

Universidad Rey Juan Carlos

Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología



INGENIERO QUÍMICO

Curso Académico 2010/11

Trabajo de Fin de Carrera

**POLIMERIZACIÓN DE ETILENO EN PRESENCIA DE
H₂ CON EL SISTEMA FLUORENILO SOPORTADO
SOBRE SiO₂-MAO**

Autor: David López Igual

Directores: José María Escola Sáez

Emilio José Casas Fidalgo



INDICE

INDICE	I
INDICE DE TABLAS	III
INDICE DE ILUSTRACIONES	IV
SIMBOLOS Y ABREVIATURAS	VI
1. RESUMEN	1
2. INTRODUCCIÓN	1
2.1. Importancia de los polímeros	1
2.1.1. <i>Clasificación de los polímeros</i>	<i>1</i>
2.1.2. <i>Poliolefinas</i>	<i>2</i>
2.1.3. <i>Tipos de polietileno</i>	<i>4</i>
2.1.4. <i>Procesos industriales para la obtención de polietileno</i>	<i>7</i>
2.2. Reseña histórica de Polimerización vía Coordinación	11
2.3. Catalizadores metalocénicos	14
2.3.1. <i>Importancia metalocenos</i>	<i>14</i>
2.3.2. <i>Función del co-catalizador o scavenger</i>	<i>15</i>
2.3.3. <i>Mecanismo reacción</i>	<i>16</i>
2.4. Polimerización de etileno con metalocenos	18
2.4.1. <i>Metalocenos en homogéneo</i>	<i>18</i>
2.4.2. <i>Metalocenos en Heterogéneo</i>	<i>19</i>
2.4.3. <i>Fenómeno de replica</i>	<i>21</i>
2.4.4. <i>Fenómeno de fragmentación</i>	<i>22</i>
2.5. Antecedentes de la investigación con hidrógeno	23
3. OBJETIVOS	24
3.1. Objetivos generales	24
3.2. Objetivos específicos	24
4. METODOLOGIA	25
4.1. Reactivos y solventes	25



4.2.	Sistema catalítico empleado	25
4.3.	Procedimiento experimental	27
4.3.1.	<i>Acondicionamiento del reactor</i>	28
4.3.2.	<i>Polimerización</i>	28
4.3.3.	<i>Desmontaje y limpieza</i>	29
4.4.	Estudio preliminar de homopolimerización	29
4.5.	Estudio de polimerización con hidrógeno	30
4.6.	Estudio de la polimerización de etileno en presencia de hidrógeno y trazas de 1-buteno	30
4.7.	Caracterización del polietileno	30
4.7.1.	<i>GPC</i>	30
4.7.2.	<i>DSC</i>	33
4.7.3.	<i>SEM</i>	34
5.	PRESENTACIÓN DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN	36
5.1.	Resultados del estudio preliminar de la homopolimerización	36
5.2.	Resultados del estudio de la polimerización con hidrógeno	40
5.3.	Resultados del estudio de la polimerización con hidrógeno y trazas de 1-buteno	42
5.4.	Caracterización del polietileno	43
5.4.1.	<i>GPC</i>	43
5.4.2.	<i>DSC</i>	51
5.4.3.	<i>SEM</i>	57
6.	CONCLUSIONES	62
7.	BIBLIOGRAFÍA	65
8.	APÉNDICES	68
	<i>APÉNDICE I. CÁLCULO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA</i>	68
	<i>APÉNDICE II. RESULTADOS GPC</i>	69
	<i>APÉNDICE III. RESULTADOS DSC</i>	71

**INDICE DE TABLAS**

<i>Tabla 1. Resultados obtenidos para el estudio de homopolimerización.....</i>	<i>36</i>
<i>Tabla 2. Resultados de la actividad para el estudio del efecto de TEA.....</i>	<i>37</i>
<i>Tabla 3. Resultados de las actividades catalíticas para la polimerización con hidrógeno.....</i>	<i>40</i>
<i>Tabla 4. Comparación de las actividades catalíticas para la homopolimerización y la polimerización con hidrógeno.....</i>	<i>41</i>
<i>Tabla 5. Resultados para la polimerización con hidrógeno y trazas de 1-buteno.....</i>	<i>42</i>
<i>Tabla 6. Resultados de la caracterización por GPC para la homopolimerización.....</i>	<i>43</i>
<i>Tabla 7. Resultados de la caracterización por GPC para la polimerización con hidrógeno.....</i>	<i>47</i>
<i>Tabla 8. Resultados de la caracterización por GPC para la polimerización con hidrógeno y 1-buteno.....</i>	<i>49</i>
<i>Tabla 9. Comparación de los pesos moleculares con y sin trazas de 1-buteno.....</i>	<i>49</i>
<i>Tabla 10. Resultados de la caracterización por DSC en homopolimerización.....</i>	<i>51</i>
<i>Tabla 11. Resultados DSC en polimerización con hidrógeno.....</i>	<i>53</i>
<i>Tabla 12. Resultados DSC en polimerización con hidrógeno y 1-buteno.....</i>	<i>55</i>
<i>Tabla 13. Comparación de la cristalinidad con y sin trazas de 1-buteno.....</i>	<i>55</i>

**INDICE DE ILUSTRACIONES**

<i>Ilustración 1. Demanda mundial de poliolefinas entre el año 2000 y el 2008.</i>	3
<i>Ilustración 2. Capacidad de producción regional en los años 1998 y 2008.</i>	4
<i>Ilustración 3. Estructura del PE</i>	4
<i>Ilustración 4. Tipos de PE comerciales</i>	6
<i>Ilustración 5. Instalación de los reactores para el control de DPM</i>	10
<i>Ilustración 6. PE bimodal y su estructura de estado sólido</i>	11
<i>Ilustración 7. Desarrollo histórico de la producción de PE</i>	12
<i>Ilustración 8. Estructura típica de un metalloceno</i>	13
<i>Ilustración 9. Posibles estructuras del MAO</i>	15
<i>Ilustración 10. Alquilación del metalloceno y eliminación de un grupo metilo por el MAO</i>	15
<i>Ilustración 11. Mecanismo de reacción de polimerización de etileno mediante metallocenos.</i>	17
<i>Ilustración 12. Terminación de la cadena de polímero por una β-eliminación</i>	17
<i>Ilustración 13. Terminación de la cadena de polímero por reacción con hidrógeno</i>	18
<i>Ilustración 14. Anclaje del catalizador metallocénico con la sílice como soporte</i>	19
<i>Ilustración 15. Fijación de un metalloceno en el sistema SiO₂-metalloceno.</i>	20
<i>Ilustración 16. Etapas del fenómeno de fragmentación</i>	22
<i>Ilustración 17. Estructura química de un metalloceno con un ligando flourenilo.</i>	25
<i>Ilustración 18. Reacciones de obtención del catalizador</i>	26
<i>Ilustración 19. Esquema del sistema de polimerización.</i>	27
<i>Ilustración 20. Diagrama típico obtenido por caracterización mediante GPC.</i>	31
<i>Ilustración 21. Termograma típico de un polímero semicristalino</i>	34
<i>Ilustración 22. Representación de la actividad catalítica frente V_{TEA}</i>	37
<i>Ilustración 23. Resultado de la actividad catalítica frente a la T para P= 8 bar y $V_{TEA}=2ml$.</i>	38
<i>Ilustración 24. Resultados de la actividad catalítica frente al V_{TEA} para T=85 °C y P= 8 bar.</i>	39
<i>Ilustración 25. Resultados de la actividad catalítica frente a la P para T= 85°C y $V_{TEA}=2ml$.</i>	39
<i>Ilustración 26. Resultados de la actividad catalítica frente a la relación H_2/C_2 en función de P.</i> .41	
<i>Ilustración 27. DPM para P = 8 bar y T =85°C</i>	44
<i>Ilustración 28. DPM para T = 85°C y $V_{TEA} = 2 ml$</i>	45
<i>Ilustración 29. Variación de M_w con T a P= 8 bar y $V_{TEA}=2ml$.</i>	46
<i>Ilustración 30. DPM para P = 8 bar y $V_{TEA} = 2 ml$</i>	46
<i>Ilustración 31. Comparación de los M_w en homopolimerización y polimerización con hidrógeno.</i>	48



<i>Ilustración 32. Comparación DPM de homopolimerización y polimerización con H₂ para 8 bar..</i>	48
<i>Ilustración 33. Comparación de M_w para la polimerización con hidrógeno con y sin 1-buteno</i>	50
<i>Ilustración 34. Variación de la %χ_c con la temperatura.</i>	52
<i>Ilustración 35. Variación %χ_c con la relación H₂/C₂= para 8 bar.....</i>	54
<i>Ilustración 36. Termogramas para la homopolimerización y polimerización con H₂ a 8 bar.</i>	54
<i>Ilustración 37. Comparación %χ_c para la polimerización con hidrógeno con y sin 1-buteno para 8 bares.</i>	56
<i>Ilustración 38. Comparación T_m para la polimerización con hidrógeno con y sin 1-buteno para 8 bares.</i>	56
<i>Ilustración 39. Termogramas comparativos para la polimerización con hidrógeno con y sin 1-buteno a 8 bares.....</i>	57
<i>Ilustración 40. Comparación entre una partícula de polietileno (1) y una partícula de sílica (2). </i>	58
<i>Ilustración 41. Comparación caracterización partículas para P = 5,5 y 8 bares.....</i>	58
<i>Ilustración 42. Comparación caracterización en función de T; 1.T= 55°C, 2.T= 70°C, 3.T= 85°C.</i>	59
<i>Ilustración 43. Comparación caracterización en función de V_{TEA}; 1. V_{TEA} = 0,5ml, 2. V_{TEA} = 1ml, 60</i>	
<i>Ilustración 44. Comparación caracterización en función de relación hidrógeno/etileno;.....</i>	61
<i>Ilustración 45. Comparación caracterización entre polimerización con hidrógeno sin y con 1-buteno;</i>	61
<i>Ilustración 46. DPM para P = 5,5 bar y V_{TEA} = 2 ml.....</i>	69
<i>Ilustración 47. DPM para T = 70° y V_{TEA} = 2 ml</i>	69
<i>Ilustración 48. DPM para P = 5,5 bar y T =85°C.....</i>	70
<i>Ilustración 49. Comparación DPM de homopolimerización y polimerización con H₂ para 5,5 bar.</i>	70
<i>Ilustración 50. Termogramas para la homopolimerización y polimerización con H₂ a 5,5 bar.</i>	71
<i>Ilustración 51. Termogramas comparativos para la polimerización con hidrógeno con y sin 1-buteno a 5,5 bares.....</i>	71

**SIMBOLOS Y ABREVIATURAS**

AC.....	Actividad catalítica
°C.....	Grado centígrado
C ₂ ⁼	Etileno
DPM.....	Distribución de pesos moleculares
DSC.....	Calorimetría diferencial de barrido
GPC.....	Cromatografía de permeación de geles
I.....	Polidispersidad
LATEP.....	Laboratorio de tecnología de polímeros
MAO.....	Metilaluminoxano
MgCl ₂	Cloruro de magnesio
MgF ₂	Fluoruro de magnesio
M _w	Peso molecular en peso
M _n	Peso molecular en número
P.....	Presión
PE.....	Polietileno
PEAD.....	Polietileno de alta densidad
PEBD.....	Polietileno de baja densidad
PELBD.....	Polietileno lineal de baja densidad
PEMD.....	Polietileno de media densidad
PEULBD.....	Polietileno lineal de ultrabaja densidad
rpm.....	Revoluciones por minuto
SEM.....	Microscopía electrónica de barrido
SiO ₂	Sílice
T.....	Temperatura
TEA.....	Trietilaluminoxano
Ti.....	Titanio
T _g	Temperatura de transición vítrea
T _m	Temperatura de fusión
URJC.....	Universidad Rey Juan Carlos
V.....	Volumen
χ _c	Grado cristalinidad
Z-N.....	Ziegler-Natta



1. RESUMEN

La industria de plásticos ha crecido exponencialmente en las últimas décadas, esto hace que el estudio para el desarrollo de mejoras en los productos existentes sea de gran importancia. Dentro de esta gran industria de los plásticos, cabe destacar un capítulo especial para los polímeros, y en particular, para las poliolefinas. Estas son obtenidas por polimerización de olefinas, obteniéndose principalmente polietileno y polipropileno, las dos poliolefinas de mayor consumo mundial.

El proyecto se centra en un novedoso tipo de polietileno, el polietileno bimodal. Su proceso industrial de obtención se realiza de manera continua en dos reactores en serie. En el primer reactor se introduce el agente de transferencia de cadena produciéndose la fracción de bajo peso molecular, mientras que en el segundo reactor se adiciona el comonomero para producir la fracción de alto peso molecular. Este proceso podría llevarse a cabo de manera inversa. El polietileno bimodal está destinado a diversas aplicaciones como productos poliméricos para las tuberías de aguas potables, residuales y de gas.

Se estudió una de las dos etapas mencionadas en discontinuo utilizando hidrógeno como agente de transferencia de cadena. Para llevar a cabo la polimerización se utilizó un catalizador metaloceno soportado en sílice. El estudio se centró en comprobar el potencial del catalizador, la respuesta de éste al hidrógeno y las propiedades del polímero obtenido. Estos catalizadores al poseer un único centro activo dan lugar a polímeros más homogéneos y con distribuciones de pesos moleculares más estrechas. Esto permite un mayor control a nivel molecular de los polímeros obtenidos y unas mejores propiedades. Existen a su vez diversos tipos de catalizadores metalocenos en función del ligando, en este caso se utiliza un ligando fluorenilo y otro ciclopentadienilo. Respecto al fluorenilo, se trata de un ligando muy voluminoso que presenta grandes impedimentos estéricos lo que va a generar polietilenos de altos pesos moleculares.

Por motivos de operación en plantas industriales los catalizadores metalocenos requieren ser heterogeneizados antes de su uso. Es por esto que en el presente trabajo se utilizó sílice como soporte, que además de proporcionar esa heterogeneización, su morfología esférica genera el fenómeno de réplica, de manera que las partículas de polímero crecerán con esa morfología. Este fenómeno de réplica de las partículas de polímero se observó claramente en el estudio de caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM) realizado. Por último, el catalizador



debía se preactivado con metilaluminoxano (MAO), la cual es capaz de alquilar el átomo del metal (en este caso el Zr), abstraer un grupo metilo y estabilizar el catión metalloceno creado sin reaccionar con el MAO.

El estudio realizado constó de tres partes experimentales de polimerización en un reactor autoclave de alta presión y una cuarta de caracterización de los polímeros obtenidos que llevó a cabo el Laboratorio de Tecnología de Polímeros de la Universidad Rey Juan Carlos(LATEP).

Primeramente, se estudió la homopolimerización de etileno a distintas temperaturas, presiones y volúmenes de trimetilaluminio (TEA), utilizado como scavenger para la eliminación de impurezas en el medio. Para 85°C, 8 bares y 2 ml de TEA se obtuvo el máximo de actividad, $5,29 \cdot 10^6$ gPE/mol Zr·h·bar, por lo que en estas condiciones se llevaron a cabo los posteriores estudios de polimerización en presencia de hidrógeno con y sin trazas de comonómero.

Posteriormente simuló en discontinuo la primera etapa utilizando hidrógeno como agente de transferencia de cadena, dando lugar a la terminación del crecimiento de las cadenas de polímero, controlando así su peso molecular. Los resultados mostraron que una pequeña cantidad de H₂ consiguió disminuir en gran medida el peso molecular logrando alcanzar los 26000 gr/mol, con respecto al intervalo 346095-794364 gr/mol de la homopolimerización. Además se consiguió alcanzar valores de la cristalinidad del polímero muy elevados, por encima del 80% frente al 60% alcanzado por la homopolimerización.

Por último, se realizó en discontinuo la polimerización de etileno con hidrógeno y trazas de comonómero para simular el proceso inverso, estudiando así como afectarían esas trazas a las propiedades del polímero obtenido. Para este caso la actividad catalítica se ve gravemente afectada reduciéndose hasta entre 20 y 119 gPE/mol Zr·h·bar. Además se produciría la inhibición del efecto de transferencia del hidrógeno dando lugar a polímeros de mayores pesos moleculares lo que provocaría mayores impedimentos difusionales en el fundido dando lugar a menores cristalinidades.

En conclusión con el catalizador metalloceno se consiguió obtener los pesos moleculares correspondientes al polietileno bimodal fabricado mientras que la incorporación de comonómero no cumplió el objetivo buscado provocando un drástico descenso de la actividad catalítica, así como de la cristalinidad del polímero final.



2. INTRODUCCIÓN

2.1. Importancia de los polímeros

Un polímero es una molécula muy grande o macromolécula (generalmente orgánicas) de alto peso molecular, natural o sintético, constituida por la unión repetida de muchas unidades pequeñas (monómeros) a través de enlaces covalentes. Los polímeros son importantes en una amplia gama de aplicaciones, convencionalmente en el embalaje, recubrimientos protectores, la adhesión, fricción y desgaste, compuestos y aplicaciones en el hogar y más recientemente en biomateriales, dispositivos electrónicos, membranas de alto rendimiento, etc.¹.

2.1.1. Clasificación de los polímeros

Existen diversas formas de clasificar los polímeros:

- a) Según su origen:
 - I. Naturales: polímeros y biomoléculas que forman los seres vivos.
 - II. Semisintéticos: formados por transformación de los naturales.
 - III. Sintéticos: formados por reacción de varios monómeros.

- b) Según su composición:
 - I. Homopolímeros: formados por una única unidad repetitiva.
 - II. Copolímeros: formados por más de una unidad repetitiva

- c) Según su reacción de polimerización:
 - I. Condensación: los monómeros que reaccionan tienen un grupo funcional reactivo en cada extremo de la molécula y la unión entre los monómeros requiere de la pérdida de una molécula pequeña, normalmente agua.
 - II. Adición: un iniciador reacciona con una molécula del monómero para dar un intermedio que vuelve a reaccionar sucesivamente con moléculas del monómero para dar nuevos intermedios. Las cadenas crecen (no se unen).



- d) Según su comportamiento frente al calor:
- I. Termoplásticos: aquellos que tras ser fundidos por efecto del calor recuperan sus propiedades al enfriarse. Su estructura molecular presenta pocos entrecruzamientos.
 - II. Termoestables: no fluyen, únicamente se descomponen químicamente al calentarlos debido a que se generan gran cantidad de entrecruzamientos con el calentamiento.
- e) Según su aplicación:
- I. Elastómeros: bajo modulo de elasticidad y alta extensibilidad. Si son sometidos a un esfuerzo se deforman, recuperándola al cesar este.
 - II. Plásticos: sufren deformación irreversible al sufrir un esfuerzo.
 - III. Fibras: alto módulo de elasticidad y baja extensibilidad, lo que permite confeccionar tejidos cuyas dimensiones permanecen estables.
 - IV. Recubrimientos: sustancias, normalmente líquidas, que se adhieren a la superficie de otros materiales para otorgarles alguna propiedad.
 - V. Adhesivos: sustancias que combinan una alta adhesión y una alta cohesión, lo que les permite unir dos o más cuerpos por contacto superficial².

Un tipo particular de polímeros son las poliolefinas, obtenidas a partir de la polimerización de olefinas o alquenos, obteniéndose principalmente el polietileno (PE), polipropileno (PP) y sus copolímeros, los cuales constituyen el grupo más importante de los polímeros termoplásticos de mayor consumo mundial³.

2.1.2. Poliolefinas

Las poliolefinas se encuentran entre los más antiguos y mejor aceptados polímeros sintéticos debido a sus excelentes propiedades físicas y químicas (como una baja densidad, estabilidad química y resistencia mecánica con una gran facilidad para el procesado, etc.) que las hacen ser muy utilizadas en una amplia gama de aplicaciones. Son de los más importantes polímeros “commodity” (básicos) modernos. El PE y el PP son hoy en día los materiales plásticos más importantes producidos en todo el mundo. Estas dos resinas representaron el 44% de todas las ventas de plásticos de EE.UU. en 1988. La capacidad industrial para la producción de PE y PP en



1990 fue de aproximadamente 45 millones de Tm⁴. Hasta el año 2000 la producción de poliolefinas bajo diferentes condiciones era superior a 100 millones de Tm anuales⁵ y para el año 2005 suponían un 55% de la producción total de plásticos⁶.

Para el año 2008 la demanda global de poliolefinas fue de 113 millones de TM, un descenso del 1,6% respecto a 2007. En la *Ilustración 1* se muestra la evolución de la demanda global de poliolefinas desde el año 2000 hasta el 2008. El crecimiento de la demanda de polietileno de baja densidad (PEBD o LDPE) en 2008 continuó siendo muy baja debido a la competencia del polietileno lineal de baja densidad (PELBD o LLPDE). El grado de penetración en el mercado del PELBD en un combinado de PELBD / PEBD ha seguido aumentando cada año y en 2006 alcanzó el 50%, llegando en 2008 hasta más del 51 por ciento⁷.

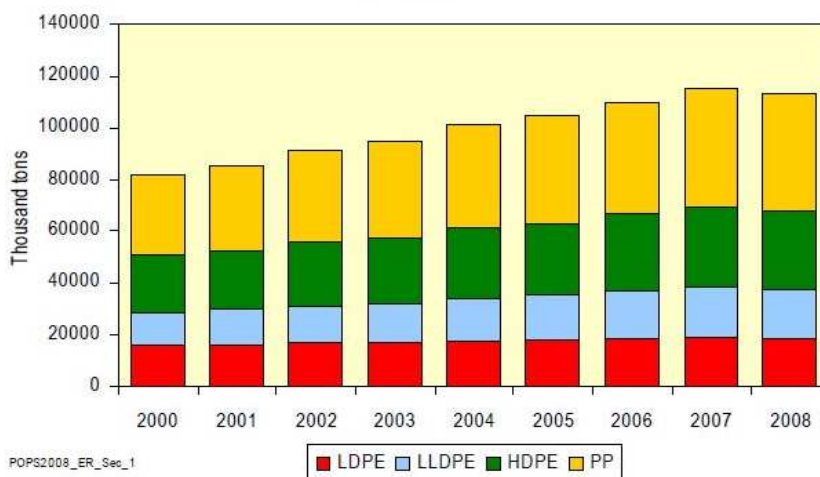


Ilustración 1. Demanda mundial de poliolefinas entre el año 2000 y el 2008.

En la *Ilustración 2* se observa un claro desplazamiento de la capacidad de producción principalmente hacia Asia, debido al énfasis en la inversión en lugares favorecidos por las materias primas o para construir en las regiones de alto crecimiento de mercado. En consecuencia, la capacidad de producción de Asia creció del 31 al 38 % desde 1998 hasta 2008, y en Oriente Medio del 5 al 9 %. Mientras tanto Europa Occidental y Norteamérica se repartían el 54% de la producción en 1998, la cual cayó hasta un 41% en 2008. La inversión realizada en Europa Oriental y Central y en Sudamérica ha contribuido en gran medida a mantener parte de la capacidad mundial⁷.

