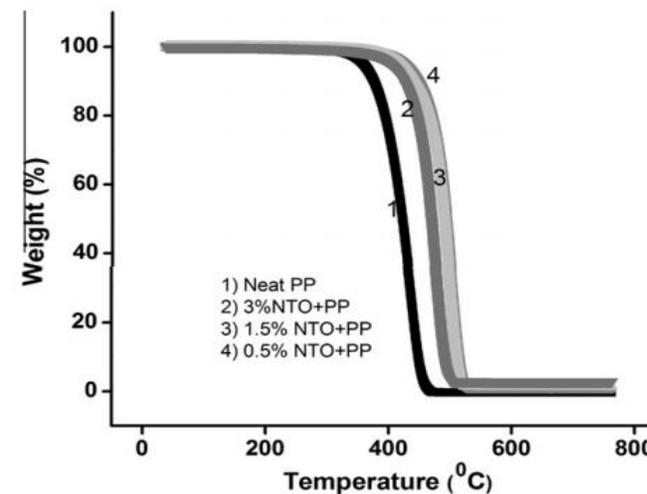
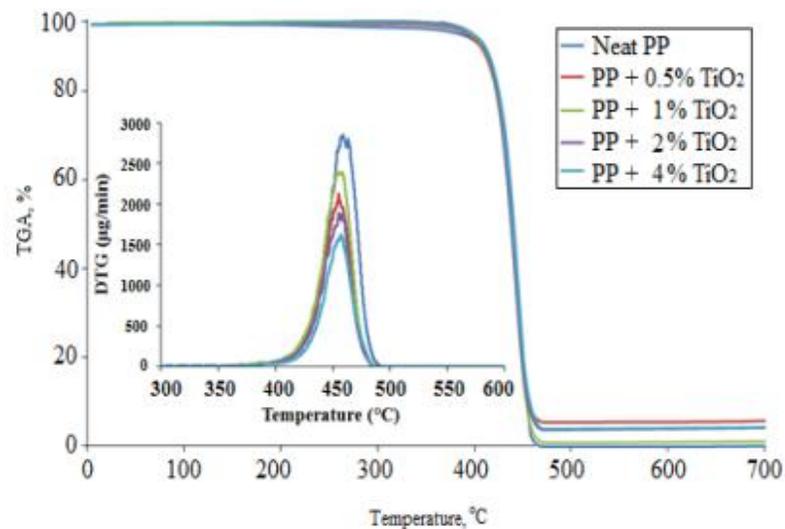
$$s^2 = \sum (\text{datos}_{i \text{ expe}} - \text{datos}_{i \text{ calc}})^2$$

i = datos a tiempo del experimento

N = número de pruebas



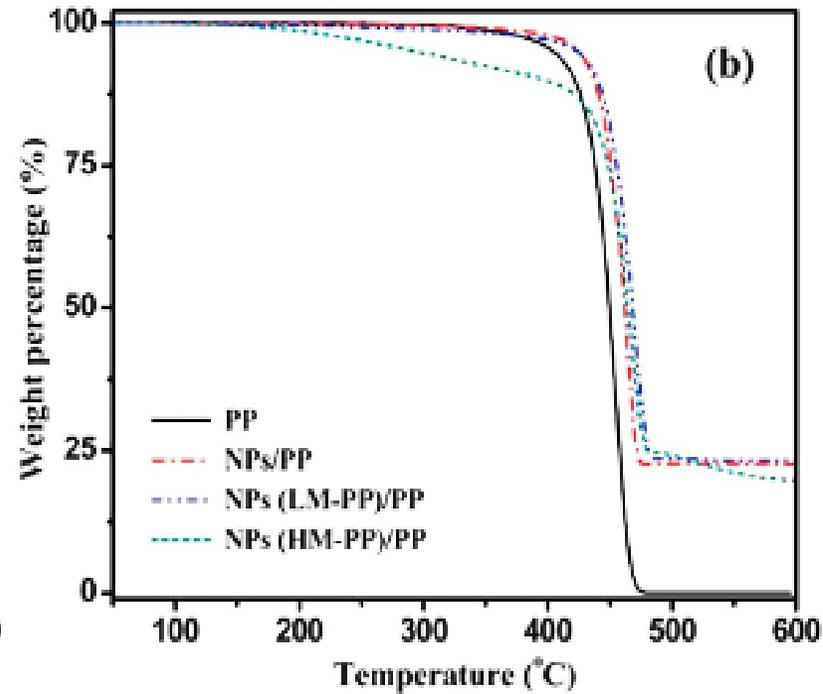
Efecto del TiO_2 en la degradación de polipropileno



Composites	T _{10%} , °C	T _{50%} , °C	DTG _{max} , °C	Mass loss, %
PP	432.1	454.8	458.7	99.96
PP/0.5 % TiO ₂	433.2	455.5	458.9	99.95
PP/1 % TiO ₂	433.5	455.7	459.2	99.94
PP/2 % TiO ₂	435.4	456.3	459.4	99.86
PP/4 % TiO ₂	436.5	457.3	461.1	99.56

Sample name	Onset temperature (°C)	Endset temperature (°C)	Residue (%)	Temperature at which maximum degradation (°C)	Rate (%)
Neat PP	324.9	473.66	0.3883	433.56	30.13
PP + 0.5% NTO	377.84	499.17	0.6835	470.58	37.64
PP + 1.5% NTO	373.72	499.86	1.329	469.75	40.49
PP + 3% NTO	372.18	498.94	2.807	469.53	42.26

Efecto del Fe_2O_3 en la degradación de polipropileno



Modelado cinético basado en Friedman para la pirólisis de polipropileno con óxidos metálicos

$$\frac{dX}{dt} = k(T)f(X)^n$$

Orden de reacción: $f(X)^n = (1 - X)$

Ecuación de Arrhenius: $k(T) = Ae^{-E/RT}$

Proceso estacionario: $dT = \beta dt$

Conversión: $X = \frac{W_0 - W_t}{W_0 - W_f}$ $W_0 = W_{PP_{inicial}} + W_{oxido_{inicial}}$ $W_f = W_{PP_{final}} + W_{oxido_{final}}$

Modelado cinético basado en Friedman para la pirólisis de polipropileno con óxidos metálicos

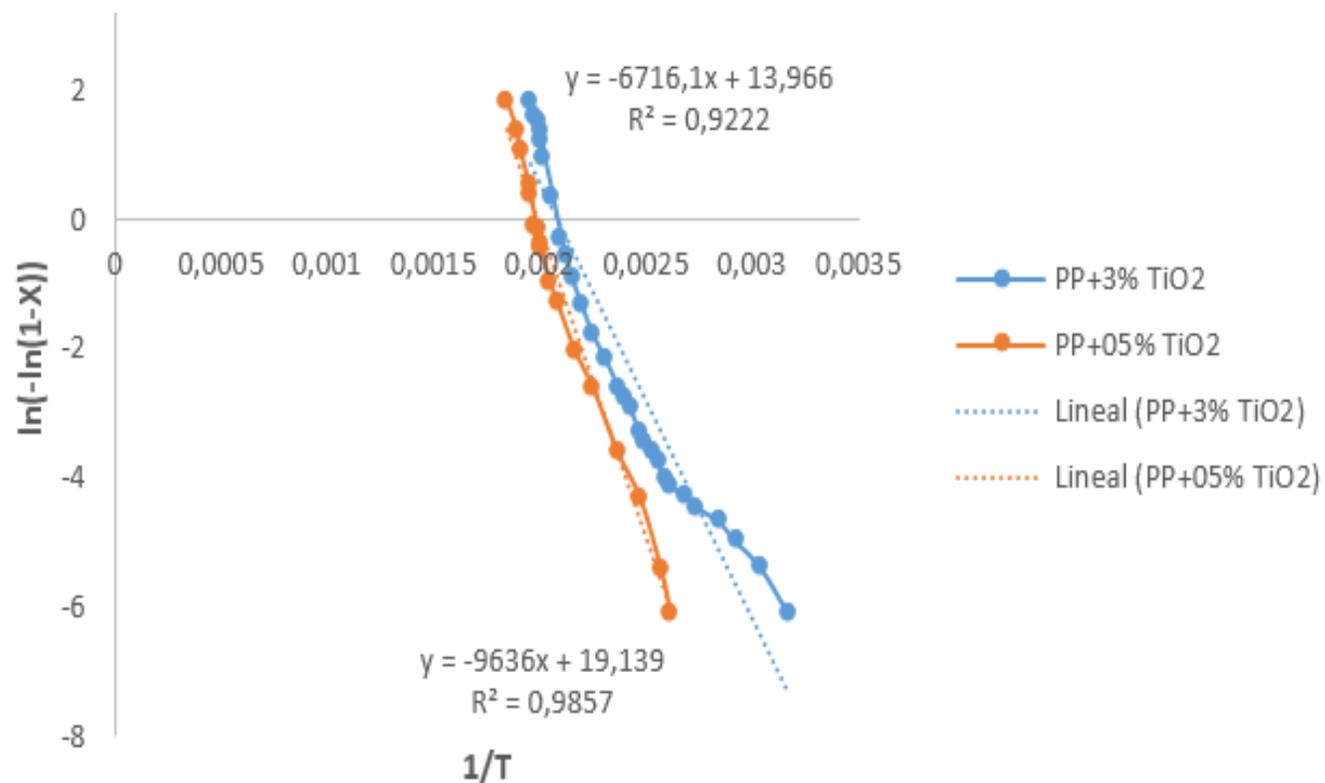
$$\frac{dX}{(1-X)} = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E}{RT}} dT$$