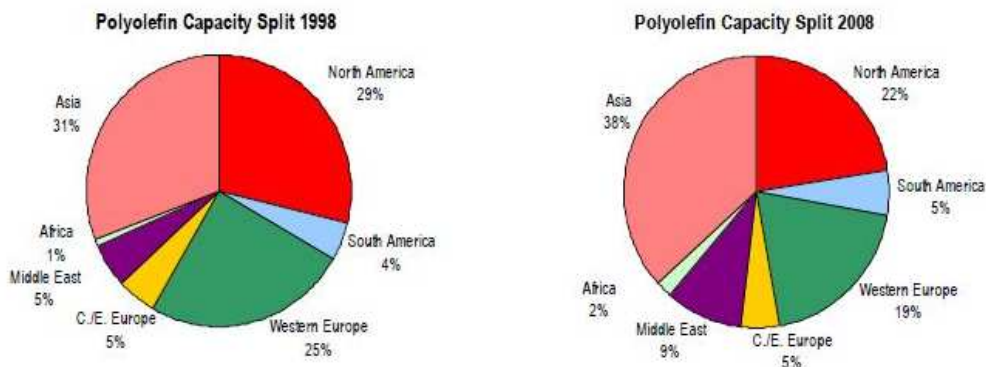


Ilustración 2. Capacidad de producción regional en los años 1998 y 2008.

Como se ha podido observar en las gráficas anteriores, una de las dos poliolefinas más demandadas y producidas mundialmente es el PE. Actualmente, se comercializan diversos tipos de polietilenos que serán descritos a continuación.

2.1.3. Tipos de polietileno

Dentro de los polímeros sintéticos, el más simple químicamente es el PE, formado a partir del monómero etileno:

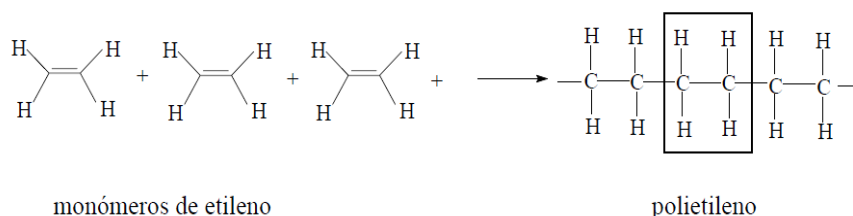


Ilustración 3. Estructura del PE

La unidad estructural que se repite a lo largo de la cadena polimérica se denomina unidad repetitiva (en el PE: $(\text{CH}_2\text{-CH}_2)_n$) y la reacción en la cual los monómeros se unen entre sí para formar el polímero se denomina reacción de polimerización. Dada su alta producción mundial (representó el 60 % de las poliolefinas, con una producción mundial de 60 millones de toneladas en 2005) es también el más barato, siendo uno de los plásticos más comunes y químicamente inerte. Además es un polímero de cadena lineal no ramificada. Aunque las ramificaciones son comunes en los productos comerciales.



Los tipos de PE se clasifican por su densidad, que teóricamente puede ir desde 855 hasta 1000 kg/m³, aunque los grados de PE comercial el rango de densidades varía entre 865-970 kg/m³. Cada uno de estos grupos de PE tiene sus propias características con diferentes propiedades térmicas, físicas y reológicas.

El PEBD se inventó a finales de 1930 por investigadores de ICI (Imperial Chemical Industries) utilizando procesos a altas presiones y temperaturas. En este proceso, que se comercializó en 1939, el etileno se convierte a través de un mecanismo de polimerización radical en cadenas de PE con una amplia polidispersidad y un gran número de ramas laterales de diferentes longitudes. Las ramas se producen in situ de acuerdo con un mecanismo llamado “back-biting”. Estas ramas son las responsable de la menor densidad del PE, que se encuentra generalmente en el rango de 910-930 kg/m³. Este material ofrece una buena resistencia a la corrosión y baja permeabilidad, puede ser usado en aplicaciones donde la resistencia a la corrosión es importante, pero la rigidez, altas temperaturas y fuerza estructural no. El peso molecular, la distribución de pesos moleculares (DPM) y el número y composición de las ramas de PE en este proceso se regulan mediante el ajuste de la temperatura de polimerización, la presión y el tipo y concentración del iniciador de los radicales⁵.

El polietileno de alta densidad (PEAD) es un polímero altamente cristalino con una densidad entre 940 y 970 kg/m³. Es un material termoplástico parcialmente amorfo. El grado de cristalinidad depende del peso molecular, de la cantidad de comonomero presente y del tratamiento térmico aplicado. El PEAD, representa la parte más grande de aplicaciones del polietileno. Ofrece una excelente resistencia al impacto, peso ligero, baja absorción a la humedad y alta fuerza extensible, además de que no es toxico. El proceso de obtención del PEAD se hace mediante la polimerización del etileno a baja presión.

Además de los anteriores si se les añade una pequeña cantidad de comonomero se obtienen polietilenos lineales tales como el polietileno lineal de baja densidad (PELBD) o ultra baja densidad (PEULBD), que es un copolímero de etileno/ α -olefina, con una estructura molecular lineal. Es considerado un material termoplástico duro y resistente que consiste en un soporte lineal con ramificaciones laterales cortas. Las propiedades del PELBD en el estado fundido y en la parte terminada son funciones del peso molecular, y de la densidad de la resina. Las resinas lineales de baja densidad, son el crecimiento más rápido de los polietilenos, debido a su penetración el mercado de las películas ofreciendo un mejor balance de resistencia y rigidez respecto al PEBD. El



PELBD es usado puro o en una mezcla rica con PEBD en equipos de extrusión diseñados para optimizar el procesamiento.

También se pueden encontrar polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM), este tipo de PE presenta un peso molecular ultra-alto, de tres a seis millones gramos por cada gramo-mol. El PEUAPM ofrece ciertas propiedades sobresalientes que lo califican como plástico de ingeniería. Su resistencia química es elevada y tiene una gran resistencia al envejecimiento, abrasión, al impacto y a la fatiga. Este material se conserva rígido aún cuando se someta a un calentamiento continuo, esto es debido a los puntos de entrecruzamiento que posee y que imposibilitan el deslizamiento de las macromoléculas. El PEUAPM puede ser utilizado en grandes láminas de este material en lugar de hielo para pistas de patinaje.

En la siguiente ilustración se muestran algunos de los tipos de PE con su densidad y cantidad de comonomero utilizados, además del tipo y distribución de las ramificaciones.

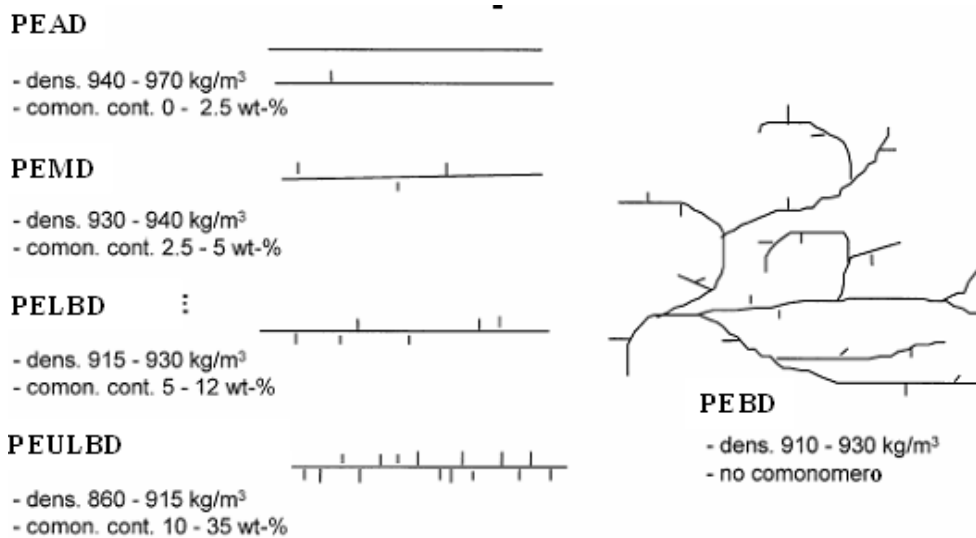


Ilustración 4. Tipos de PE comerciales

Todos estos tipos de PE son fabricados industrialmente mediante diferentes procesos bajo diferentes condiciones de operación.



2.1.4. *Procesos industriales para la obtención de polietileno*

Los procesos industriales para la obtención de polietileno se podrían dividir en tres, en función de la fase en la que se produce la polimerización y de las condiciones bajo las que opera el reactor y un cuarto proceso a destacar dentro de la polimerización en disolución. Los procesos serían:

- Polimerización en fase gas

Los procesos en fase gas son aquellos en los que el polímero sólido se encuentra disperso en un medio gaseoso, sin ningún tipo de disolvente. Desde que se desarrollaron, hace treinta años, los procesos en fase gas son los que han dominado en cuanto a capacidad implantada. Esto se debe a que ofrece la capacidad de fabricar tanto PEAD como PELBD con una gran variedad de condiciones de polimerización: con o sin comonomero, gran variedad de densidades de producto (0,890-0,965 g/cm³), gran variedad de MI y de catalizadores (desde Ziegler-Natta hasta metallocenos); y, sobre todo, que es un proceso sencillo por la ausencia de disolvente y escalable hasta altas producciones (hasta 500000 Tm al año). Por el contrario, las principales desventajas de este proceso son que tienen mayores tiempos de residencia en el reactor que otros procesos y que, debido a las grandes producciones que se manejan, hay grandes dificultades para cambiar de grado de polímero. Así pues, los últimos desarrollos tecnológicos que se han hecho en estos procesos son la incorporación de nuevos catalizadores más activos, nuevas técnicas de eliminación de calor y mejores tecnologías de cambio de grado. Hoy en día, las empresas que han desarrollado estos proyectos, investigan a fin de aumentar la capacidad del proceso e introducir nuevos productos como polímeros bimodales sin necesidad de disponer de dos reactores en serie, simplemente con unos adecuados lechos catalíticos.

En la actualidad las tecnologías de este de proceso que usan como catalizador metallocenos, son Unipol, Innovene y Evolve.



- Polimerización en Slurry

Estos son procesos en suspensión, donde el polímero se encuentra en estado sólido en el seno de un hidrocarburo. Estos se han usado principalmente para la producción de polietileno de media densidad (PEMD) y PEAD, con densidades superiores a $0,938\text{g/cm}^3$. Los procesos en suspensión han dominado durante muchos años el mercado del PE debido a las buenas propiedades que presenta el polímero obtenido, principalmente buenos valores de distribución de pesos moleculares, especialmente para la fabricación de tuberías (DPM anchas).

Desde el punto de vista operativo, estos procesos tienen la ventaja de lograr un gran control del reactor, debido a las elevadas velocidades de circulación de la mezcla en el interior del reactor. Esto, además, implica elevada transferencia de calor y de materia, consiguiendo una mezcla muy homogénea y gran estabilidad del reactor. Además estos procesos tienen un tiempo de transición entre grados bajo.

En cuanto a las desventajas, hay dos especialmente importantes, que son el elevado coste asociado a la recuperación de disolvente y las dificultades para fabricar polietilenos de menores densidades por las limitaciones de la solubilidad del polímero en el disolvente.

Dentro de estos procesos se pueden diferenciar dos, los realizados en reactores autoclaves y los realizados en reactores "loop". Los primeros utilizan unas presiones entre 0,5-1 MPa, permitiendo, por tanto, el uso de grandes reactores, y con temperaturas de reacción entre 75-90°C, empleándose como diluyente un hidrocarburo de bajo punto de ebullición como el hexano. Los segundos caracterizados por el reactor de doble lazo, que paliaban el problema de los residuos depositados en los reactores autoclaves. Poseen elevada relación superficie/volumen facilitando la eliminación de calor, permitiendo tiempos de residencia cortos. La polimerización en estos reactores se lleva a cabo a presiones de unos 4 MPa y temperaturas del orden de 100°C.

- Polimerización en disolución

Estos procesos son aquellos en los que el polímero se encuentra fundido y disuelto en un hidrocarburo. Estos procesos presentan la ventaja de poderse usar con una amplia variedad de tipos de comonomeros y densidades del producto, y dependiendo del catalizador tienden a dar DPM más estrechas con más facilidad que otros procesos. Por otro lado, presentan problemas a la hora de



trabajar con productos de elevada viscosidad, por lo que se limita el peso molecular del polímero que puede formar.

Según todo lo anterior, la producción de PE mediante procesos en solución se encuentra especialmente indicada para alternar la obtención PEAD y polietileno lineal (PEL). Además, estos procesos son conocidos por tener cortos tiempos de residencia, por lo que están especialmente indicados en aquellos casos en los que se necesite cambiar de grado fabricado con cierta frecuencia.

Hoy en día, se han introducido mejoras que permiten obtener polímero con una gran variedad de densidades, índices de fluidez (MI) y comonomeros. Se han introducido sistemas catalíticos basados en metallocenos y 'single-site', así como la posibilidad de obtener polímeros bimodales.

Por otro lado, estos procesos tienen las desventajas inherentes al uso de disolvente, entre las principales, el mayor coste de inversión y de operación debido a la necesidad de comprar, recuperar, purificar, etc. el disolvente. Esta desventaja ha sido subsanada por los fabricantes mediante catalizadores con elevada actividad y a precios más baratos, elevar la producción para aprovechar la economía de escala. En general un proceso de este tipo consta de las siguientes etapas:

Con este tipo de polimerización se alcanzan conversiones del 90%, a unas temperaturas de unos 250°C para catalizadores Z-N y de unos 170°C con metallocenos, para unas presiones de 4-5 MPa, utilizando un máximo de un 20% de polímero disuelto⁴.

- Polimerización para la obtención PE bimodal

Un tipo especial de polimerización en disolución son los procesos bimodales. El conocimiento de los catalizadores, los procesos y las relaciones de las propiedades estructurales son fundamentales para mejorar los productos para aplicaciones conocidas y el desarrollo de productos para nuevas aplicaciones.

Para manipular la distribución de pesos moleculares a lo solicitado se opera con dos reactores que trabajan de distinta manera. Para obtener productos con una distribución estrecha de



pesos moleculares los dos reactores operan en paralelo bajo las mismas condiciones, mientras que para obtener polímeros con DPM amplias los reactores trabajan en serie y operan en condiciones diferentes, tal y como muestra la *Ilustración 5*. Las alimentaciones 1 y 2 también son diferentes y el catalizador únicamente es alimentado al primer reactor.

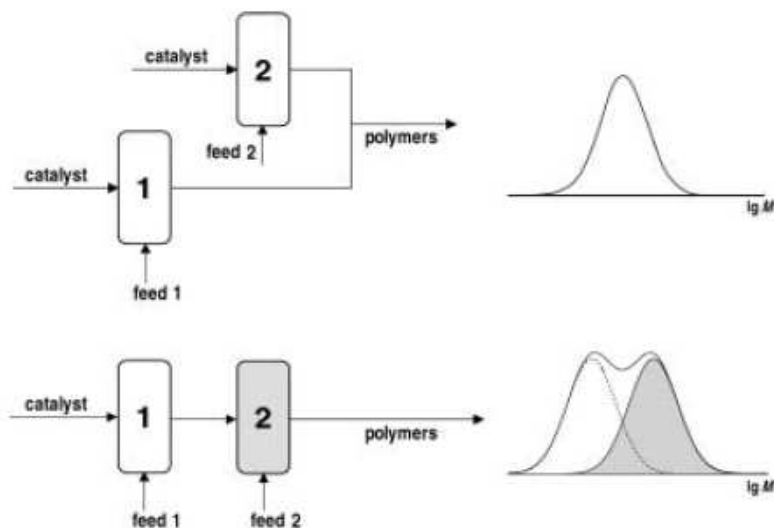


Ilustración 5. Instalación de los reactores para el control de DPM

En el proceso en serie, se alimentan en el primer reactor grandes cantidades de hidrógeno lo que conduce a la formación de PE de baja masa molecular, mientras que en el segundo reactor es cargado con mucho menos hidrógeno para formar una fracción de PE de alto- o muy alto peso molecular. Este proceso permite una modificación adicional sobre el producto esencial: la incorporación de comonómero en las cadenas largas de polímero en el segundo reactor, formándose así, una mezcla de homopolímero de etileno de baja masa molecular y un copolímero de elevada masa molecular de etileno-1-alqueno. Estos productos construyen una mezcla miscible de polímero en estado sólido formado por regiones cristalinas (láminas de cristal) y las regiones amorfas en el medio. Las regiones cristalinas se forman principalmente por el homopolietileno de baja masa molecular y las regiones amorfas, formadas por los copolímeros de elevada masa molecular, actúan como lazo que conecta la lámina de cristal o lamela, formándose una red física de acuerdo con la siguiente ilustración:

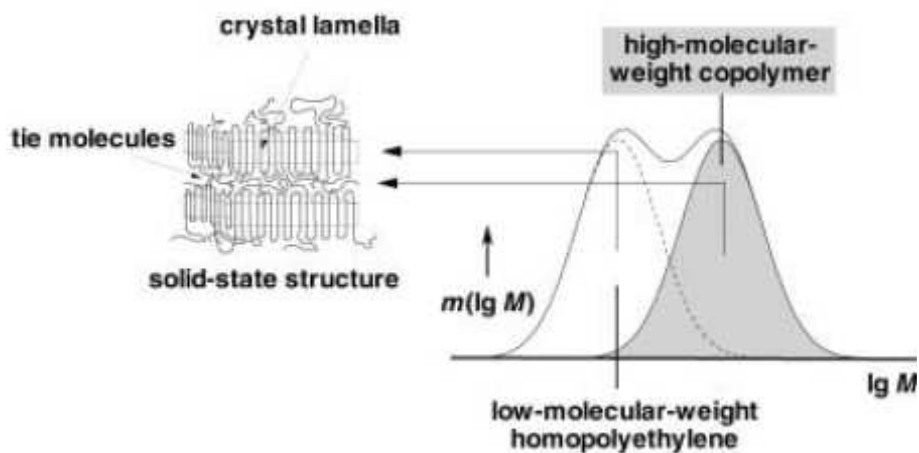


Ilustración 6. PE bimodal y su estructura de estado sólido

Estos productos mezclas de polímeros muestran una combinación de propiedades que resulta de la distribución bimodal de masas moleculares y de la distribución heterogénea de comonomero. Esto puede ser demostrado en aplicaciones de productos poliméricos para tuberías de agua potable, aguas residuales y tuberías de gas. Las tuberías de PE bimodal posee una alta rigidez (módulo elástico) debido a la alta densidad y lo más importante, una alta resistencia a la propagación de grietas bajo tensión⁸.

2.2. Reseña histórica de Polimerización vía Coordinación

Históricamente se han realizado polimerizaciones bajo unas duras condiciones de operación (unas cuantas miles de atmósferas y unas temperaturas que oscilan entre 200-300° C) que combinadas con las altas emisiones de hidrocarburos por la naturaleza de los reactores más antiguos se consideraban como desventajas medio ambientales para estos procesos, lo que dio lugar al desarrollo de procesos alternativos de polimerización de poliolefinas, los cuales son resumidos en la *Ilustración 7*, donde se muestra la evolución histórica respecto al proceso de obtención y al catalizador empleado.

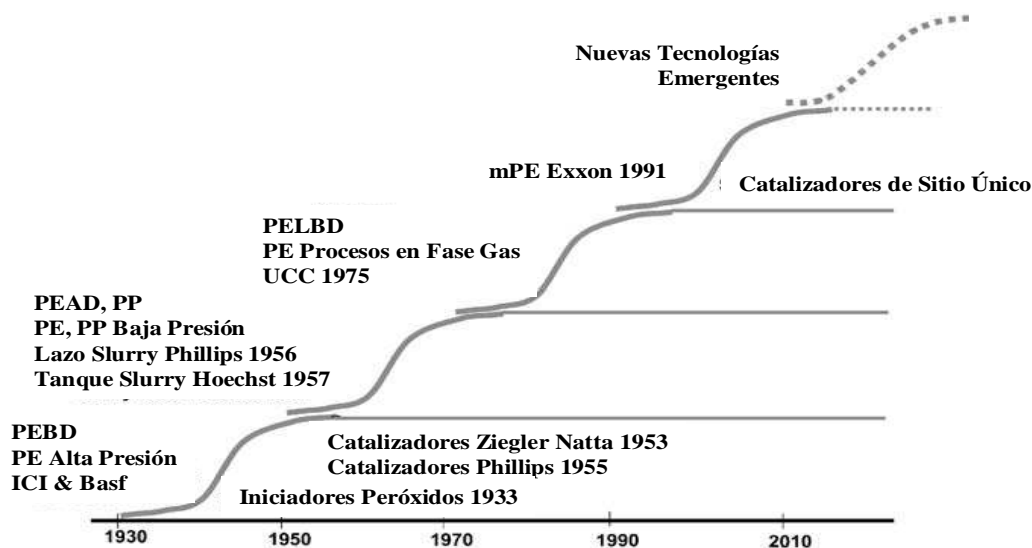


Ilustración 7. Desarrollo histórico de la producción de PE

Desde finales de 1950 se han producido resinas de PE con excelentes propiedades, de manera eficiente y con bajo coste utilizando varias generaciones de catalizadores Z-N (basados en tetracloruro de titanio soportado sobre $MgCl_2$) y Phillips (de Cr/sílice), ambos de múltiples centros activos.

Los catalizadores Z-N son complejos metálicos con propiedades catalíticas que permiten la polimerización estereoespecífica de alquenos. Se componen de un cloruro de metal de transición, frecuentemente titanio (pero también cobalto, níquel o neodimio) y un compuesto organometálico, habitualmente un alquilaluminio. Los catalizadores Z-N a diferencia de los Phillips tienen un mayor rango de actuación. Estos catalizadores son muy eficientes para la polimerización y copolimerización de etileno a bajas condiciones de operación (temperaturas de 70-90° C y presiones de 25-40 bares) para procesos en disolución, slurry, en masa y en fase gas. Estos catalizadores necesitan un alquilo de aluminio que actúa como activador y como agente reductor para la transformación de la mayoría de los especies iónicas Ti (IV) a Ti (III) por un mecanismo de eliminación reductiva bimolecular. La oxidación de los posibles estados del Ti para estos catalizadores puede ser a los estados de oxidación (II), (III), (IV), todos ellos activos para la polimerización de etileno.