Para solucionar esta ecuación (Melgar, Borge, & Pérez, 2008) utiliza el modelo integral de primer orden, considerando que $\frac{E}{RT} \gg 1$:

$$-\ln[1-X] = \frac{A}{\beta} \left(\frac{RT^2}{E} \right) e^{-\frac{E}{RT}}$$

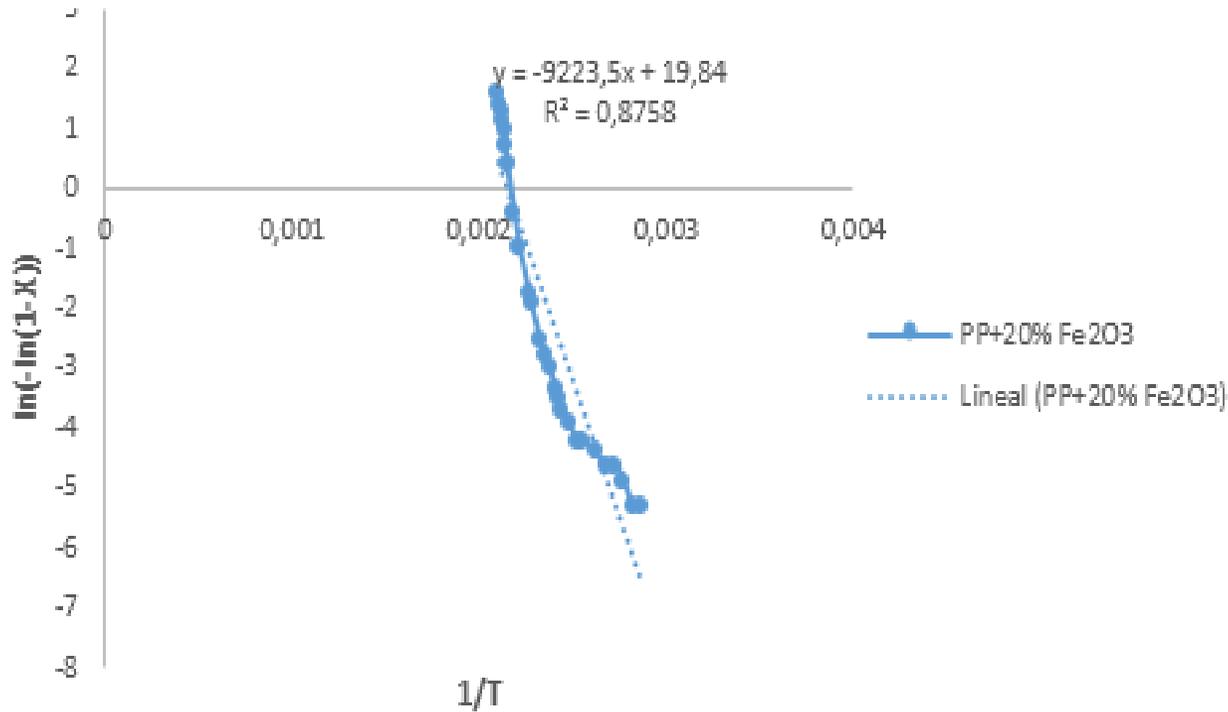
$$\ln[-\ln(1-X)] = \ln \left(\frac{A RT^2}{\beta E} \right) - \frac{E}{RT}$$

Modelado cinético aplicado a la degradación de PP con TiO_2



	Temperatura (°C)	Energía de activación (kJ/mol)	Factor pre exponencial (s^{-1})
PP+ 0,5% TiO_2	470,58	80,1134	$1,746 \times 10^7$
PP+ 3% TiO_2	469,53	55,8373	$6,015 \times 10^4$

Modelado cinético aplicado a la degradación de PP con Fe_2O_3

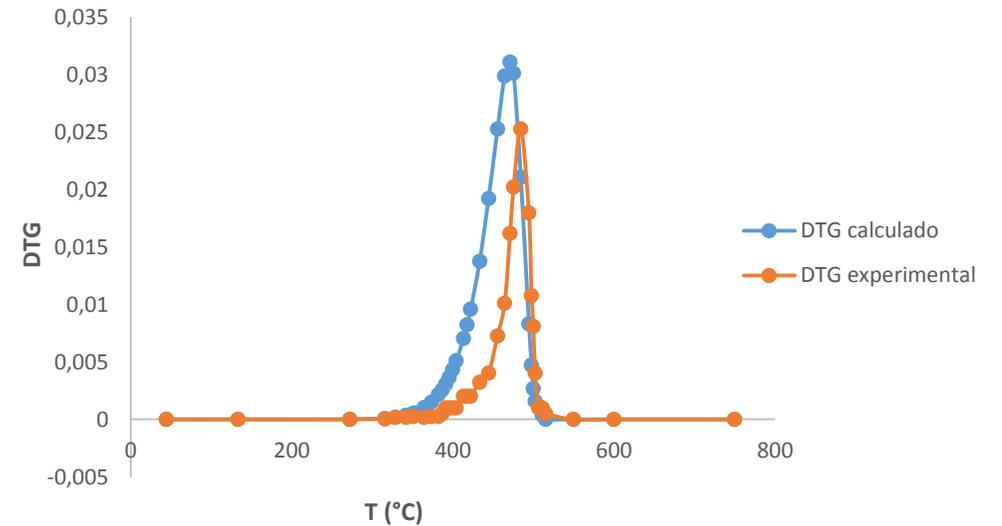
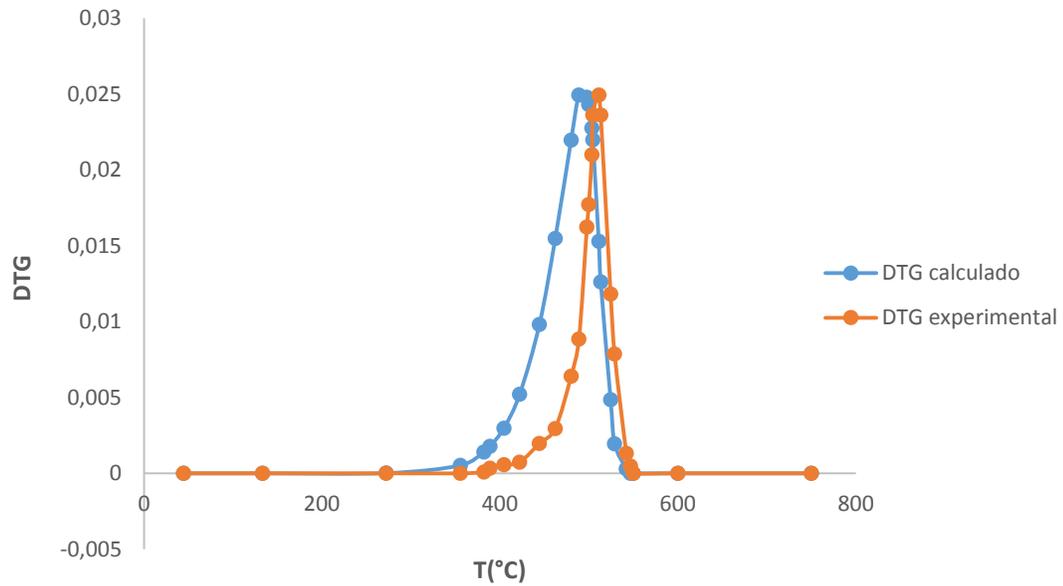