Por su parte los catalizadores Phillips son los más simples y mucho más baratos, constituidos básicamente por compuestos de cromo en forma de cromatos o de órgano compuestos de cromo impregnados sobre materiales orgánicos amorfos porosos como la sílice o la alúmina.



Para el caso en concreto del PE los catalizadores Phillips se han utilizado para la producción de PEMD y PEAD con ventajas en sus propiedades de procesabilidad y mecánicas pero con pobres propiedades ópticas y a causa de su relativa baja actividad catalítica los productos contienen residuos catalíticos. Por otro lado, la producción de PELBD a partir de catalizadores Z-N fue pensada para reemplazar al PEBD ya que mejoraba sus propiedades mecánicas y su producción era menos agresiva sobre el medio ambiente. Sin embargo, era más difícil de procesar y requería de temperaturas y presiones más agresivas⁵.

Hoy en día, estas tecnologías tradicionales se enfrentan a los nuevos catalizadores llamados genéricamente metallocenos. Estos sistemas generan una impresionante gama de nuevos productos accesibles que presentan nuevas oportunidades para la de la industria de las poliolefinas. Debido a que son catalizadores de sitio único permiten el control a nivel molecular de los polímeros.

Los metallocenos son compuestos organometálicos que se componen de un metal de transición (normalmente del grupo 4) y uno o varios anillos aromáticos (normalmente ciclopentadienilos) que pueden ser sustituidos y/o unidos entre sí por puentes estructurales, tal y como se muestra en la *Ilustración 8*.

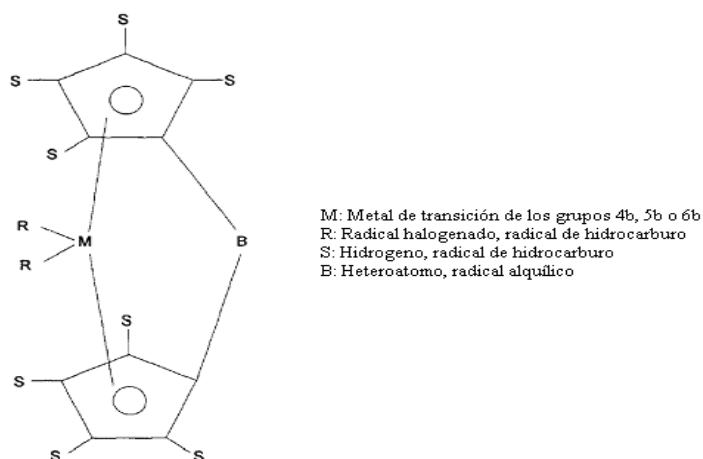


Ilustración 8. Estructura típica de un metalloceno.

Las moléculas de metallocenos son generalmente activadas por sustancias químicas que actúan como alquilantes y como agentes ionizantes para la formación de cationes alquilmetallocenos. La especie catiónica puede coordinar, activar o polimerizar más olefinas. Los anillos aromáticos y los componentes del puente son herramientas importantes para la regulación de la actividad catalítica en los metallocenos, al igual, que la naturaleza y la configuración



electrónica del metal de transición. Todos estos factores son determinantes para la regio- y estereoselectividad, la repuesta al hidrógeno y la capacidad de incorporación de comonomeros así como la actividad y la masa molecular.

El catalizador metalocénico en sí es un catalizador homogéneo sólo válido para procesos industriales en disolución. Para poder operar en slurry o en fase gas es necesario su heterogeneización, la cual no tiene ningún efecto adverso sobre el rendimiento del catalizador si se realiza correctamente y hace que las partículas soportadas del catalizador den lugar a partículas de polímero con morfología controlada. La interacción de la especie activa con el soporte, normalmente inorgánico como la sílice, es de naturaleza electrostática y los cationes del metaloceno y los aniónicos de alrededor del MAO se mantienen unidos por fuerzas de atracción (a diferencia de la red iónica tridimensional que se formaba en los catalizadores Z-N y los enlaces covalentes en los Phillips). De esta manera, las especies activas mantienen su integridad y su carácter de centro activo único. Estos catalizadores dan actividades muy altas⁵. Estas actividades para sistemas zircocenos/MAO pueden llegar a ser entre 10 a 100 veces más activos para la polimerización de etileno que los sistemas convencionales Z-N, pudiendo llegar a obtener hasta $40 \cdot 10^6$ g PE/ g Zr·h. Cada átomo de circonio se activa y produce alrededor de 46000 cadenas de polímero por hora⁶.

2.3. Catalizadores metalocénicos

2.3.1. Importancia metalocenos

Al tratarse de catalizadores con un único centro activo se formará un polímero prácticamente idéntico en cada sitio activo del catalizador, dando lugar a polímeros más homogéneos y con distribuciones de pesos moleculares más estrechas (DPM = 2-3).

Sin embargo, el coste de los metalocenos es todavía muy superior al de los catalizadores Z-N. En el caso de utilizar MAO como cocatalizador la economía del sistema catalítico depende más de los costes del MAO que del propio catalizador, ya que se necesita una gran cantidad de MAO para alcanzar elevadas actividades⁹.



En consecuencia, los metallocenos permiten un mayor control del nivel molecular de los polímeros formados incluyendo una gran variedad de propiedades como una dureza superior, ópticos y propiedades de olor, una excelente respuesta al hidrógeno, una distribución homogénea de incorporación de comonomero etc.

2.3.2. Función del co-catalizador o scavenger

La adición cuidadosa de agua a una disolución de trimetilaluminio dio lugar a una nueva sustancia: metilaluminoxano (MAO). Este compuesto no puede ser descrito como una única molécula, sino como una mezcla de cadenas y anillos que consisten en la unidad repetitiva (-O-Al-(CH₃)-). Algunas de sus posibles estructuras se muestran en la *Ilustración 9*:

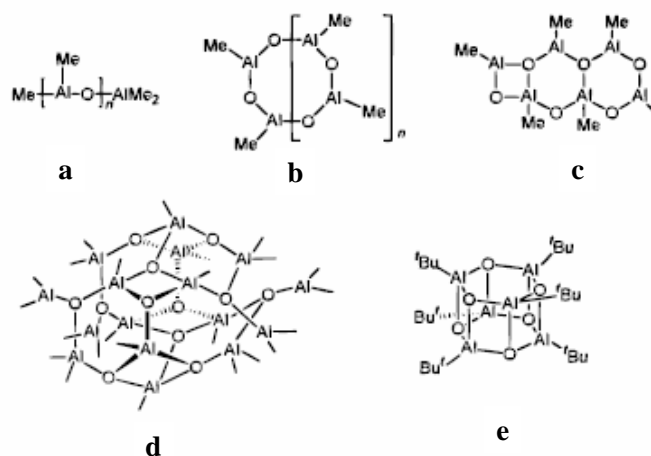


Ilustración 9. Posibles estructuras del MAO

El MAO alquila metallocenos y después abstrae uno de los grupos metilo para generar la especie catalítica activa: un catión metalloceno como se muestra en la *Ilustración 10*.

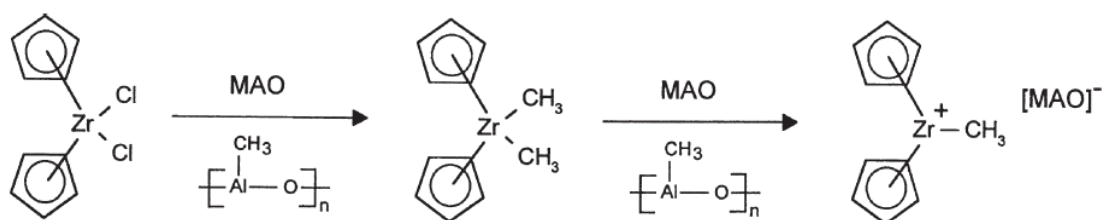


Ilustración 10. Alquilación del metalloceno y eliminación de un grupo metilo por el MAO



El MAO se convirtió en una herramienta única en la elección del cocatalizador para la activación de metalocenos gracias a sus tres propiedades:

- Alquilación átomo del metal
- Abstracción de un grupo metilo
- Estabilización del catión metaloceno creado sin reaccionar con el MAO

Aunque el uso del MAO fue el primer gran avance en la activación de metalocenos tiene algunas desventajas. En primer lugar el MAO tiene que ser usada en un exceso estequiométrico muy grande (generalmente entre cientos y miles de equivalente) con el fin de obtener catalizadores de alta productividad. Por lo tanto, y puesto que la síntesis del MAO es bastante complicada, el uso de esta es muy caro. En segundo lugar, debido al alto contenido de enlaces carbono-aluminio, MAO es pirofórico y reacciona muy violentamente con el agua y el aire. Es un compuesto peligroso de manejar, especialmente cuando se manejan elevadas cantidades o disoluciones concentradas. Por último, como se mencionó anteriormente, el MAO es una mezcla de moléculas, por lo tanto, es muy difícil obtener el mismo MAO en distintas síntesis¹⁰.

Una vez conocidos los metalocenos y el papel que posee el MAO dentro del sistema se procede a desarrollar el mecanismo de reacción que tiene lugar durante la polimerización.

2.3.3. Mecanismo reacción

El mecanismo de reacción de polimerización con metalocenos es similar al descrito por Cossee para catalizadores Z-N. Es obvio que el primer paso en la polimerización catalítica de olefinas es la coordinación de la olefina al centro metálico, seguido por la formación de un estado de transición de cuatro miembros, donde se forma el enlace C-alquilo y se rompe el enlace Zr-alquilo, creándose una nueva vacante coordinativa en la que se podrá coordinar nuevamente una molécula de olefina, siguiendo el mismo ciclo catalítico¹¹. Este mecanismo de reacción se indica en la *Ilustración 11*¹²:

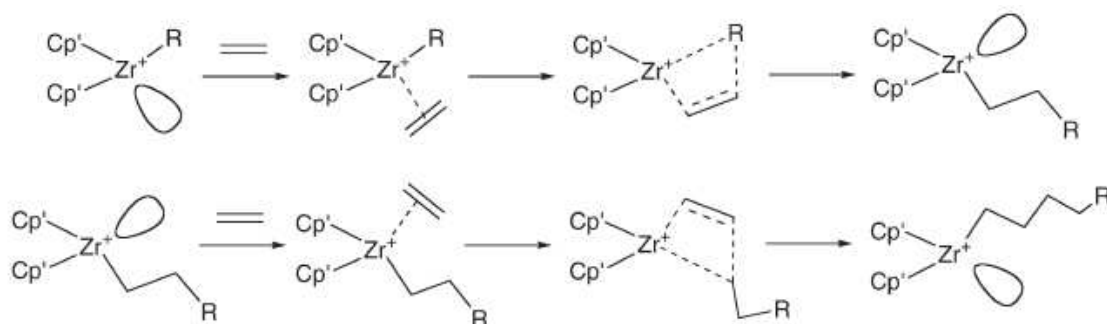


Ilustración 11. Mecanismo de reacción de polimerización de etileno mediante metallocenos.

Este mecanismo de reacción se correspondería con la fase de propagación de toda reacción química. Por su parte la fase de terminación se puede llevar a cabo de diferentes formas. Una de las más comunes la terminación por β -eliminación, en la que uno de los dos hidrógenos sustituyentes en posición β termina la cadena dejando una insaturación en la cadena de polímero, tal y como se muestra en la *Ilustración 12*¹³:

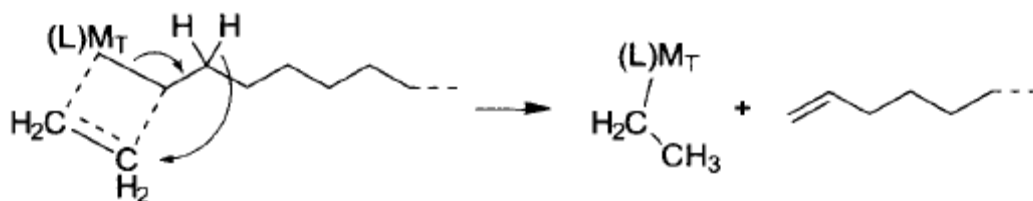


Ilustración 12. Terminación de la cadena de polímero por una β -eliminación

Otro modo de hacer morir la cadena de polímero es mediante la adición de un agente de transferencia de cadena. Este agente se trata del hidrógeno, el cual se utiliza para controlar el peso molecular del polímero y de este modo aumentar la capacidad de procesamiento del PE. En el caso de catalizadores Z-N hay que tener en cuenta el efecto desactivador del hidrógeno sobre la base de $\text{MgCl}_2\text{-TiCl}_4$ debido a la formación de una coordinación β -agóstica como consecuencia de la reacción entre el átomo de hidrógeno y el grupo de etileno una vez añadido el monómero de etileno por primera vez al centro activo del catalizador recién regenerado mediante transferencia a la reacción del hidrógeno¹⁴, de acuerdo con la *Ilustración 13*.

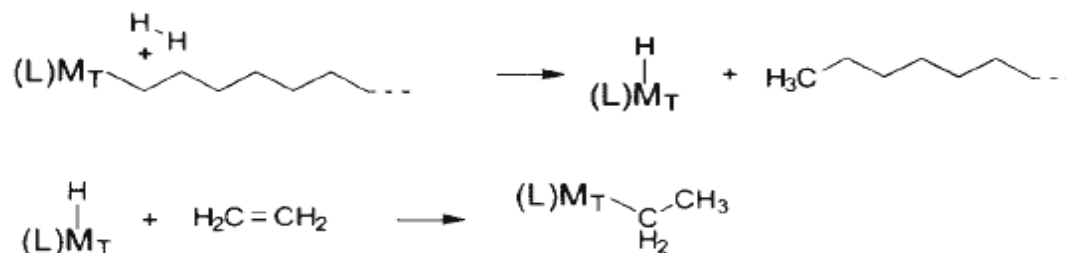


Ilustración 13. Terminación de la cadena de polímero por reacción con hidrógeno.

La presencia de hidrógeno en el medio de polimerización no sólo influye en el peso molecular sino también en la actividad catalítica. La actividad promedio del catalizador es suprimida por la adición de hidrógeno. De hecho, a mayor presión de hidrógeno durante la polimerización reduce la actividad del catalizador. Esta dependencia de la productividad del catalizador con la concentración de hidrógeno varía con la naturaleza del catalizador así como con la del monómero¹⁵.

2.4. Polimerización de etileno con metallocenos

2.4.1. Metallocenos en homogéneo

Los catalizadores metallocenos son casi todos homogéneos, no sólo, porque tengan una especie activa uniforme, sino también, porque son solubles y activos en disolvente orgánicos no nucleófilos como el tolueno o los hidrocarburos alifáticos.

Pero estos catalizadores de sitio único tienen ciertas limitaciones. Debido a su baja actividad, la propensión a descomponerse a especies menos activas y la incapacidad para polimerizar α -olefinas fueron muy poco atractivas comercialmente, a pesar de que eran útiles para estudios de modelos cinéticos. Con el descubrimiento de alquilo parcialmente hidrolizados de aluminio, el MAO, revivió el interés comercial por los metallocenos, especialmente por los zircocenos, debido a que podían influir en la actividad, el peso molecular del polímero, la incorporación de comonómero y la estereoespecificidad de la α -olefina.

Algunos procesos de polimerización comerciales utilizan catalizadores solubles, en su mayoría aquellos en los que se producen polímeros de menor cristalinidad solubles en el disolvente



de reacción (por ejemplo, elastómeros y los copolímeros de etilenos de muy baja densidad) o que operan a temperaturas por encima del punto de fusión del polímero (polimerización en disolución).

En los procesos en slurry, en masa y en fase gas, el polímero es, generalmente, de mayor densidad o cristalinidad (por ejemplo, PEAD, PELBD o PP isotáctico) y son por lo tanto insolubles en el disolvente o en la corriente de gas utilizada. La operación en continuo sugiere que sean utilizados catalizadores morfológicamente uniformes, lo que implica que estos catalizadores, para ser utilizados en estos procesos deben ser heterogeneizados, fijándose a un soporte insoluble en el disolvente¹⁶.

2.4.2. Metalocenos en Heterogéneo

Dado que la mayoría de las plantas industriales de producción de poliolefinas convencional Z-N están diseñadas para el uso de catalizadores heterogéneos (con la excepción de las plantas de PEMD que utilizan catalizadores solubles de vanadio), la aplicación comercial de los catalizadores metalocenos solubles requerirían del diseño de nuevas plantas o la adaptación de las ya existentes para operar con catalizadores solubles. Para evitar esto, la solución es soportar el catalizador metaloceno sobre un soporte inerte, sin pérdida de actividad catalítica, del control estereoquímico y capacidad para producir un polímero con unas estrechas DPM y distribuciones de composiciones químicas y, cuando sea requerido, ramas de cadena larga.

Los metalocenos pueden ser soportados sobre distintos óxidos inorgánicos, los más utilizados son la SiO_2 , MgCl_2 , Al_2O_3 , MgF_2 y CaF_2 . En la siguiente ilustración se puede observar un metaloceno soportado en SiO_2 ⁴:

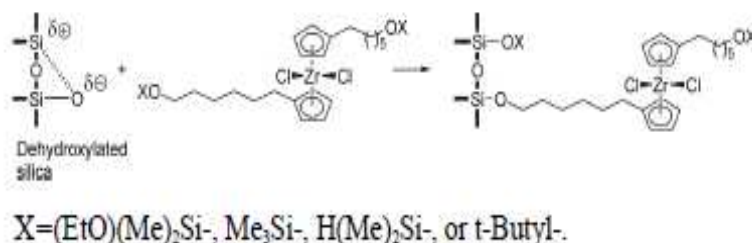


Ilustración 14. Anclaje del catalizador metalocénico con la sílice como soporte

El tipo de soporte, así como la técnica utilizada para soportar el metaloceno y el MAO ejercen una influencia decisiva sobre el comportamiento del sistema catalítico. Existen varias técnicas para soportar metalocenos y MAO:



1. Adsorción del MAO en el soporte seguido por la adición del metaloceno.
2. Inmovilización del metaloceno con el soporte, seguido por el contacto con el MAO en el reactor de polimerización.
3. Poner en contacto el MAO y el metaloceno en la disolución antes de inmovilizar.

La sílice es el soporte utilizado más comúnmente para catalizadores heterogéneos de sitio único, contiene grupos Si-OH de diferentes estructuras y concentraciones en función de la temperatura de deshidratación. Estos grupos pueden reaccionar con los complejos dicloruros del metal para formar grupos Si-O-M, los cuales pueden ser convertidos en catalizadores activos con la adición de un cocatalizador. Aunque en algunos casos los grupos hidroxilo pueden tener un efecto perjudicial sobre el catalizador al reaccionar con el cocatalizador y provocando la inactividad del catalizador¹⁶.

Un catalizador metalocénico soportado con SiO₂ típico está compuesto por las siguientes partes:

- Sílice
- Reactivo para el (pre-)tratamiento de la sílice
- Metaloceno en forma dialquil
- Cocatalizador

Una manera de realizar el soporte del fluorenilo a la sílice es mediante la unión covalente entre ambos. Esta unión puede lograrse bien asignando un sustituyente en el sistema de anillos ciclopentadienilo o un átomo puente entre dos anillos de ciclopentadienilo. Un grupo funcional (átomos de cloro en el sistema catalítico empleado) como sustituyente puede reaccionar con un grupo hidroxilo de la sílice y fijar el metaloceno al soporte según la *Ilustración 15*.

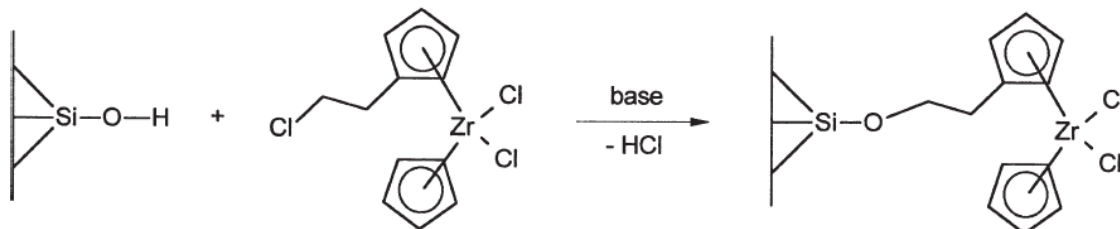


Ilustración 15. Fijación de un metaloceno en el sistema SiO₂-metaloceno.



Para el buen desempeño del catalizador es necesario que los componentes relevantes (metaloceno y MAO) se distribuyan uniformemente sobre la partícula de catalizador, puesto que si alguno no se impregna homogéneamente no se activarán todas las moléculas de metaloceno provocando una baja productividad y una poliolefina con morfología indeseada.

El soporte influye en la polimerización de muchas maneras. En primer lugar, facilita un medio para la estancia del catalizador en el reactor, en segundo lugar, sirve como plantilla para el crecimiento de las partículas de catalizador. Dado que el catalizador permanece en el polímero, la productividad del catalizador debe ser alta para ser rentable y cumplir con los requisitos de los clientes y organismos oficiales en lo que respecta a los residuos de catalizador en la poliolefina. Además el soporte tiene que fragmentarse en partículas extremadamente pequeñas, ya que más residuos de catalizador podrían limitar las propiedades ópticas¹⁰.

2.4.3. Fenómeno de replica

El control de la morfología y tamaño de partícula de los polímeros obtenidos mediante procesos catalíticos a partir de monómeros vinílicos es un parámetro de alta importancia científica y tecnológica. Los polímeros obtenidos mediante el uso de catalizadores heterogéneos presentan diversos tipos de morfologías, las cuales han sido descritas como del tipo *película o lamela, globulares o esféricas, telaraña, fibrilar, gusano, cinta, coral y hoja, etc.*

Cabe mencionar que el uso de la palabra “morfología” relacionada con poliolefinas puede tener diversos significados, de manera que, cuando se haga referencia a la morfología de las partículas, se estará haciendo referencia al tamaño, forma, porosidad y rugosidad de las partículas de catalizador/polímero. Por otro lado, la morfología del polímero se refiere a la estructura de la matriz polimérica (semi-cristalinos en oposición a amorfo, por ejemplo). Las morfologías de la partícula y del polímero están fuertemente relacionadas¹⁷.

La morfología de estos polímeros está principalmente influenciada por la morfología del catalizador (efecto de réplica) pero también depende en amplia medida de las condiciones físico-químicas de la reacción. El efecto de réplica consiste en la semejanza de la apariencia entre las morfologías de las partículas poliméricas y las la morfología del catalizador utilizado. En cuanto al efecto de las condiciones de reacción sobre la morfología de los polímeros, el aumento de temperatura resulta en un cambio a nivel morfológico¹⁸.



Este efecto se puede observar mediante caracterización por SEM, las cuales, obtenidas para diversos tiempos de reacción, muestran que la polimerización se inicia en los centros activos más fácilmente accesibles en la superficie de la partícula. Con el avance de la reacción se forma una capa compacta de polímero, pero sin embargo, el diámetro de la partícula aumenta de forma insignificante durante el periodo de inducción debido a la poca actividad. Únicamente pasado este periodo se produce el crecimiento de la partícula, conservando la morfología, junto con el crecimiento del polímero.

El control de la morfología del polímero no es únicamente causado por el soporte, sino también por su fragmentación y consiguiente distribución de catalizador y cocatalizador con el soporte durante la polimerización¹⁹.

2.4.4. Fenómeno de fragmentación

Este fenómeno se da cuando el polímero comienza a crecer alrededor de los sitios activos del catalizador, acumulándose en los poros del soporte, de tal modo que se incrementa la presión en el interior de los mismos haciendo que, finalmente, y cada vez más, el soporte se separe en fragmentos. Las cavidades del soporte no podrían romperse en la etapa temprana de polimerización (inducción). Sin embargo, con un aumento del tiempo y la temperatura de polimerización, los sitios activos que están en dichas cavidades, comienzan un proceso de polimerización, haciendo que se fragmenten y el polímero podría replicarse aumentando la actividad del catalizador al quedar expuestos nuevamente los centros activos a las partículas del monómero¹⁸, tal y como muestra la *Ilustración 16*:

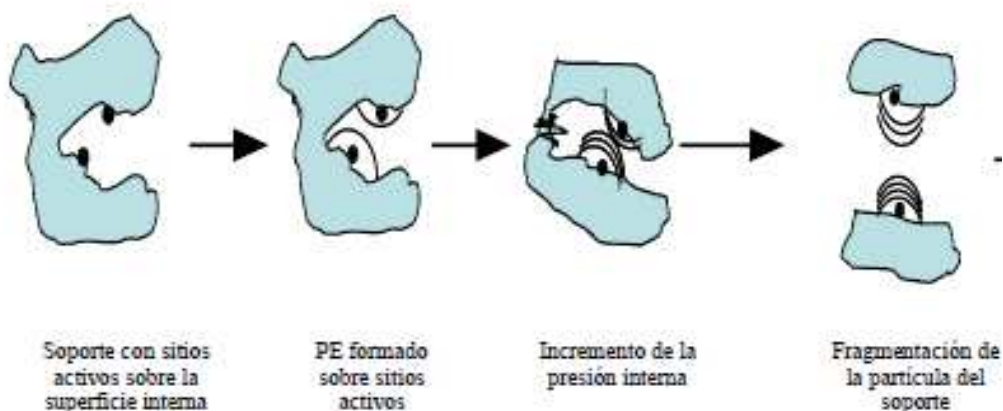


Ilustración 16. Etapas del fenómeno de fragmentación.



2.5. Antecedentes de la investigación con hidrógeno

Mahshid Mashhadi Hasan Shirazi y colaboradores realizaron un estudio de polimerización de etileno con hidrógeno obteniendo como resultados que el efecto de la presión de hidrógeno sobre la polimerización de etileno para un proceso slurry se estudió en la eficiencia del catalizador, la cristalinidad del polietileno (χ_c), el peso molecular, la temperatura de fusión, índice de fluidez (MI) y densidad. Según los resultados que obtuvieron, el hidrógeno reduce la eficiencia del catalizador en la polimerización de etileno con $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{TEA}$, esto puede ser atribuido a un cambio en el estado de oxidación de los centros activos o a un envenenamiento de los sitios activos por el hidrógeno. Un aumento de la presión de hidrógeno provoca un aumento de la cristalinidad, el índice de fluidez y la densidad, ya que el peso molecular del polímero disminuye provocando estos incrementos¹⁴.

Krystyna Czaja y Marzena Białek estudiaron el efecto del hidrógeno en la polimerización de etileno con catalizadores Z-N, de base vanadio y titanio, soportados en $\text{MgCl}_2(\text{THF})_2$. Concluyeron que el hidrógeno no altera la naturaleza de los sitios activos ni el índice de polidispersidad (I). La velocidad de propagación es independiente de la concentración de hidrógeno, lo que indica que este no modifica la reactividad de los sitios activos. Sin embargo, la presencia de hidrógeno es la responsable de la desactivación parcial de los sitios activos justo antes de iniciarse la polimerización. Por otro lado, comprobaron el efecto del agente de transferencia en el peso molecular, llegando a la conclusión que el metal de transición utilizado en el catalizador afecta a relación entre la tasa de transferencia del hidrógeno y la velocidad de propagación. Además los resultados mostraron que el control en los sistemas con catalizadores de base vanadio eran más eficaces que en los de base titanio²⁰.

Xuelian Chen, Dongbing Liu y Hongtao Wang sintetizaron PE bimodal mediante catalizadores Z-N bajo diferentes concentraciones de hidrógeno. Obtuvieron valores para la polidispersidad un tercio menores en comparación con la polimerización en ausencia de hidrógeno y como la DPM varía en función de la concentración de hidrógeno y de la distribución de tiempos de reacción durante la polimerización²¹.



3. OBJETIVOS

3.1. Objetivos generales

El objetivo general del presente proyecto fin de carrera fue:

Estudiar el potencial catalítico del catalizador metalocénico $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-t-Bu}_2\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ soportado sobre $\text{Si}_2\text{O-MAO}$ en la polimerización de etileno en presencia de hidrógeno.

3.2. Objetivos específicos

Dentro de los objetivos específicos del proyecto se podrían encontrar los siguientes:

- Estudiar preliminarmente la homopolimerización del catalizador metalocénico soportado con el fin de obtener los valores óptimos de las variables de reacción para la primera etapa del proceso bimodal.
- Estudiar el comportamiento catalítico del catalizador metalocénico soportado en la polimerización de etileno en presencia de H_2 , de manera de poder evaluar si se consiguen alcanzar las propiedades que debe presentar este material como parte de la fracción de bajo peso molecular característica de un polietileno bimodal para aplicación de tuberías.
- Estudiar el comportamiento catalítico del catalizador metalocénico soportado en la polimerización de etileno en presencia de H_2 y con trazas de 1-buteno en el reactor, de manera de comprobar cómo afectan las posibles trazas de comonómero a las propiedades del PE obtenido.
- Caracterizar todos los polietilenos obtenidos mediante las técnicas de calorimetría diferencial de barrido (DSC), cromatografía de permeación de geles (GPC) y microscopía electrónica de barrido (SEM).



4. METODOLOGIA

4.1. Reactivos y solventes

Los reactivos y solventes utilizados fueron:

- Etileno: monómero en fase gas. Bombonas de acero a 200 bar (99,9% pureza). Air Liquid
- Nitrógeno: inertizador en fase gas. Bombonas de acero a 200 bar (99,9% pureza). Air Liquid.
- Acetona comercial, $\rho = 790 \text{ kg/m}^3$. SCHARLAU.
- Heptano: solvente, (99,3% pureza) SHARLAB.
- Hidrógeno: agente de transferencia de cadena.
- 1-Buteno. $M = 26,107 \text{ g/mol}$; $\rho = 630 \text{ kg/m}^3$; 99% pureza. Air Liquid
- TEA: scavenger en fase líquida. Disolución comercial al 10% (preparada a 0,1M). WITCO.

4.2. Sistema catalítico empleado

El sistema catalítico utilizado fue un metalloceno con un ligando Fluorenilosoportado en sílice pretratada con MAO. Este catalizador es propiedad de Repsol YPF, tal y como se muestra en la *Ilustración 17*:

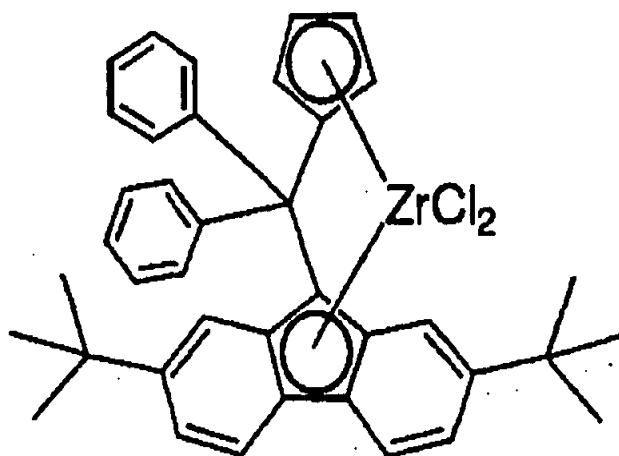


Ilustración 17. Estructura química de un metalloceno con un ligando fluorenilo.



El metalloceno está formado por un átomo de Zr unido a un anillo Cp y al ligando fluorenilo sustituido en las posiciones 2 y 6 por dos terc-butilos. El átomo puente entre los anillos Cp y Fluorenilo es un átomo de carbono unido a dos fenilos.

La preparación del fluorenilo tuvo lugar de acuerdo con las siguientes reacciones:

- 1) 2,7 - diterc - butilfluoreno + BuLi \rightarrow LITIADO
- 2) LITIADO + difenilfulveno \rightarrow LIGANDO $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7 - t - \text{Bu}_2\text{Flu})]$
- 3) LIGANDO + 2BuLi \rightarrow DILITIADO
- 4) DILITIADO + $\text{ZrCl}_4 \rightarrow \text{METALOCENO}[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7 - t - \text{Bu}_2\text{Flu})\text{ZrCl}_2]$

Las estructuras químicas de los compuestos participantes de las cuatro reacciones anteriores se muestran en la *Ilustración 18*:

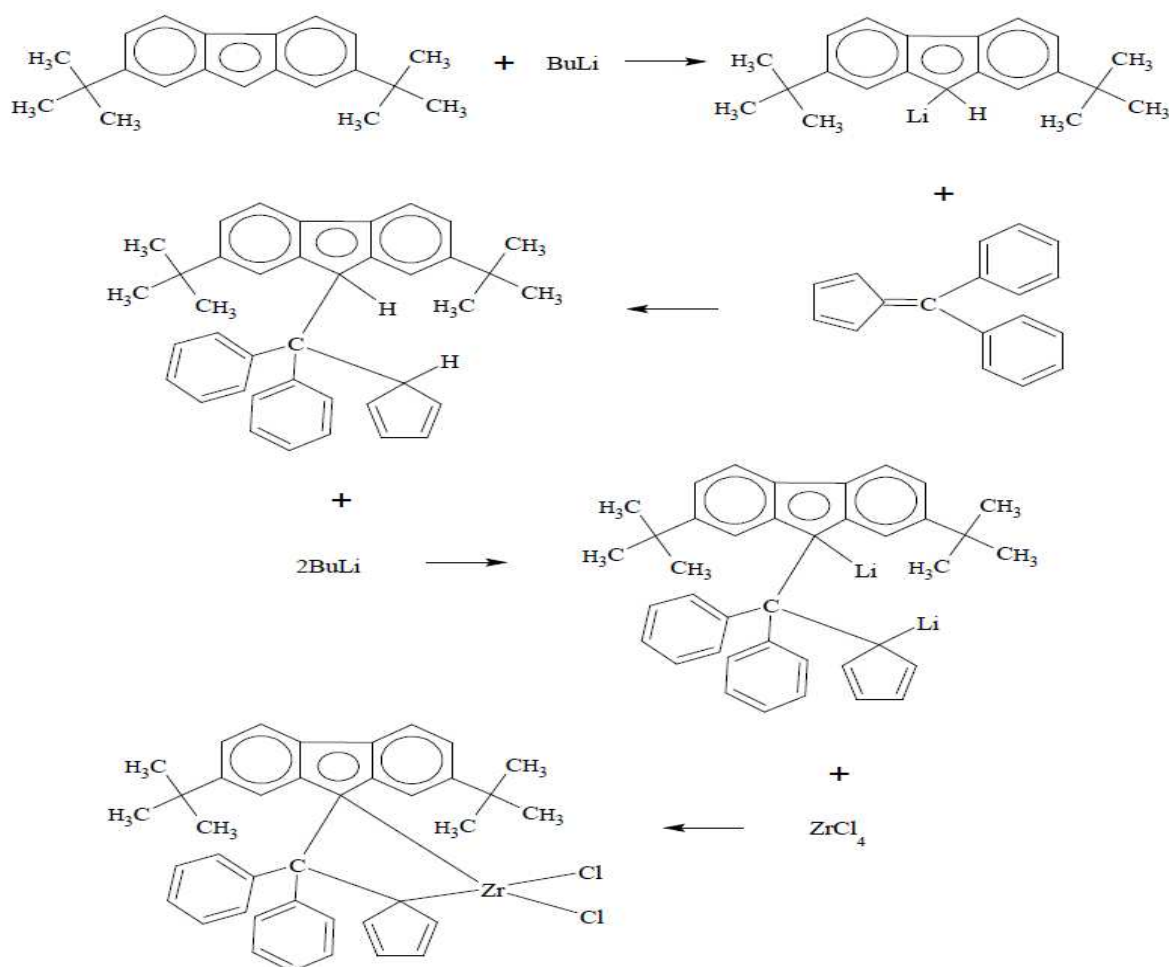


Ilustración 18. Reacciones de obtención del catalizador



Posteriormente, se sometió al metalloceno a la impregnación en el soporte tal y como se explicó en el punto 2.4.2. El catalizador soportado fue caracterizado por ICP dando como resultado un % Zr = 0,16 y un % Al = 16,4.

4.3. Procedimiento experimental

La instalación experimental se presenta en la *Ilustración 19*:

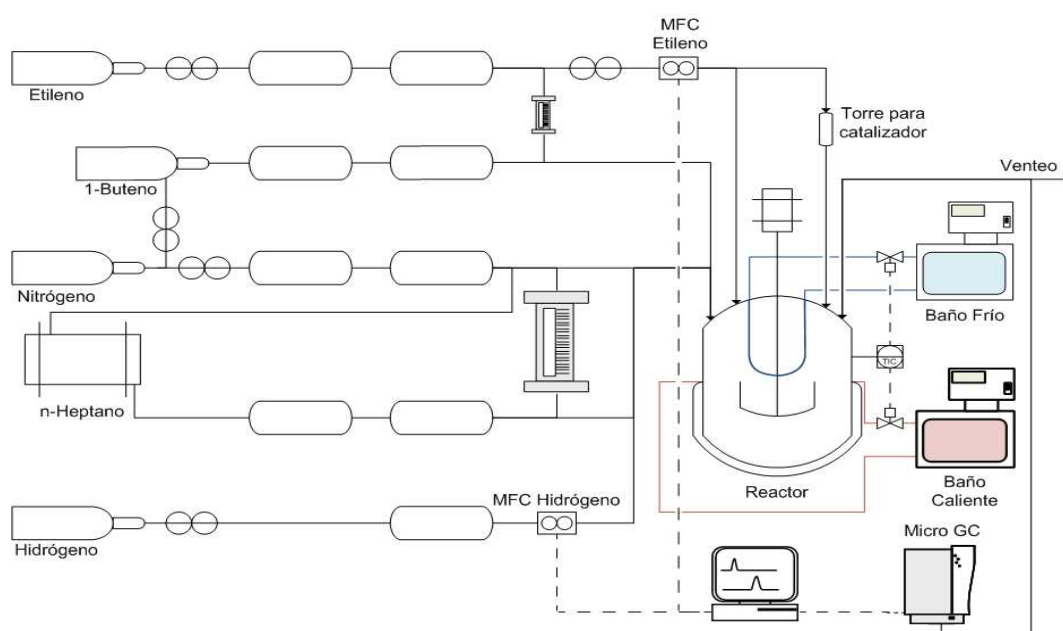


Ilustración 19. Esquema del sistema de polimerización.

Como se puede observar en la *Ilustración 19*, la instalación cuenta con 3 zonas bien diferenciadas: una primera zona en la que se encuentran los cilindros de purificación por los que se hacen pasar los gases para eliminar cualquier tipo de impureza que pueda afectar a la polimerización o provocar la desactivación de catalizador, una segunda zona en la que se encontraría el reactor, un autoclave de alta presión, en el cual tiene lugar la polimerización, y por último, una tercera zona donde se encontrarían los servicios auxiliares, como el agua de refrigeración y el baño calefactor para el reactor, las buretas para medir los volúmenes de heptano y 1-buteno añadidos, los controladores de temperatura, presión y caudal y el micro GC, el cual se utiliza para controlar la relación de gases (hidrógeno/etileno).



A continuación se describe el procedimiento experimental empleado para realizar una polimerización en discontinuo.

4.3.1. Acondicionamiento del reactor

Para el acondicionamiento del reactor se llevan a cabo los siguientes pasos:

1. Con el reactor en caliente (80°C aproximadamente) se ventea con N₂ para eliminar las trazas de O₂ presentes y así inertizar el reactor puesto que el catalizador se desactivaría en atmósfera oxidante.
2. Para la polimerización con H₂ se realiza un venteo con este gas
3. Para finalizar, se realizan tres venteos con etileno a la presión de trabajo.
4. Una vez inertizado el reactor se ajusta el caudal de etileno en 2 L/min. para poder conectar la torre de alimentación y alimentar el scavenger (TEA) en atmósfera de etileno.
5. La preparación de la torre para la carga del catalizador se realiza en caja seca para trabajar en atmósfera inerte. Se pesan de 50 mg de catalizador que son trasvasados a la torre arrastrando con heptano para tener el catalizador en suspensión.

4.3.2. Polimerización

Una vez acondicionado el reactor se lleva a cabo el montaje y la reacción de polimerización:

1. Se coloca la torre en posición haciendo pasar por el reactor un flujo continuo de etileno (2L/min.) para evitar la entrada de aire al reactor.
2. Se adiciona 1L del disolvente (heptano) al reactor, previamente medido en la bureta.
3. Se satura el disolvente con etileno, a la mitad de la presión de trabajo aproximadamente para tener una diferencia de presión con la que sea posible la carga del catalizador.



4. Se adiciona el scavenger (TEA) haciendo pasar por el reactor un flujo continuo de etileno (2L/min.) para evitar la entrada de aire al reactor.
5. Para la polimerización con H₂ se adiciona este gas hasta controlar la relación hidrógeno/etileno mediante el micro GC (cromatografía de gases).
6. En las reacciones donde se evalúe el efecto de las trazas de 1-buteno, se adicionan 5 ml de 1-buteno, previamente medidos en una bureta presurizada con 4 bar de etileno y arrastrados con una mayor presión de etileno (únicamente en el último estudio).
7. Se carga el catalizador arrastrándolo con un flujo continuo de etileno hasta alcanzar la presión de trabajo.
8. Se activa el software de adquisición de datos Adkir para dar inicio a la adquisición de los datos de cada una de las variables del proceso.

4.3.3. Desmontaje y limpieza

Una vez transcurrida la hora de reacción esta se detiene y se procede a la limpieza del sistema, siguiendo los siguientes pasos:

1. Se detiene la adquisición de datos presionando el botón STOP del software Adkir.
2. Se detiene la agitación, la calefacción y se abre la línea de refrigeración, para enfriar el reactor.
3. Una vez frío el reactor, se ventea, se desmonta y se limpia.
4. El polímero obtenido se filtra en un kitasato, con un embudo Büchner a vacío.
5. Se procede a montar, presurizar y calentar el reactor.

El polímero será secado en una estufa a 70°C hasta obtener peso constante.

4.4. Estudio preliminar de homopolimerización

El estudio preliminar se llevó a cabo sin hidrógeno de manera que se obtuvieran las condiciones óptimas de operación (de temperatura y volumen de TEA) para el siguiente estudio. Las condiciones de reacción que fueron evaluadas son:



- Temperatura (°C): 85, 70 y 55
- Presión etileno (bar): 8 y 5.5
- Volumen TEA (ml): 0.5, 1 y 2

4.5. Estudio de polimerización con hidrógeno

Con la temperatura y el volumen del co-catalizador óptimos obtenidas en el estudio de homopolimerización se llevó a cabo la polimerización de etileno en presencia de hidrógeno a las siguientes condiciones:

- Presión etileno (bar): 8, 5.5
- Relación H_2/C_2 (mol/mol) : 0.015, 0.05, 0.1

4.6. Estudio de la polimerización de etileno en presencia de hidrógeno y trazas de 1-buteno

Puesto que el proyecto será extrapolado a un proceso en continuo bimodal, se estudió cómo afectarían trazas de comonómero a la productividad del proceso y las propiedades del polímero obtenido alimentando en el primer reactor el comonómero y el agente de transferencia de cadena en el segundo (modo inverso en el proceso en serie). Para ello, a las presiones de etileno y las relaciones de hidrógeno/etileno utilizadas en el anterior estudio se le añadieron 5 ml de 1-buteno.

4.7. Caracterización del polietileno

4.7.1. GPC

En la última década, GPC se ha establecido firmemente como un medio para la determinación de medidas promedio del peso molecular y de las distribuciones del peso molecular. El GPC hace uso de una columna, o series de columnas, rellenas con partículas de un substrato poroso. El término gel refiere a un polímero reticulado que será hinchado por el disolvente usado.



Éste es quizás el tipo más común de sustrato, pero se utilizan otros, por ejemplo, las cuentas de cristal porosas. La columna se mantiene en una temperatura constante, y el disolvente se pasa a través de él con un flujo constante.

Al inicio, se inyecta una pequeña cantidad de disolución del polímero el principio de la columna. El flujo del disolvente conduce al polímero a través de la columna. Las moléculas más pequeñas en la muestra tienen de fácil acceso a los poros del sustrato y se difunden dentro y fuera de los poros, siguiendo una ruta tortuosa mientras que progresan a través de la columna. Las moléculas grandes se eliminan, por efecto de tamiz molecular, con los intersticios del empaquetado.

Un detector sensible a la concentración se coloca a la salida de la columna. El detector más común es un refractómetro diferencial, que mide la diferencia en el índice de refracción entre el disolvente puro y la disolución del polímero que sale de la columna. También se puede utilizar detectores ultravioletas o infrarrojos si el polímero posee un cierto grupo que absorba la radiación.

Los ensayos realizados para este proyecto se llevaron a cabo siguiendo la norma PNT-PD-03. Se llevó a cabo a una temperatura de 145°C utilizando 1,2,4-triclorobenceno como disolvente y un flujo de 1ml/min.

En la *Ilustración 20* se observa un diagrama típico obtenido por caracterización mediante GPC, representando el peso molecular frente a la fracción de peso.