	Temperatura (°C)	Energía de activación (kJ/mol)	Factor pre exponencial (s^{-1})
PP+ 20 % Fe_2O_3	466,66	76,6844	$3,12 \times 10^7$

Ajuste del modelado cinético planteado a la degradación de PP con TiO_2

	Regresión lineal	E (kJ/mol)	A (s^{-1})	FOE
PP + 0,5% TiO_2	$\ln(-\ln(1-X)) = -9636(1/T) + 19,139$	80,1134	$1,746 \times 10^7$	
Ajuste	$\ln(-\ln(1-X)) = -15234,03(1/T) + 18,68$	126,6558	$1,749 \times 10^7$	$7,704 \times 10^{-5}$
PP + 3% TiO_2	$\ln(-\ln(1-X)) = -6716,1(1/T) + 13,966$	55,8373	$6,015 \times 10^4$	
Ajuste	$\ln(-\ln(1-X)) = -18901,02(1/T) + 24,31$	157,1431	$6,068 \times 10^9$	$2,732 \times 10^{-4}$

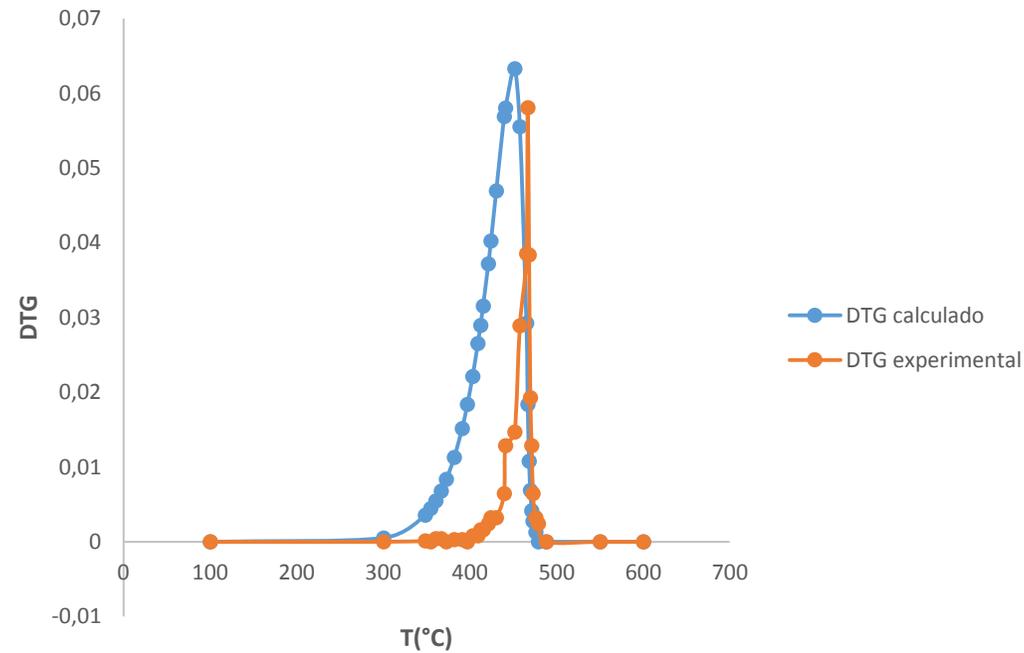
Comparación de DTG calculado y el DTG experimental para PP con TiO_2