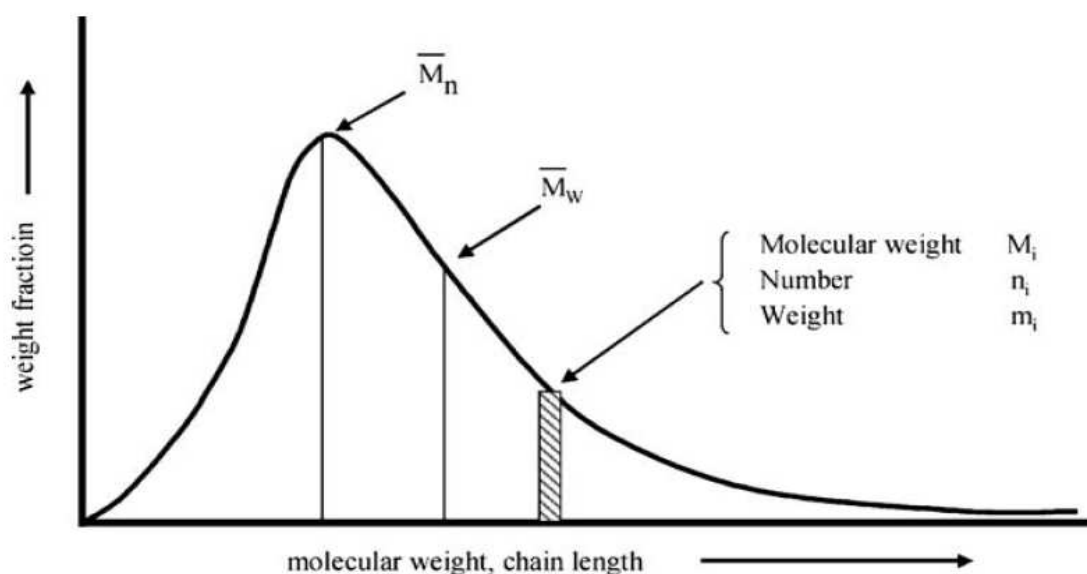


Ilustración 20. Diagrama típico obtenido por caracterización mediante GPC.



Esta técnica proporciona una serie de datos muy relevantes a la hora de cuantificar el peso molecular del polímero resultante. Uno de estos datos representaría el peso total del polímero dividido entre el número total de moléculas del mismo, denominado, peso molecular promedio en número (\overline{M}_n). Este peso molecular es necesario debido a que existen propiedades del polímero que será función del número de moléculas del mismo (como las propiedades coligativas).

Para obtener la fórmula de \overline{M}_n primero hay que darse cuenta que la distribución de pesos moleculares no es una función continua de M (peso molecular). Por lo tanto, no son válidos todos los valores de M , únicamente los diferentes múltiplos del peso molecular del monómero (M_0). Los posibles valores de M forman un conjunto de valores discretos definidos como M_i . Y siendo N_i el número de polímeros con peso molecular M_i , entonces el peso total del polímero será:

$$\text{Peso Total} = \sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i \quad \text{Ecuación 1}$$

Y el número total de moléculas de polímero será:

$$\text{Número Total} = \sum_{i=1}^{\infty} N_i \quad \text{Ecuación 2}$$

Por lo tanto, el peso molecular medio en número será:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} \quad \text{Ecuación 3}$$

Si se define la concentración del polímero como:

$$c_i = \frac{N_i M_i}{V} \quad \text{Ecuación 4}$$

El peso molecular medio en número se puede definir también como:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} c_i}{\sum_{i=1}^{\infty} c_i / M_i} \quad \text{Ecuación 5}$$



Por otro lado, los polímeros tendrán propiedades que dependan no sólo del número de moléculas, sino también del tamaño o el peso de las mismas (como la dispersión de la luz). Por esto, se define el peso molecular promedio en peso \overline{M}_w . Para calcularlo, se sustituye el valor de N_i por $N_i M_i$, obteniéndose:

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i} \quad \text{Ecuación 6}$$

Expresado en términos de concentración:

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} c_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} c_i} \quad \text{Ecuación 7}$$

Para DPM de anchuras finitas el peso molecular promedio en peso es siempre mayor que el peso molecular promedio en número. La relación entre ambas establece la anchura de la distribución, definiéndose el término como polidispersidad (I)²:

$$I = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad \text{Ecuación 8}$$

4.7.2. DSC

La calorimetría diferencial de barrido es una eficaz herramienta de análisis par caracterizar las propiedades térmicas de un polímero. Permite la determinación de las temperaturas de fusión, cristalización y las temperaturas mesomorfas de transición (vítrea, T_g , y de fusión, T_m) y las correspondientes entalpías y los cambios de entropía, y la caracterización de la transición vítrea y otros efectos que muestran los cambios, ya sea en la capacidad calorífica o en un calor latente.

En cuanto al modo de operación, la DSC tiene dos posiciones para la colocación de muestras, una para la muestra objeto de investigación y otra para una muestra de referencia, que suele ser un crisol vacío o un relleno con un material inerte²².

La información que se puede obtener a partir de un análisis por DSC se muestra en diagramas denominados termogramas, donde se representa el flujo de calor frente a la temperatura, como se muestra en la *Ilustración 21*:

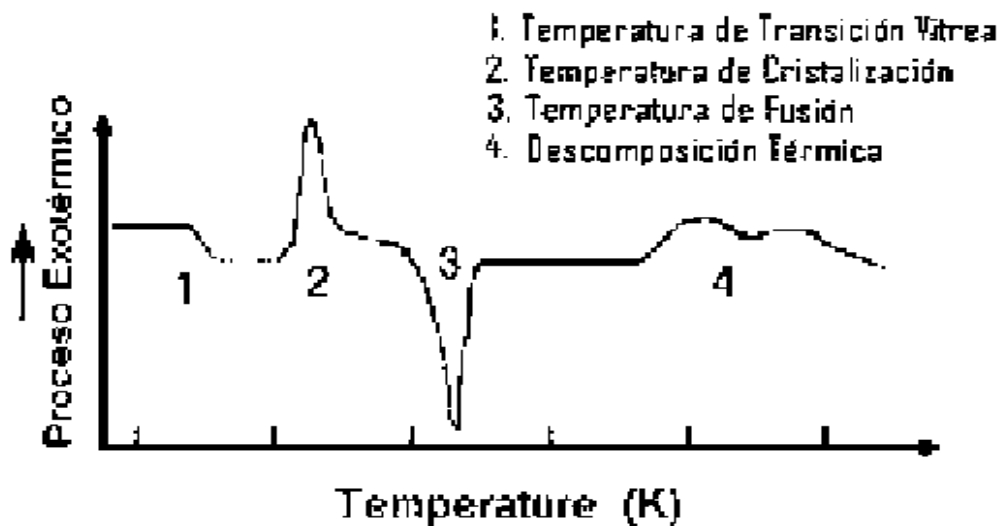


Ilustración 21. Termograma típico de un polímero semicristalino

Todos los polímeros obtenidos serán analizados por DSC con la finalidad de obtener la temperatura de fusión (temperatura pico de la endoterma de fusión, representado por el pico 3 en la *Ilustración 21*) y el grado de cristalinidad del material.

El método utilizado sigue la norma ISO 11357-3:99/Amd 1:05, UNE-EN ISO 11357-1:97, con un barrido de temperaturas de 23 a 160°C y una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 10°C/min. Los patrones de calibración utilizados fueron Indio (NIST2232) y Galio (NIST2234) y se utilizó nitrógeno como gas inerte con un caudal de 30 ml/min, además de haber realizado previamente un barrido de calentamiento para borrar la historia térmica del material.

4.7.3. SEM

Esta técnica es utilizada cuando son necesarias imágenes con una alta resolución tridimensional de la morfología superficial. Cuando un haz de electrones de alta energía incide sobre una muestra, estos interactúan con los átomos que la componen produciendo señales que contienen información sobre la topografía de la superficie de la muestra, la composición y otras propiedades como la conductividad eléctrica.



Al incidir el haz de electrones en la muestra se producen electrones secundarios y rayos-X. Mediante un detector se detectan estos electrones secundarios que son emitidos por una superficie con bajo consumo de energía (50 eV). Las muestras de polímeros son normalmente recubiertos por algún metal como el oro para minimizar los daños producidos por el haz de electrones y para conseguir alcanzar un valor de conductividad.

El equipo consta de un cañón de electrones, que es el que emite el haz, equipado normalmente con un cátodo de filamento de wolframio. Se utiliza este metal debido a que posee un punto de fusión más alto y una presión de vapor más pequeña que el resto de los metales, por lo que puede ser calentado en mayor medida, y tiene un bajo coste.

El haz de electrones, que normalmente tiene una energía de 0,5 a 40 keV, es enfocado por una o las dos lentes del condensador sobre un espacio de entre 0,4 y 5 nm de diámetro. Cuando el haz de electrones interactúa con la muestra, los electrones pierden energía por la dispersión y la absorción. El intercambio de energía entre el haz de electrones y la muestra resulta de la reflexión de los electrones de alta energía por la dispersión elástica, la emisión de electrones secundarios por la dispersión inelástica y la emisión de radiación electromagnética, cada una de las cuales pueden ser detectados por detectores especializados. El haz de la corriente absorbida por la muestra se puede también detectar y utilizar para crear imágenes de la distribución de la muestra. La imagen puede ser captada por un tubo de rayos catódicos de alta resolución, pero en las máquinas modernas es capturada digitalmente en un ordenador¹.



5. PRESENTACIÓN DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Resultados del estudio preliminar de la homopolimerización

Los resultados obtenidos para el estudio realizado de homopolimerización se presentan en la *Tabla 1*. Los datos de interés que contiene son la masa de polímero obtenida (en gramos), y la actividad catalítica expresada en masa de polímero por mol de metal (Zr) y hora y bar, cuyo cálculo es descrito en el *APÉNDICE I. CÁLCULO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA*

Tabla 1. Resultados obtenidos para el estudio de homopolimerización

<i>P (bar)</i>	<i>T(°C)</i>	<i>V_{TEA} (mL)</i>	<i>m PE (gr)</i>	<i>AC (gPE/mol Zr.h.bar)</i>	
8	85	0,5	11,01	1,56E+06	
		1	10,48	1,54E+06	
		2	14,49	5,29E+06	
	70	0,5	6,55	9,33E+05	
		1	6,34	9,07E+05	
		2	7,71	1,10E+06	
5,5	55	0,5	3,32	4,73E+05	
		1	3,72	5,29E+05	
		2	3,42	4,86E+05	
	8	85	0,5	6,33	1,31E+06
			1	8,34	1,73E+06
			2	9,06	1,88E+06
70		0,5	3,97	8,21E+05	
		1	4,09	8,48E+05	
		2	5,14	1,07E+06	
55	0,5	2,5	5,18E+05		
	1	2,05	4,25E+05		
	2	2,47	5,12E+05		

El valor máximo de actividad catalítica se obtuvo para 85°C, 8 bares y 2 ml de TEA, $5,29 \cdot 10^6$ gPE/mol Zr.h.bar, mientras que el valor mínimo fue $4,25 \cdot 10^5$ gPE/mol Zr.h.bar, para 70°C, 5,5 bares y 1 ml de TEA.



Inicialmente se realizó un estudio de la influencia de TEA sobre la actividad catalítica, realizando una polimerización con 3 ml y otra con 4 ml, a parte de los tres volúmenes descritos en la metodología, para 85°C y 8 bar. Los resultados que se obtuvieron fueron los expuestos en la *Tabla 2*:

Tabla 2. Resultados de la actividad para el estudio del efecto de TEA

V_{TEA} (mL)	AC (gPE/mol Zr.h.bar)
0,5	1,56E+06
1	1,54E+06
2	5,29E+06
3	2,04E+06
4	1,98E+06

A continuación se representa la gráfica de la actividad frente al volumen de TEA utilizado:

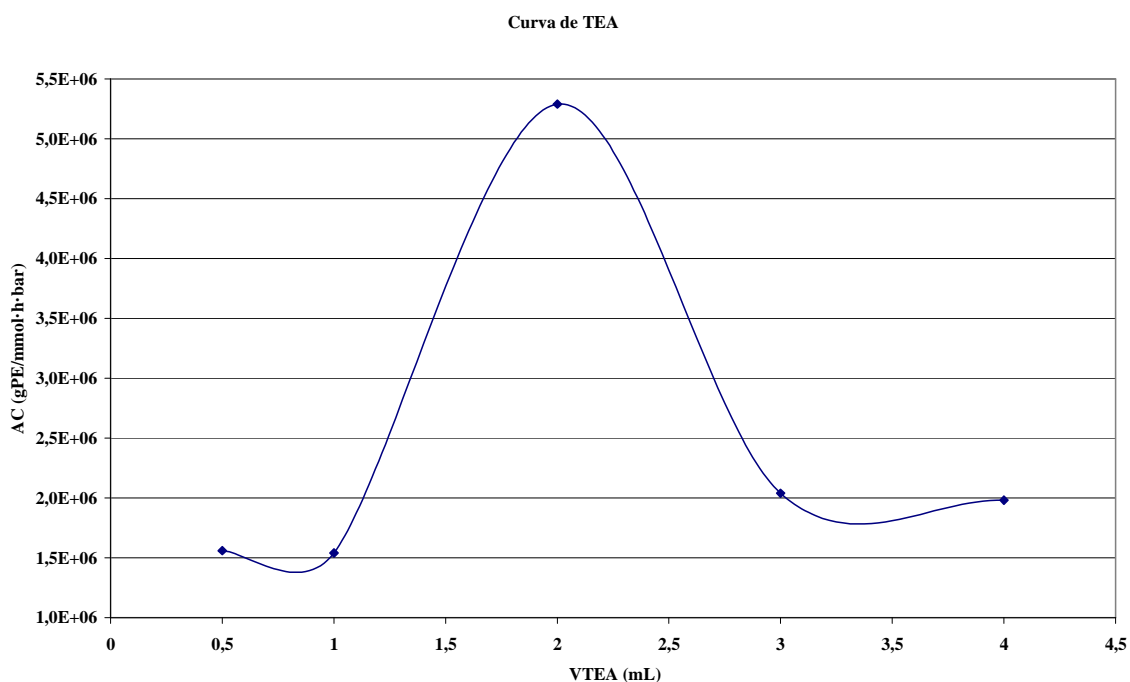


Ilustración 22. Representación de la actividad catalítica frente V_{TEA} .

En la *Ilustración 22* se observa un máximo en la actividad catalítica para los 2 ml de TEA y una caída de la actividad para volúmenes superiores, esto ocurre debido a que hasta 2 ml se consigue eliminar del medio cualquier impureza existente, pero a medida que el volumen supera este valor ya no quedarían impurezas en el seno de reacción y el TEA podría participar en la



polimerización dando lugar a reacciones secundarias de transferencia de aluminio, disminuyendo la actividad catalítica al no permitir que reaccione el etileno. Es por esto, que se decidió continuar utilizando los tres valores indicados en la metodología (0,5; 1 y 2 ml respectivamente).

En la *Tabla 1*, se observa que el comportamiento es similar para ambas presiones y en cuanto a la masa de polímero y la actividad catalítica, puesto que son proporcionales, también presentan el mismo comportamiento ante los cambios de las variables. Conforme aumenta la temperatura, tanto para una presión y un volumen de TEA constante, la actividad catalítica aumenta tal y como se muestra en la *Ilustración 23*. Esto se debe a que la cinética de reacción se ve favorecida con la temperatura según la ecuación de Arrhenius.

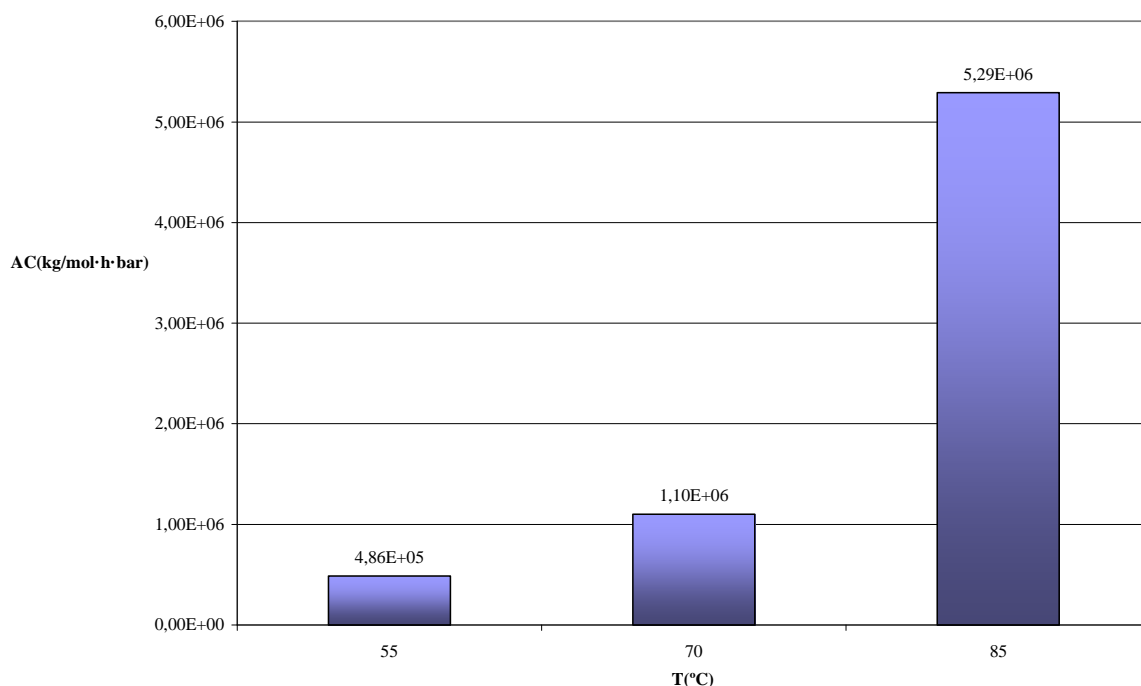


Ilustración 23. Resultado de la actividad catalítica frente a la T para P= 8 bar y V_{TEA}=2ml.

Se observa en la *Ilustración 24* la existencia de una variación significativa en la actividad catalítica entre 0,5 y 1 ml de TEA, a excepción, de los experimentos realizados a 55°C, en los que se observa un comportamiento sin una tendencia clara en función de la cantidad de scavenger utilizado. Los valores obtenidos para estos volúmenes de scavenger son mucho menores que para 2 ml debido a que el TEA no logra eliminar completamente las posibles impurezas que puedan haber en el medio de reacción dando lugar a actividades más bajas, tal y como demuestra la *Ilustración 24*:

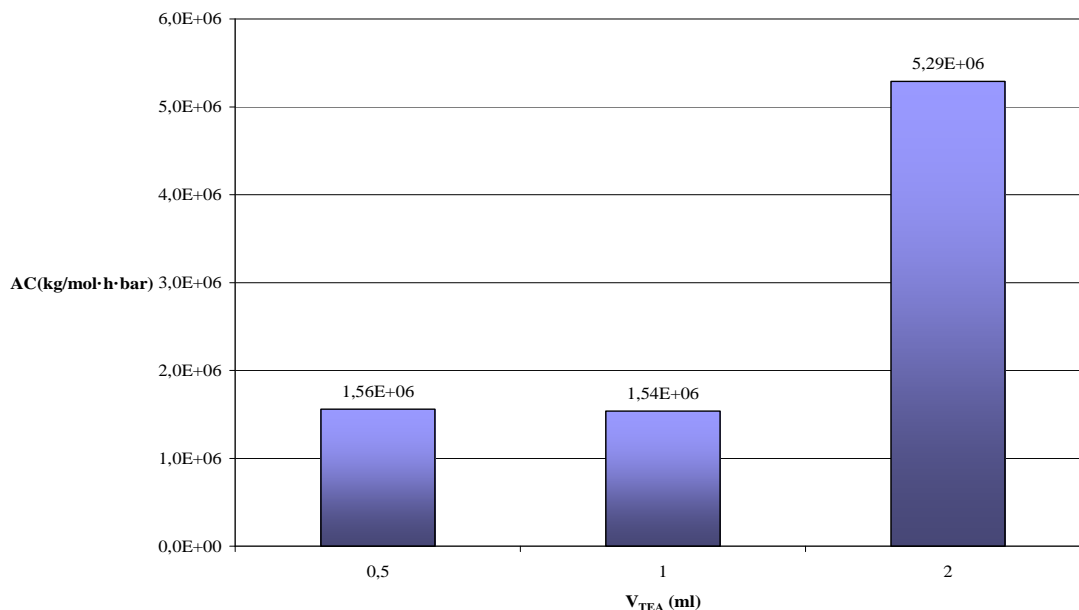


Ilustración 24. Resultados de la actividad catalítica frente a V_{TEA} para $T=85^{\circ}C$ y $P=8$ bar.

Por último, la otra variable que puede afectar al sistema es la presión. En líneas generales un aumento de la presión, favorece la formación de polímero aumentando su productividad debido a que se está incrementando la solubilidad de etileno monómero en el medio de reacción por lo que será más probable que pueda reaccionar para formar el polímero, de acuerdo con la *Ilustración 25*. Este comportamiento es distinto para $85^{\circ}C$ y 1ml de TEA y para $55^{\circ}C$ a 0,5 y 2 ml de TEA, en los que la actividad cae.

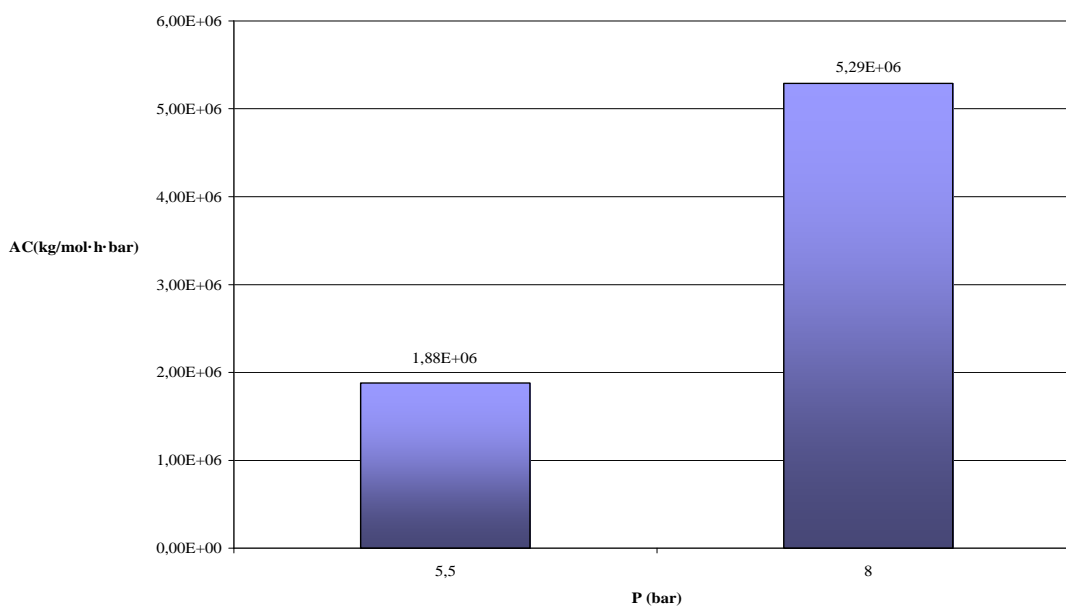


Ilustración 25. Resultados de la actividad catalítica frente a la P para $T=85^{\circ}C$ y $V_{TEA}=2ml$.



5.2. Resultados del estudio de la polimerización con hidrógeno

Para este estudio se eligieron los valores de las variables donde se observó la mayor actividad catalítica, de modo, que las siguientes polimerizaciones se llevaron a cabo a una $T = 85$ °C y con un $V_{TEA} = 2\text{ml}$.

Los resultados de la actividad catalítica obtenidos en el estudio de la polimerización de etileno con hidrógeno como agente de transferencia de cadena se muestran en la *Tabla 3*:

Tabla 3. Resultados de las actividades catalíticas para la polimerización con hidrógeno

<i>P(bar)</i>	<i>H₂/C₂⁼</i>	<i>m PE (gr)</i>	<i>AC (gPE/mol Zr.h.bar)</i>
8	0,015	3,67	5,25E+05
	0,05	1,36	1,94E+05
	0,1	0,91	1,29E+05
5.5	0,015	2,38	4,95E+05
	0,05	1,44	3,00E+05
	0,1	0,66	1,37E+05

Se observa en la *Tabla 3* que a medida que aumenta la presión parcial de H₂ la tendencia de la actividad catalítica es de descender, debido a que para una misma presión en el sistema, si se aumenta la presión parcial de H₂, estaría aumentando la concentración de hidrógeno en el medio de reacción y por tanto, reduciéndose la de etileno, provocando así dos cosas: una que las reacciones de transferencia de H₂ se produzcan con mayor probabilidad y por lo tanto que la productividad caiga y en segundo lugar que al tener menor concentración de etileno, disminuya la velocidad de reacción y por tanto la productividad de polímero.

A continuación se realiza una comparativa entre las actividades catalíticas de la homopolimerización y la polimerización con hidrógeno, para conocer como afecta el agente de transferencia de cadena a la producción de polímero.



Tabla 4. Comparación de las actividades catalíticas para la homopolimerización y la polimerización con hidrógeno

<i>P</i> (bar)	$H_2/C_2^=$	<i>m</i> PE (gr)	AC (gPE/mol Zr.h.bar)
8	0	14,49	5,29E+06
	0,015	3,67	5,25E+05
	0,05	1,36	1,94E+05
	0,1	0,91	1,29E+05
5.5	0	9,06	1,88E+06
	0,015	2,38	4,95E+05
	0,05	1,44	3,00E+05
	0,1	0,66	1,37E+05

Se si realiza la representación gráfica de la comparación se observa que la actividad va cayendo desde el valor máximo, correspondiente a la homopolimerización, hasta el mínimo, correspondiente a la máxima presión parcial de hidrógeno, siguiendo el comportamiento citado anteriormente.

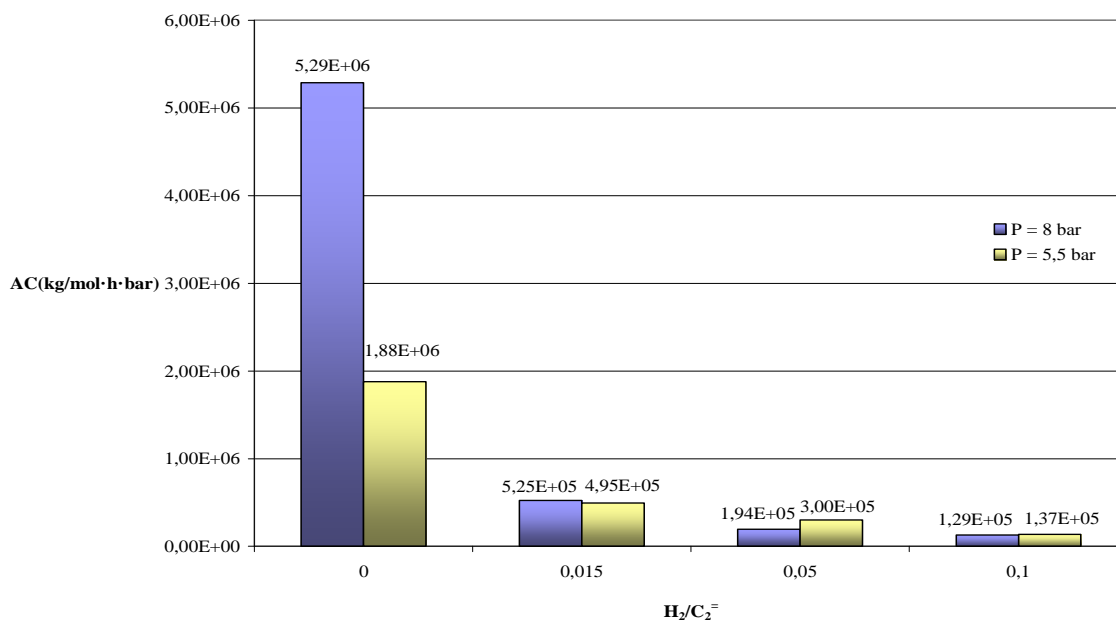


Ilustración 26. Resultados de la actividad catalítica frente a la relación $H_2/C_2^=$ en función de *P*.



5.3. Resultados del estudio de la polimerización con hidrógeno y trazas de 1-buteno

Se estudió el efecto en la actividad catalítica si se realizara el proceso bimodal en discontinuo y quedarán trazas de comonómero en el reactor al llevar a cabo la polimerización con el agente de transferencia de cadena.

Tabla 5. Resultados para la polimerización con hidrógeno y trazas de 1-buteno

<i>P(bar)</i>	<i>V_{1-buteno} (ml)</i>	<i>H₂/C₂⁼</i>	<i>m PE (gr)</i>	<i>AC (gPE/mol Zr.h.bar)</i>
		0,015	1,72	119
8	5	0,1	0,3	21
		0,015	1,06	107
5.5	5	0,1	0,5	50

La introducción de trazas de comonómero, aún siguiendo las tendencias de producción que la homopolimerización y polimerización con hidrógeno, provoca una evidente disminución en la producción del polímero. Como ya se ha explicado el estudio se realizó para comprobar si al extrapolar al proceso en serie para la obtención de PE bimodal se pudiera realizar el proceso inverso, es decir, primero obtener la fracción de alto peso molecular y posteriormente la de bajo peso molecular sin que las trazas que pudieran quedar de 1-buteno para la segunda etapa afectaran al peso molecular y la cristalinidad necesarios para el producto final. Este efecto se observa en el punto de caracterización 5.4.

Por otro lado, también se deseaba conocer si el comonómero era capaz de aumentar las actividades catalíticas obtenidas en homopolimerización. Estas actividades son bajas, de acuerdo con lo hallado en bibliografía para polimerizaciones con catalizadores metallocenos (aunque con distintos ligandos). Como se observa en la *Tabla 5* las actividades utilizando el comonómero son aún más bajas. Esto es debido a que al introducir el comonómero la coordinación del mecanismo de reacción se produce más lentamente, provocando menores actividades. Debido a esto no resultaría satisfactorio realizar el proceso en serie inverso desde el punto de vista de la actividad catalítica.



5.4. Caracterización del polietileno

Todos los ensayos de caracterización de los polietilenos obtenidos fueron llevados a cabo por LATEP de la URJC.

5.4.1. GPC

Los resultados obtenidos para la caracterización por GPC en el caso de la homopolimerización se representan en la *Tabla 6*:

Tabla 6. Resultados de la caracterización por GPC para la homopolimerización

<i>P (bar)</i>	<i>T(°C)</i>	<i>V_{TEA} (mL)</i>	<i>M_w(g/mol)</i>	<i>Polidispersidad</i>
8	85	0,5	513291	3,12
		1	480234	2,82
		2	453187	2,78
	70	0,5	794364	3,32
		1	676614	3,4
		2	563319	3,73
5,5	55	0,5	629442	3,6
		1	519962	3,02
		2	659415	3,68
	85	0,5	752055	2,86
		1	450398	2,77
		2	346095	2,54
5,5	70	0,5	388448	2,41
		1	440189	3,20
		2	626186	2,85
	55	0,5	447668	2,37
		1	371030	2,39
		2	411462	2,25

Los valores del M_w obtenidos oscilan en el intervalo 346095 – 794364 g/mol, correspondientes a 5,5 bares, 85°C y 2 ml de TEA y 8 bares, 70°C y 0,5 ml de TEA.



De los resultados de la *Tabla 6* se pueden obtener diversos resultados. En líneas generales, para una temperatura y presión constante, el aumento del volumen del cocatalizador provoca una disminución de M_w . Esto se puede deber a que al aumentar la cantidad de cocatalizador en el medio, exista mayor probabilidad de que se produzcan reacciones de transferencia al aluminio, provocando una terminación de la cadena de polímero más temprana que para volúmenes más pequeños. Para 55°C este comportamiento se ve un poco alterado y para 70°C a 5,5 bares el efecto es el contrario. Si se representa la DPM, tal y como muestra la *Ilustración 27* se observa que en el caso de 2 y 1 ml, el máximo se encuentra prácticamente en la misma posición y las campanas dibujan la misma forma, por lo que no existen variaciones del M_w significativas entre estos volúmenes. Sin embargo, para 0,5ml la DPM se encuentra desplazada hacia valores más altos de M_w , por lo que para este volumen parece que las reacciones de transferencia al aluminio no estén teniendo lugar y se obtengan polímeros de mayores pesos moleculares.

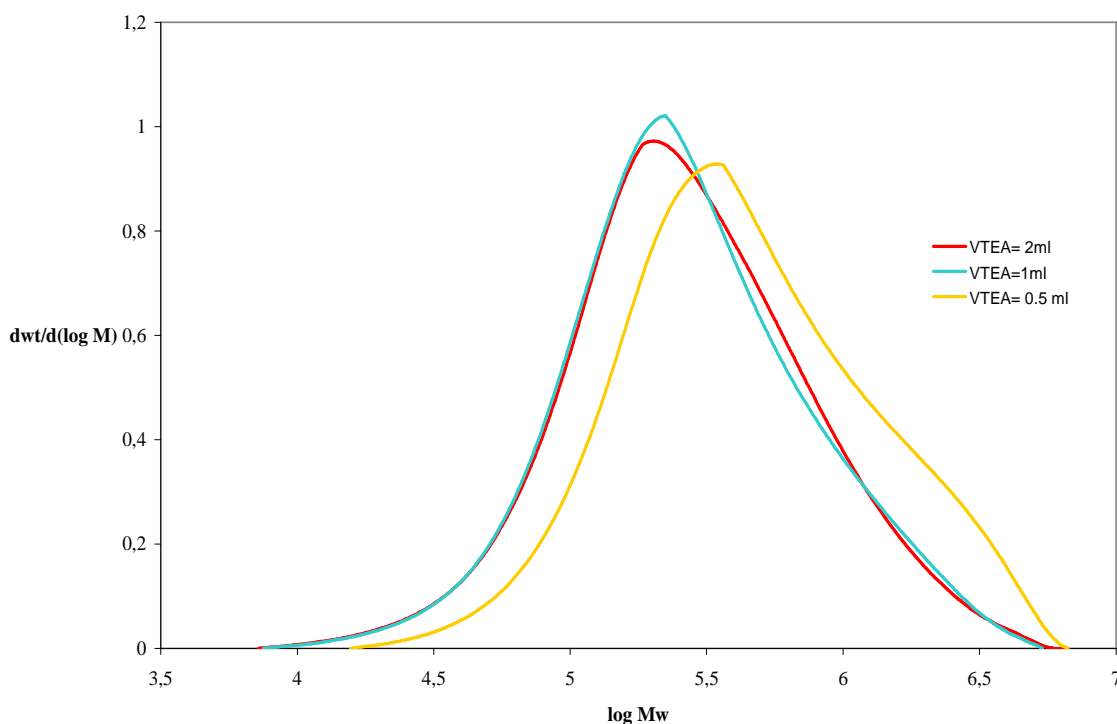


Ilustración 27. DPM para P = 8 bar y T =85°C

Se observa también que un aumento de presión suele conducir a un incremento de M_w , posiblemente causado por la mayor probabilidad de que una molécula de etileno encuentre un sitio activo debido a la mayor concentración de monómero en el medio de reacción, lo que daría lugar a crecimientos de cadena mayores. Únicamente para los valores de 85°C y 0,5ml de TEA y 70°C y



2 ml de TEA el comportamiento es el contrario. En la DPM representada en la *Ilustración 28* se observa este aumento para 8 bares:

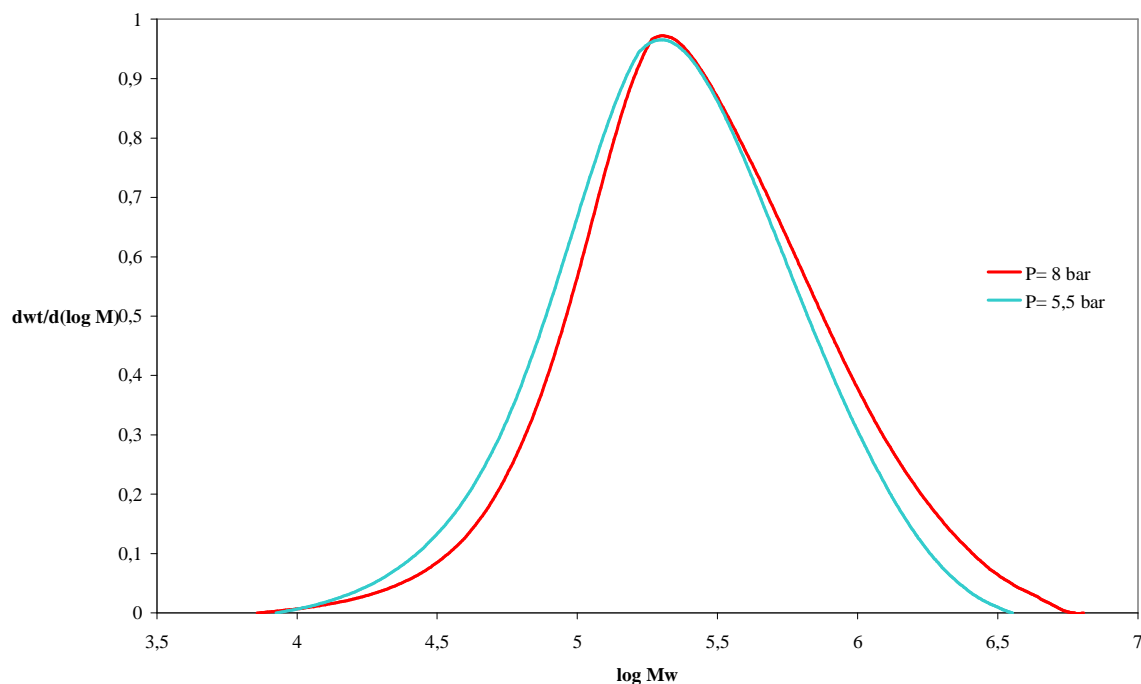


Ilustración 28. DPM para $T = 85^{\circ}\text{C}$ y $V_{\text{TEA}} = 2 \text{ ml}$

Por último, se observó que el efecto de la temperatura no está del todo bien definido. Un aumento de temperatura provoca un aumento de la cinética de la reacción de propagación, pero también para ciertas temperaturas un aumento en la cinética de las reacciones de transferencia.

Para 8 bares y 2 ml de TEA un aumento de la temperatura provoca un descenso de M_w probablemente causado porque las condiciones de operación. Este incremento de temperatura hace aumentar la constante cinética de la reacción de propagación obteniéndose el máximo de actividad catalítica. Sin embargo, también se ven favorecidas las cinéticas de las reacciones de transferencia, dando lugar a un descenso del peso molecular. Por otra parte, para 8 bares y 0,5 y 1 ml y 5,5 bares y 2 y 1 ml el comportamiento es distinto. Entre 55 y 70°C el M_w aumenta, ya que la cinética de la reacción de propagación es mayor que la cinética de las reacciones de transferencia. No obstante, al alcanzar los 85°C se ven favorecidas cinéticamente las reacciones de transferencia en comparación con la de propagación provocando que el M_w descienda. En la *Ilustración 29* e *Ilustración 30* se pueden observar algunos de estos comportamientos:

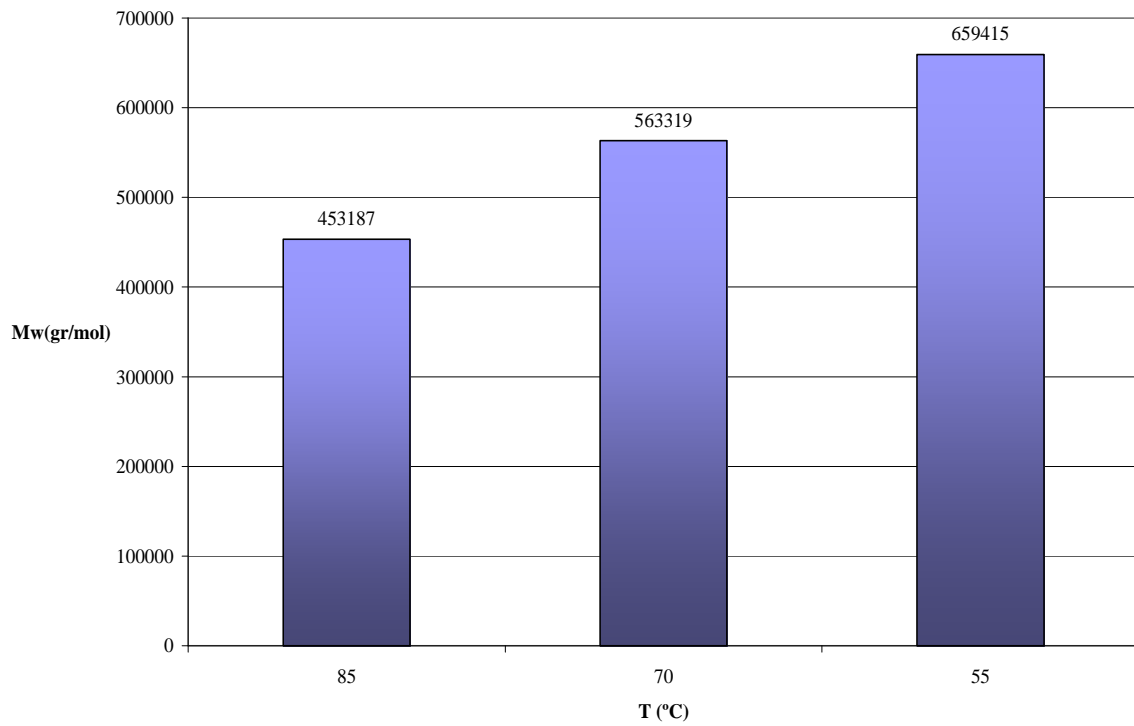


Ilustración 29. Variación de M_w con T a $P = 8$ bar y $V_{TEA} = 2$ ml.

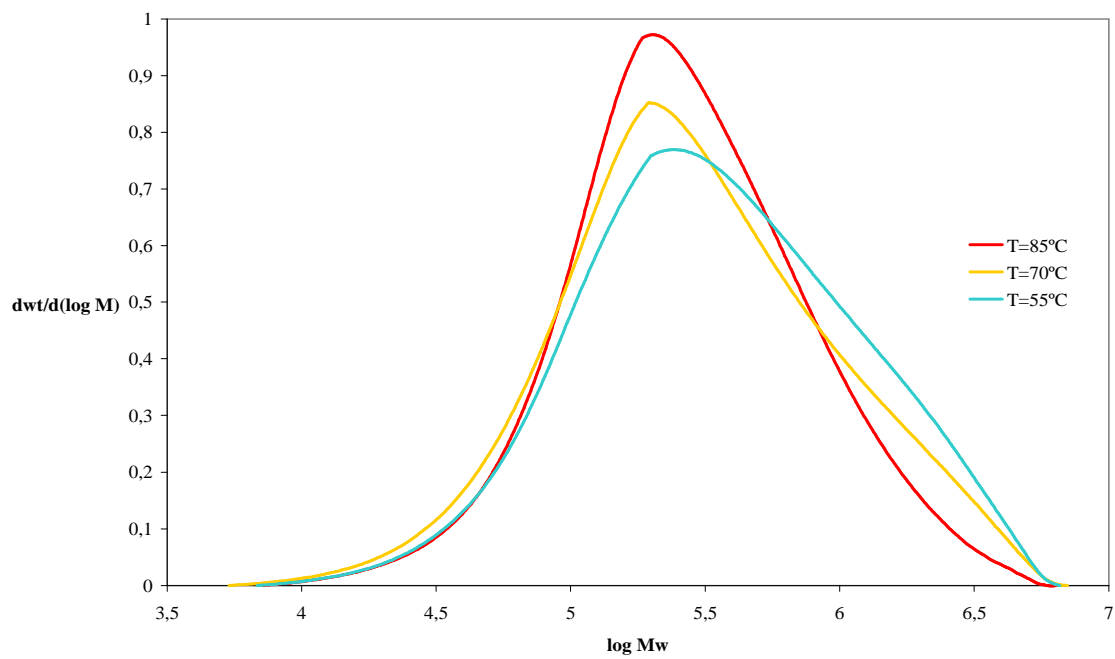


Ilustración 30. DPM para $P = 8$ bar y $V_{TEA} = 2$ ml



Se observa que al aumentar la temperatura las DPM se hacen más estrechas. Esto se debe, como se explicó anteriormente, a que a mayores temperaturas se ven favorecidas en mayor medida las reacciones de transferencia de cadena, dando lugar a polímeros con menores M_w . Por contraposición, a menores temperaturas tanto las velocidades de las reacciones de propagación serán mayores dando tiempo a que el polímero crezca más. Por lo tanto, la gran mayoría de las cadenas formadas tendrán M_w mayores, de ahí que las DPM sean más anchas.