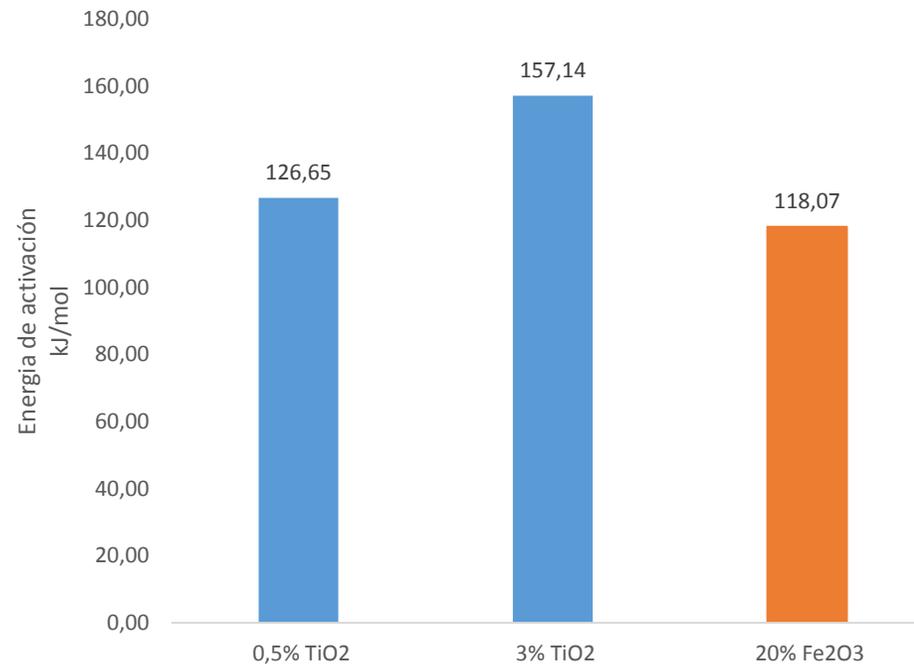
Ajuste del modelado cinético planteado a la degradación de PP con Fe_2O_3

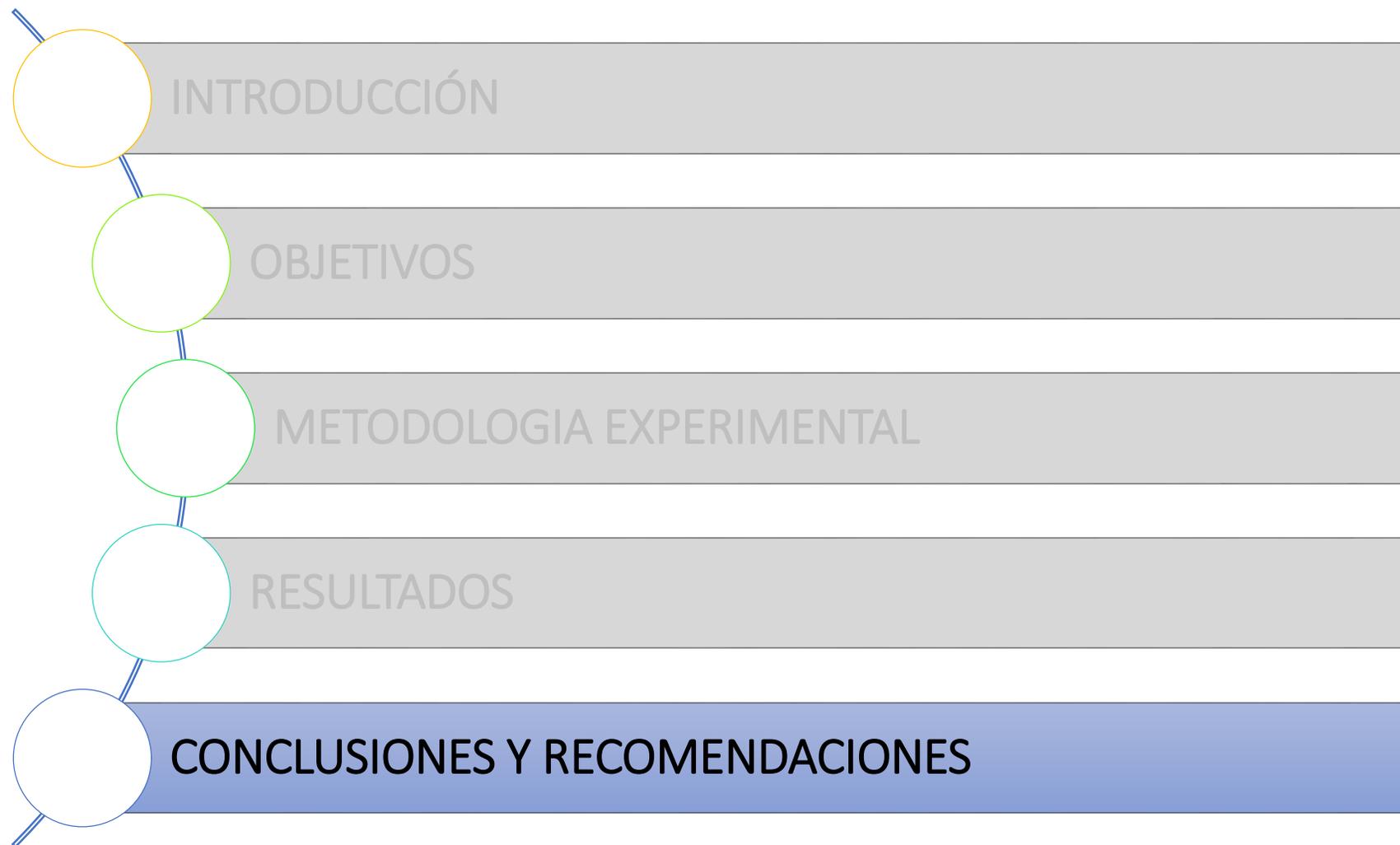
	Regresión lineal	E (kJ/mol)	A (s^{-1})	FOE
PP + 20% Fe_2O_3	$\ln(-\ln(1-X)) = -9223,5(1/T) + 19,84$	76,6844	$3,12 \times 10^7$	
Ajuste	$\ln(-\ln(1-X)) = -14201,93(1/T) + 15,21$	118,0749	$2,98 \times 10^7$	$4,12 \times 10^{-3}$

Comparación de DTG calculado y el DTG experimental para PP con Fe_2O_3



Comparación de energías de activación de los óxidos de hierro y titanio.





CONCLUSIONES

- Después de realizar las revisiones bibliográficas correspondientes a la degradación térmica de polipropileno con óxidos metálicos tanto de hierro así como de titanio, a través de sus respectivos análisis termogravimétricos (TGA), se concluye que la presencia de estos aumenta la temperatura máxima de degradación debido a las altas temperaturas de fusión de los mismos descartando su efecto positivo a causa de que incrementan la demanda energética.
- El modelo cinético iso-conversional de Friedman propuesto con una pérdida de masa del óxido metálico constante en la conversión, es válido para describir el efecto catalítico del dióxido de titanio en la pirólisis térmica del polipropileno dando una buena correlación de 0,9857 y 0,9222 respectivamente para 0,5 y 3 %TiO₂; sin embargo el modelo aplicado para la pirólisis térmica del polipropileno con óxido de hierro a resultado en una correlación modesta de 0,8758. Este modelo ha permitido profundizar en la comprensión del proceso de pirólisis de polipropileno con óxidos metálicos como catalizadores.
- Las curvas de DTG calculado con el método de Friedman para los tres casos presentaron el mismo comportamiento y tendencia de un solo pico, concluyendo que el proceso de degradación de polipropileno con dióxido de titanio y óxido de hierro se realizan en un solo paso y se comprueba la suposición de utilizar un modelo de reacción de primer orden como se mencionó en metodología.