En la *Tabla 7* se representan los resultados de la polimerización con hidrógeno:

Tabla 7. Resultados de la caracterización por GPC para la polimerización con hidrógeno

<i>P (bar)</i>	<i>H₂/C₂⁼</i>	<i>M_w(g/mol)</i>	<i>Polidispersidad</i>
8	0,015	112332	3,31
	0,05	42664	2,84
	0,1	26018	2,30
5,5	0,015	89991	2,61
	0,05	43407	2,61
	0,1	64943	4.79

Se aprecia el efecto esperado del H₂ como agente de transferencia de cadena, el cual provoca un descenso de M_w con el aumento de la relación hidrógeno/etileno. Esto es debido a que las reacciones de transferencia tendrán lugar en mayor medida cuanto mayor sea la cantidad de H₂ en el sistema, dando cadenas de polímeros más cortas y por lo tanto menores M_w . El uso de agente de transferencia de cadena es claramente satisfactorio, puesto que el aumento de la relación hidrógeno/etileno provoca la disminución del peso molecular del PE obtenido, alcanzando, con una relación hidrógeno/etileno de 0,1 para una presión total de 8 bares, un peso molecular de unos 26000 gramos/mol, perteneciente al intervalo de la fracción de bajo peso molecular bibliográfico para un PE bimodal (20000-40000 g/mol). El efecto no se aprecia así para una presión de 5,5 bares, para la cual, el peso correspondiente al valor de la relación de 0,1 es superior al de la relación 0,05. El descenso producido, para la presión de 8 bares, en relación con la homopolimerización se observa en la *Ilustración 31*:

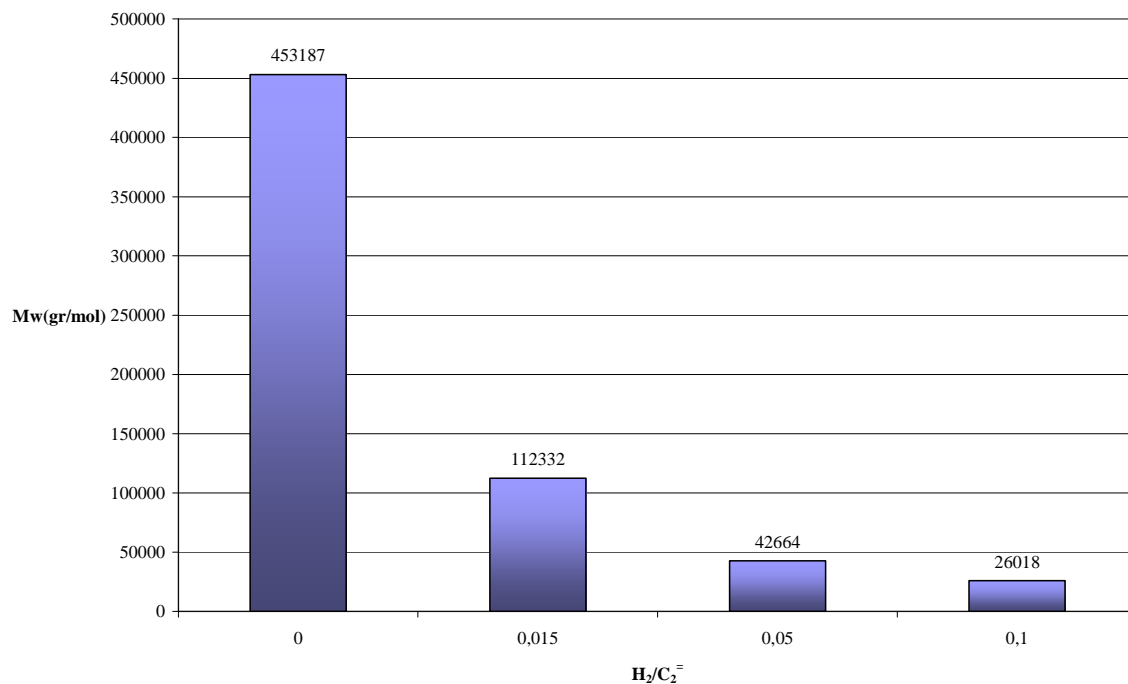


Ilustración 31. Comparación de los Mw en homopolimerización y polimerización con hidrógeno.

Este comportamiento se puede observar también en la DPM representada en la Ilustración 32 :

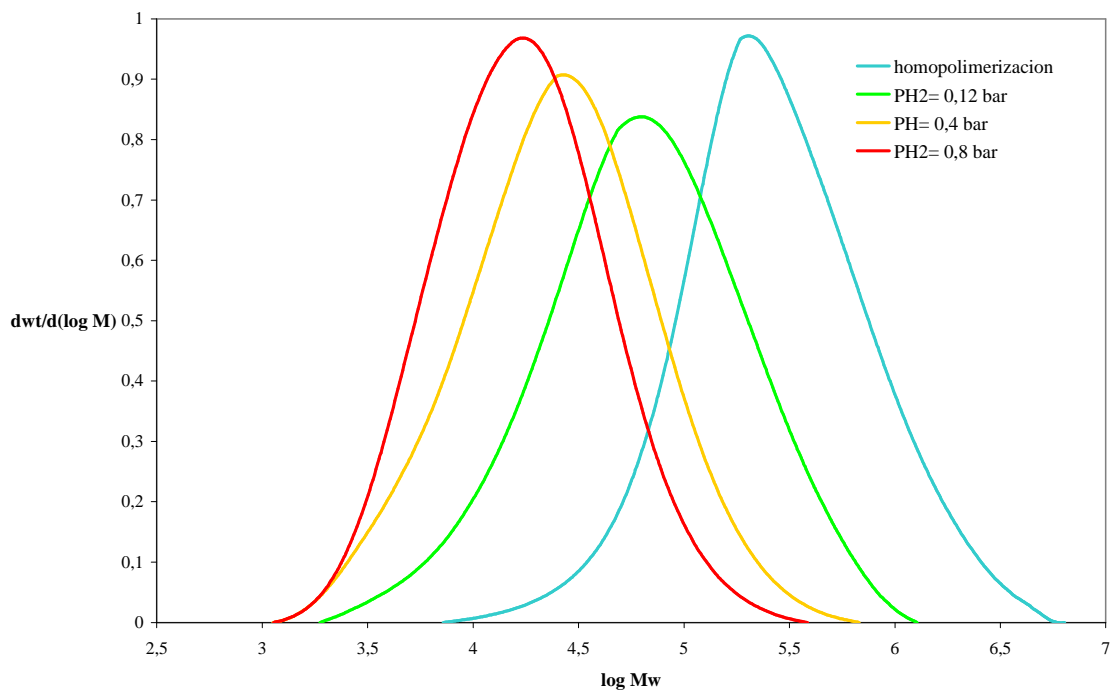


Ilustración 32. Comparación DPM de homopolimerización y polimerización con H_2 para 8 bar.



En todas las ilustraciones anteriores se observan unas DPM entre 2-4, correspondientes a las bibliográficas para el uso de metallocenos⁴.

A continuación, se muestran en la los resultados de los M_w y polidispersidad obtenidos para la polimerización con hidrógeno y 1-buteno:

Tabla 8. Resultados de la caracterización por GPC para la polimerización con hidrógeno y 1-buteno

<i>P (bar)</i>	<i>H₂/C₂⁼</i>	<i>M_w(g/mol)</i>	<i>Polidispersidad</i>
8	0,015	116248	3,15
	0,1	134429	3,27
5,5	0,015	256743	6.31
	0,1	277062	4.98

En la *Tabla 8* para 5,5 bares se observan valores de la polidispersidad muy elevados para tratarse de un catalizador metalloceno. Estos valores pueden estar causados por una mala transferencia de materia durante la polimerización o la existencia de algún poro del catalizador con más de un centro activo. Lo más probable es que este ocasionado por el primer efecto, puesto que, el catalizador utilizado fue el mismo en todos los experimentos y únicamente se observaron estos valores de polidispersidad en el uso de hidrógeno con comonomero.

Por último se realiza una comparativa entre los M_w para el caso de la polimerización con hidrógeno con y sin 1-buteno los resultados se muestran en la *Tabla 9*:

Tabla 9. Comparación de los pesos moleculares con y sin trazas de 1-buteno

<i>P (bar)</i>	<i>H₂/C₂⁼</i>	<i>M_w(g/mol)</i>	<i>M_w(g/mol) con sin 1-buteno</i>	<i>M_w(g/mol) con 1-buteno</i>
8	0,015	112332		116248
	0,1	26018		134429
5,5	0,015	89991		256743
	0,1	64943		277062



Representando los valores gráficamente:

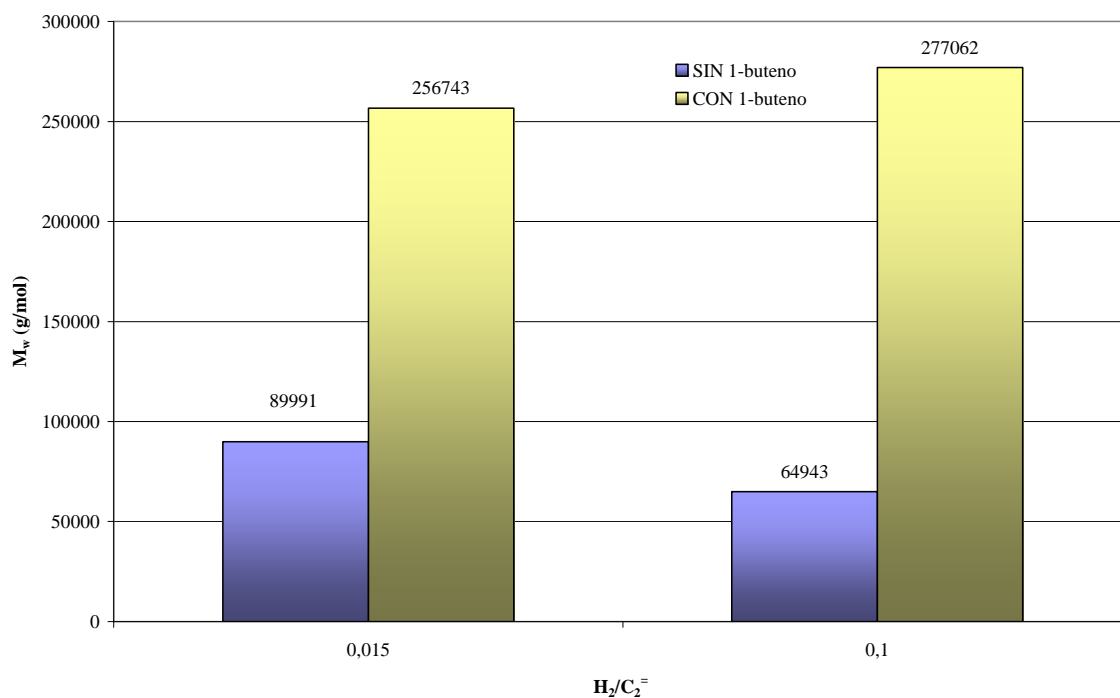


Ilustración 33. Comparación de M_w para la polimerización con hidrógeno con y sin 1-buteno para $P = 5,5$ bares.

Se observa en la *Ilustración 33* que la introducción de trazas de comonómero en el sistema, inhibe el efecto desactivador del hidrógeno, impidiendo así un control del peso molecular del polímero obtenido. Esto se debe a que no tendrían lugar las reacciones de transferencia de hidrógeno, mientras que el comonómero se estaría introduciendo en la cadena dando lugar a mayores pesos moleculares.



5.4.2. DSC

Los resultados obtenidos para la caracterización mediante DSC se presentan en la *Tabla 10*:

Tabla 10. Resultados de la caracterización por DSC en homopolimerización

<i>P (bar)</i>	<i>T(°C)</i>	<i>V_{TEA} (mL)</i>	<i>T_m(°C)</i>	<i>%χ_c</i>
85		0,5	134	49,4
		1	134	52,8
		2	135	59
8	70	0,5	134	48,1
		1	134	48,5
		2	135	50,9
55		0,5	133	44,7
		1	133	47,8
		2	133	57,1
85		0,5	134	50,5
		1	135	56,4
		2	135	60,5
5,5	70	0,5	133	47,5
		1	134	47,6
		2	134	52,3
55		0,5	133	44,8
		1	133	46,2
		2	133	48,4

La cristalinidad obtenida se encuentra entre los valores de 44,7% y 60,5%. Por su parte, la temperatura de fusión para el PE no varía en función de ninguna de las variables de proceso y se mantiene constante entre 133 y 135°C. Esto es debido a que el espesor lamelar de todos los polímeros obtenidos es similar, de manera que se necesitará la misma energía para fundir ese polímero, dando como resultado temperaturas de fusión muy parecidas.

Los factores que determinan esta temperatura para un polímero cristalino parcialmente cristalino son dos: las fuerzas intermoleculares, que son las responsables de la agregación



molecular y pueden expresarse como la energía cohesiva o la energía necesaria para separar una molécula del agregado sólido o líquido (íntimamente ligadas a la entalpía) y la rigidez o flexibilidad de la cadena, dependiendo ésta de la mayor o menor facilidad para la rotación alrededor de los enlaces covalentes de la cadena (inversamente relacionada con la entropía), de acuerdo con la expresión:

$$T_m = \frac{\Delta H_m}{\Delta S_m}$$

Siendo ΔH_m y ΔS_m la entalpía y entropía de fusión por mol respectivamente. Por lo tanto, un polímero será tanto más cristalino cuanto más rígidas sean sus cadenas y cuanto más fuertes sean las interacciones existentes entre ellas. Este grado de cristalinidad se calcula de la siguiente manera:

$$\% \chi_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^{100\%}}$$

Siendo ΔH_m la entalpía específica de fusión de la muestra y $\Delta H_m^{100\%}$ la entalpía específica de fusión del PE 100% cristalino. Se observa en los resultados que la cristalinidad aumenta con la temperatura y el volumen de TEA utilizado, esto es debido a que en el fundido de un polímero, las fuerzas intramoleculares de éste son reemplazadas por interacciones polímero-fundido, lo que contribuye a la reducción de los entrelazamientos de cadena polimérica y, por tanto, a aumentar el aislamiento de dichas cadenas, con lo que cada una de ellas puede participar individualmente en el crecimiento de la superficie cristalina²³. Este efecto se ve favorecido al aumentar la temperatura, tal y como se muestra en la *Ilustración 34*.

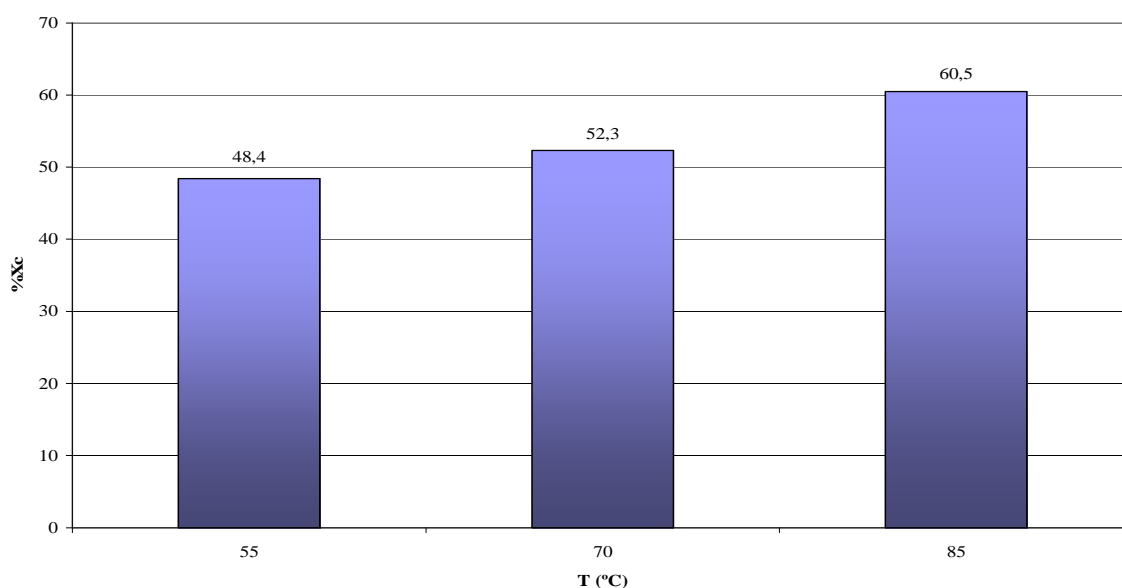


Ilustración 34. Variación de la %χ_c con la temperatura.



La caracterización por DSC de la cristalinidad de un polímero se mide tras dos barridos de fusión. Al aumentar la temperatura el M_w disminuye, de manera que al fundir el polímero, cuanto menor sea el M_w , menores serán los impedimentos difusionales dando lugar a polímeros más cristalinos. Como se observó en el punto 5.4.1., el peso molecular del polímero disminuye con la temperatura, es por esto que a 85°C se observan los mayores valores para la cristalinidad.

En cuanto a la presión, no se aprecia efecto aparente en la cristalinidad del polímero para las dos presiones utilizadas.

En el caso de la polimerización con hidrógeno los resultados se representan en la *Tabla 11*:

Tabla 11. Resultados DSC en polimerización con hidrógeno

<i>P (bar)</i>	<i>H₂/C₂=</i>	<i>T_m(°C)</i>	<i>%χ_c</i>
8	0,015	137	75
	0,05	138	82
	0,1	136	83,2
5,5	0,015	140	75,1
	0,05	140	80,2
	0,1	140	78,8

El comportamiento para la variación de presión es similar que para el caso de la homopolimerización. Por su parte, la relación hidrógeno/etileno parece tener un efecto significativo en la cristalinidad entre 0,015 y 0,05, mientras que entre 0,05 y 0,1 variación es mínima. De acuerdo con la *Tabla 7*, un aumento en la relación hidrógeno/etileno provoca un descenso del peso molecular lo que daría lugar menores impedimentos difusionales en el fundido obteniéndose mayores cristalinidades.

Por su parte, para la temperatura de fusión, la relación hidrógeno/etileno no parece tener efectos significativos para 5,5 bares, sin embargo, existe una diferencia hasta de 2 grados en el caso de 8 bares, que sí pueden ser debidos a un aumento en el espesor de la lamela que provoque estos cambios en la temperatura, o a la propia sensibilidad del equipo con el que se realizó el ensayo. La variación de la cristalinidad con la presión de hidrógeno se muestra en la *Ilustración 35*.

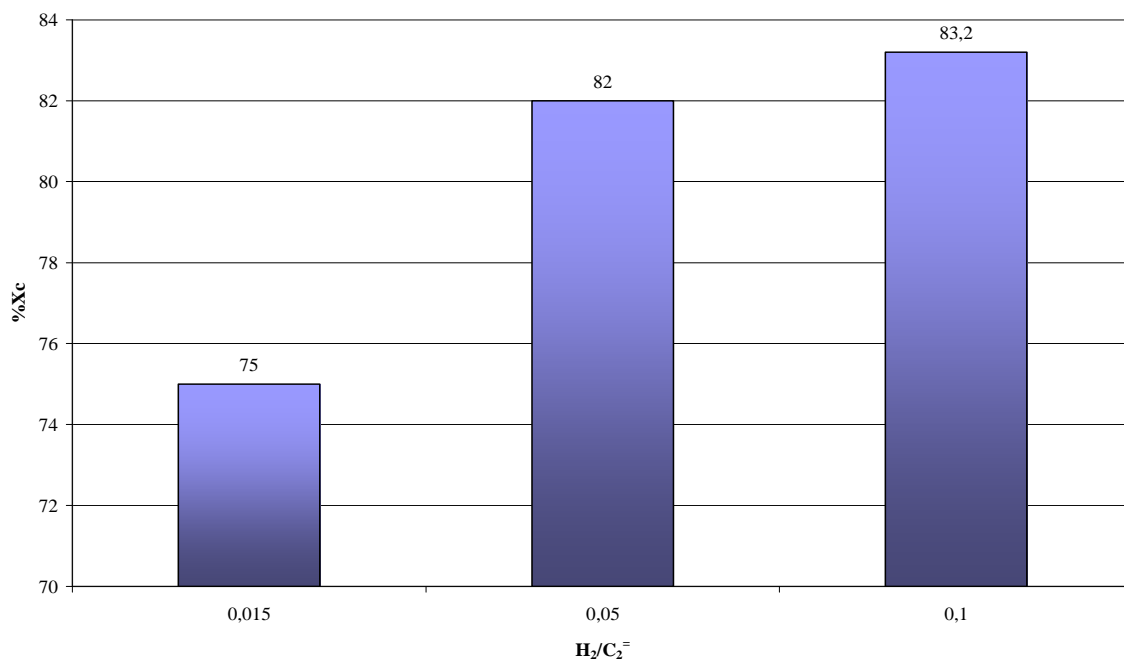


Ilustración 35. Variación % χ_c con la relación H_2/C_2 para 8 bar.

En la *Ilustración 36* se muestran las temperaturas de fusión para la homopolimerización y polimerización con hidrógeno para 8 bar (en los termogramas representados los picos en la dirección negativa en el eje de ordenadas representan procesos endotermos).

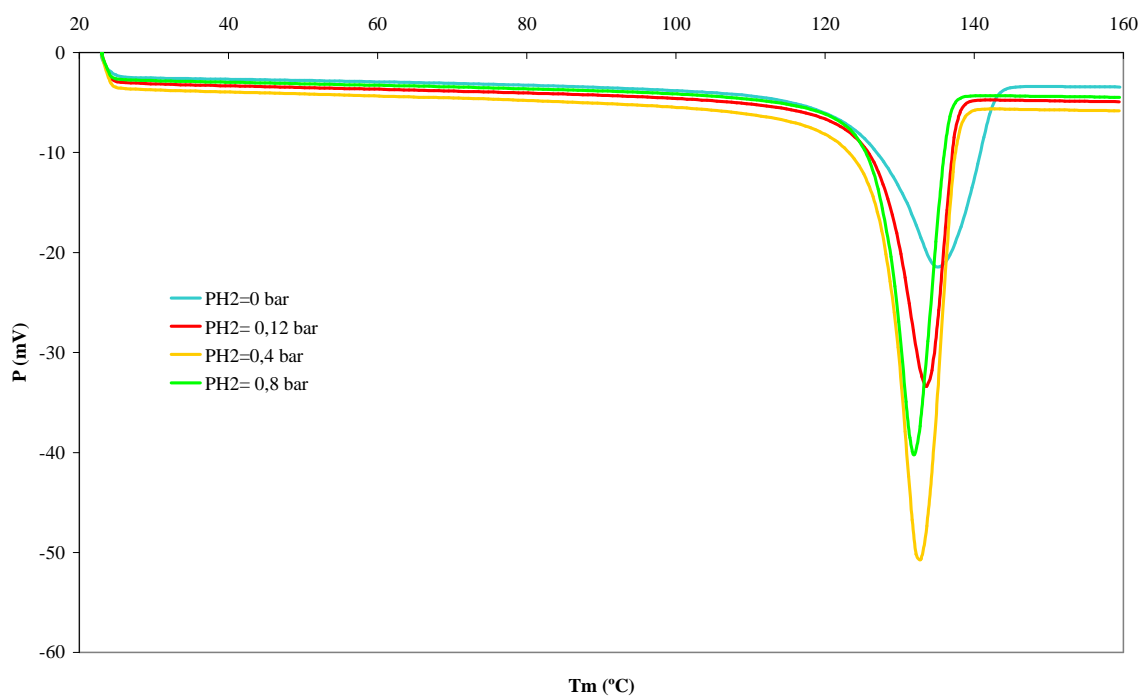


Ilustración 36. Termogramas para la homopolimerización y polimerización con H_2 a 8 bar.