CONCLUSIONES

- La pirólisis de polipropileno con 0,5% de TiO₂ presentó una energía de activación de 80,1134 kJ/mol a una temperatura máxima de degradación de 470,58 °C. No obstante para el 3% de TiO₂ a una temperatura de degradación máxima de 469,53 °C la energía de activación resultó 55,8373 kJ/mol; además se observó que a mayor cantidad de dióxido de titanio la energía de activación disminuye. En la pirólisis de polipropileno con 20% Fe₂O₃ la energía de activación fue 76,6844 kJ/mol a una máxima temperatura de degradación de 466,66 °C. Al comparar estas energías con los reportados por otros autores que presentan energías de activación de 75 a 100 kJ/mol para la degradación de PP con ZSM-12 como catalizador por (Pacheco, Graciliano, Silva, Souza, & Araujo, 2005) y las energías de activación 59,2; 98,2 ; 62,2 y 51,2 kJ/mol respectivamente para la degradación termogravimétrica del polipropileno en catalizadores de zeolitas BEA, ZSM-5a, ZSM-5b y MOR (Durmuş, Naci, Pozan, & Kaşgöz, 2005), se concluye que los valores obtenidos se encuentra dentro estos rangos y que no existe variación significativa.

CONCLUSIONES

- Al realizar el ajuste del modelo para polipropileno con los dos porcentajes de TiO_2 se obtuvo un FOE en el rango de 10^{-4} , mientras que para polipropileno con Fe_2O_3 el FOE está en el rango de 10^{-3} , se concluye que estos valores son aceptables porque están dentro del error cuadrático medio aceptable de 0,03 (Escobedo, Hernández, Estebané, & Martínez, 2016).
- Luego del ajuste para la pirólisis de polipropileno con 0,5 y 3 % de TiO_2 la energía de activación es 126,655 y 157 kJ/mol respectivamente, mientras que para la pirólisis de polipropileno con 20% de Fe_2O_3 la energía de activación fue 118,074 kJ/mol. Al comparar estas energías con las reportadas por otros autores que presentan energías de activación de 183,6 kJ/mol (Wu, y otros, 1993), 190 kJ/mol (Buekens, 2006), 179 a 183 kJ/mol (Aboulkas, El harfi, & El Bouadili, 2010) para degradación de polipropileno sin catalizador, confirmando que la energía de activación en todos los casos disminuye por lo tanto estos óxidos metálicos tienen influencia en la degradación del polipropileno y se comportan como catalizadores.
- Se concluye que el óxido de hierro en la pirólisis de polipropileno es más eficiente como catalizador comparado con el de dióxido de titanio porque presenta la energía de activación más baja indicando que disminuye la demanda energética y acelera la pirólisis de polipropileno. Sin embargo como los porcentajes evaluados no fueron los mismos es posible que a mayor cantidad de óxido la energía de activación disminuya.

RECOMENDACIONES

- Se recomienda evaluar los parámetros cinéticos de la pirólisis de polipropileno con óxido de hierro y titanio, ahora con otros métodos como Coats y Redfern, Van Krevelen, Flynn-Wall-Ozawa (FWO), Kissinger-Akahaira-Sunose (KAS) para percibir si alguno presenta mejores resultados.
- Para el análisis del efecto catalítico se recomienda utilizar proporciones de 0,5 a 5% en peso de los óxidos metálicos porque este es el porcentaje utilizado como pigmento en el polímero. Además, realizar los estudios con las mismas proporciones de los dos óxidos para fines comparativos.

RECOMENDACIONES

- Para una mayor capacidad predictiva se recomienda realizar el proceso experimental con diferentes proporciones de óxidos metálicos y que la tasa de registro de datos experimentales sea alta, de modo que los datos sin procesar se puedan suavizar significativamente antes de la aplicación del método de Friedman para que este sea idóneo.
- Si se realiza el proceso experimental se recomienda identificar y cuantificar los productos de la pirólisis para profundizar más sobre el comportamiento de los óxidos metálicos como catalizadores.
- Se recomienda analizar a otros pigmentos (óxidos metálicos) presentes en el polipropileno reciclado para poder realizar comparaciones del efecto como catalizadores que estos tienen.

GRACIAS