Se observa en *Ilustración 36* como la adición de H₂ provoca que el tamaño de los picos aumenten en comparación con la homopolimerización, esto sucede puesto que al utilizar H₂ la cristalinidad del polímero aumenta, y por lo tanto, es necesaria más energía para fundir la lamela.

A continuación se muestran los resultados obtenidos para la polimerización con hidrógeno y trazas de 1-buteno.

Tabla 12. Resultados DSC en polimerización con hidrógeno y 1-buteno

<i>P (bar)</i>	<i>H₂/C₂⁼</i>	<i>1-buteno (ml)</i>	<i>T_m(°C)</i>	<i>%χ_c</i>
8	0,015	5	125	45,2
	0,1		122	41,8
5,5	0,015	5	140	58,7
	0,1		135	44

A continuación, en la *Tabla 13* se comparara la cristalinidad y la temperatura de fusión del PE obtenido mediante la polimerización con hidrógeno con y sin 1-buteno.

Tabla 13. Comparación de la cristalinidad con y sin trazas de 1-buteno

<i>P (bar)</i>	<i>H₂/C₂⁼</i>	<i>%χ_c sin</i>	<i>%χ_c con</i>	<i>T_m sin</i>	<i>T_m con</i>
		<i>1-buteno</i>	<i>1-buteno</i>	<i>1-buteno (°C)</i>	<i>1-buteno(°C)</i>
8	0,015	75	45,2	137	125
	0,1	83,2	41,8	136	122
5,5	0,015	75,1	58,7	140	140
	0,1	78,8	44	140	135

Se observa claramente en la *Ilustración 37*, un elevado descenso de la cristalinidad al introducirle pequeñas trazas de comonomero, debido a que se estarían introduciendo ramificaciones en la cadena de polímero d manera que los impedimentos difusionales en el fundido serían mayores dando lugar a menores cristalinidades. Esto indica que el proceso inverso de obtención de PE bimodal se vería perjudicado puesto que no se conseguiría las cristalinidades deseadas provocando un claro descenso de la rigidez del producto final.

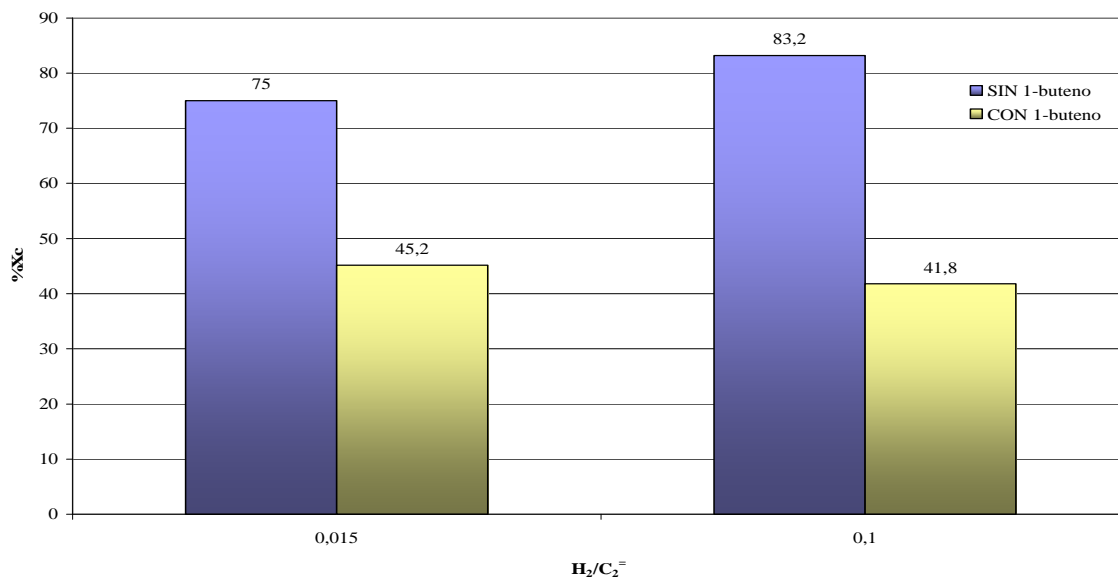


Ilustración 37. Comparación % χ_c para la polimerización con hidrógeno con y sin 1-buteno para 8 bares.

Esto es debido, a que la adición del comonómero provoca la incorporación de defectos cristalinos dentro de las lamelas como extremos de la cadena o como ramas cortas, formando capas de defectos entre los bloques cristalinos. En las regiones amorfas interlaminares, las macromoléculas están enlazadas, como en los polímeros amorfos, o se forman conexiones entre lamelas, conocidas como moléculas enlazantes. Esto implica que el espesor de la lamela disminuye provocando un descenso en la temperatura de fusión, tal y como se observa la *Ilustración 38*:

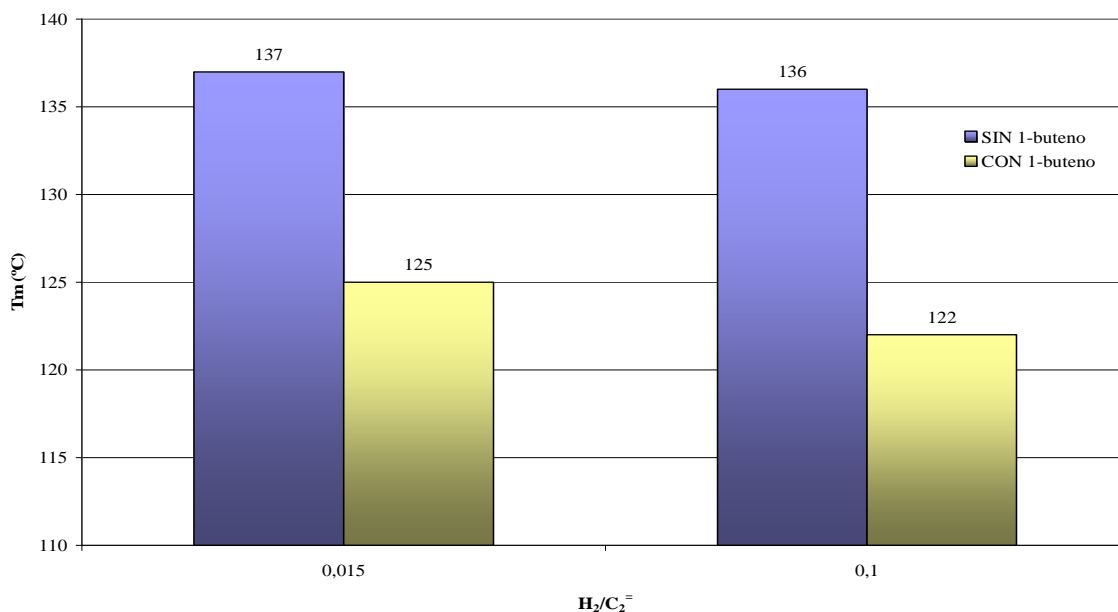


Ilustración 38. Comparación T_m para la polimerización con hidrógeno con y sin 1-buteno para 8 bares.



Este descenso de la temperatura de fusión, al disminuir el espesor de la lamela, es debido a que es necesaria menos energía para fundir la lamela, esto se puede apreciar claramente en la *Ilustración 39*, ya que los picos del termograma en los que se utilizó 1-buteno son mucho más pequeños que en los que únicamente se utilizó H_2 . Además, estos picos son más anchos que los correspondientes a homopolimerización y polimerización con hidrógeno, esto es debido a que al introducir defectos cristalinos, al ser fundido el polímero existe un mayor rango de temperaturas de fusión en las cadenas. Para una presión de 5,5 bares este efecto no se observa para una relación hidrógeno/etileno de 0,015.

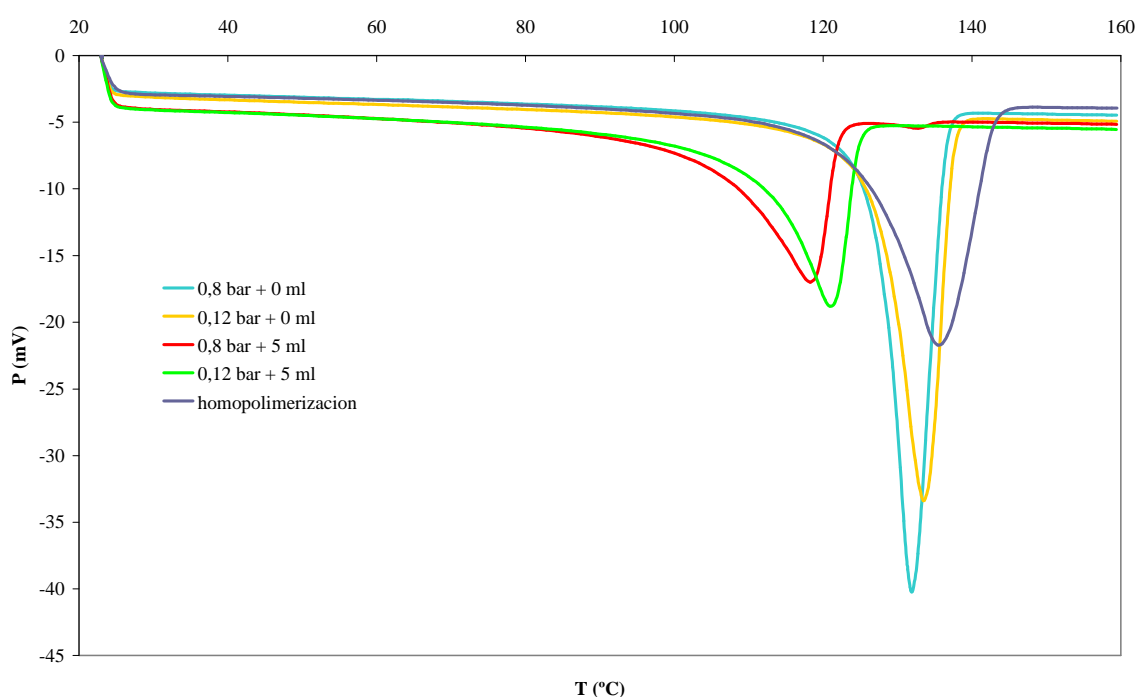


Ilustración 39. Termogramas comparativos para la polimerización con hidrógeno con y sin 1-buteno a 8 bares.

5.4.3. SEM

La caracterización por SEM se realiza para comprobar el efecto de réplica de las partículas de polímero y las características superficiales y el tamaño de partículas.

A continuación se representan las SEM comparativas entre una de las partículas de polímero obtenidas en la experimentación del presente proyecto y una partícula de sílica reportada de la literatura. Se puede comprobar el efecto de réplica entre ambas partículas. La partícula de



polímero replica la morfología esférica de la partícula de sílice donde estaba soportado el catalizador.

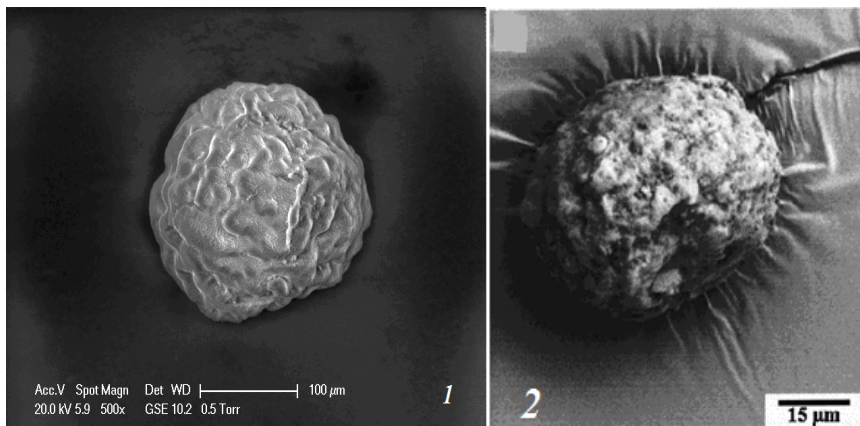


Ilustración 40. Comparación entre una partícula de polietileno (1) y una partícula de sílice (2).

En la *Ilustración 41* se observa la variación del tamaño de partículas en función de la presión de trabajo. En este caso existe una pequeña variación del tamaño, aproximadamente unas 20 o 30 μm mayor la partícula formada a 5,5 bares.

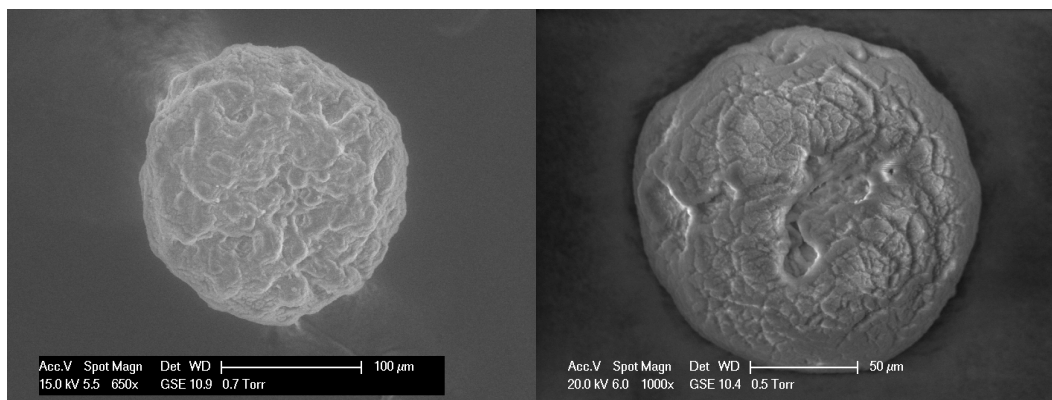


Ilustración 41. Comparación caracterización partículas para $P = 5,5$ y 8 bares.

La temperatura provoca que el tamaño de partícula aumente debido a que la velocidad de reacción en función de la ecuación de Arrhenius se ve favorecida y por lo tanto las partículas crecerán en menor tiempo. Por su parte, a mayores temperaturas las partículas presentan morfologías ligeramente más lobulares y rugosas.

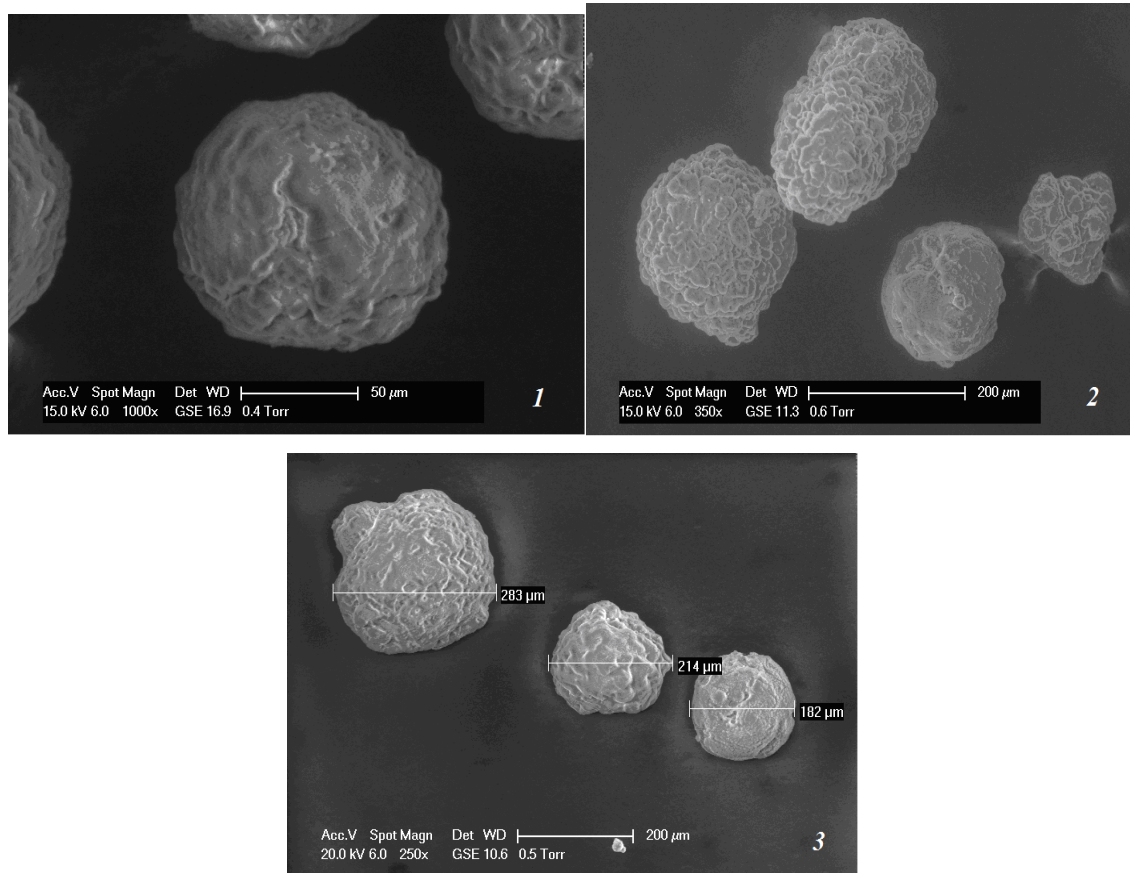
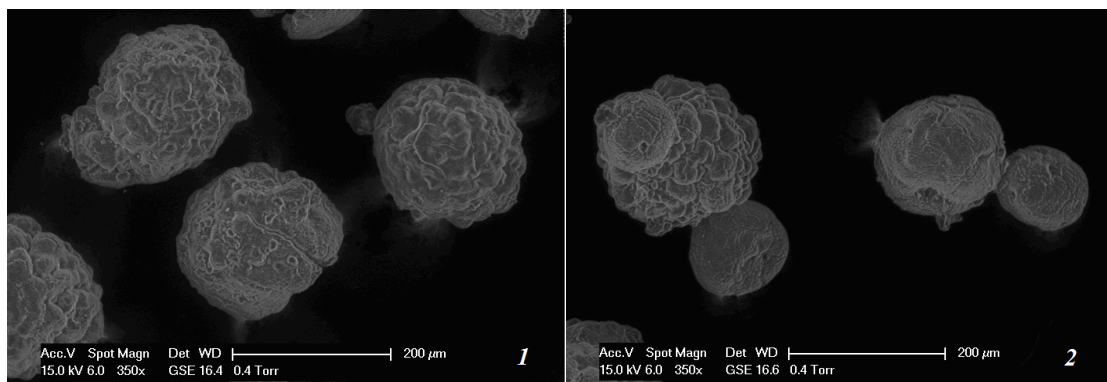


Ilustración 42. Comparación caracterización en función de T; 1.T= 55°C, 2.T= 70°C, 3.T= 85°C.

El aumento del volumen de TEA no parece tener efectos significativos en el tamaño ni la morfología de partícula, tal y como se observa en la *Ilustración 43*.



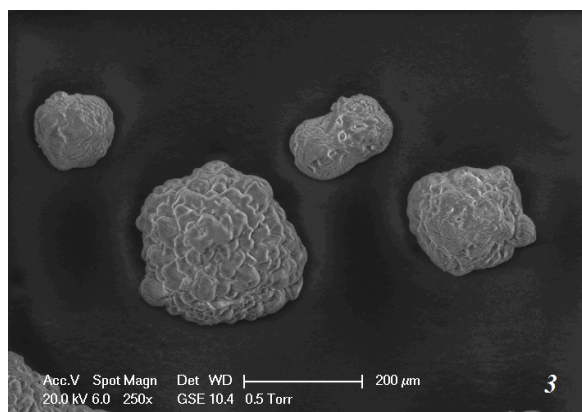
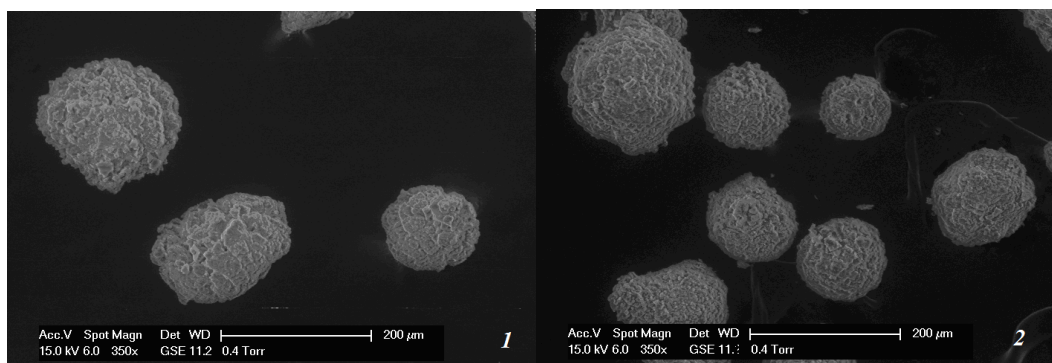


Ilustración 43. Comparación caracterización en función de V_{TEA} ; 1. $V_{TEA} = 0,5ml$, 2. $V_{TEA} = 1ml$, 3. $V_{TEA} = 2ml$.

En la *Ilustración 44* se observa la variación de que sufren las partículas en función de la relación hidrógeno/etileno. A medida que aumenta la relación, aparece un mayor número de partículas de menores tamaños. Esto se debe a que conforme aumenta la solubilidad del hidrógeno en el medio de reacción, las reacciones de transferencia de este se dan en mayor medida, dando lugar a polímeros de menores pesos moleculares.

Sin embargo, si se compara la superficie de estas partículas con alguna de las expuestas en las ilustraciones anteriores, se observa el efecto del hidrógeno en la textura de la partícula. El uso de hidrógeno da lugar a partículas más rugosas, no tan lobulares y lisas como las obtenidas por homopolimerización.



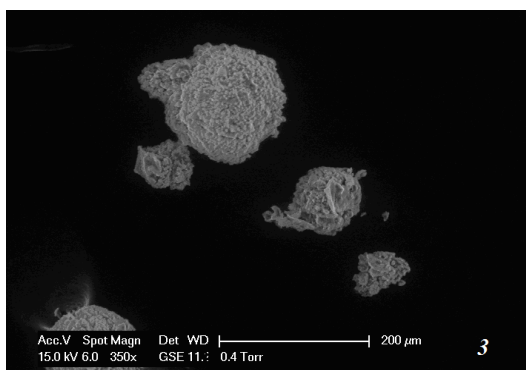


Ilustración 44. Comparación caracterización en función de relación hidrógeno/etileno;

1. $H_2/C_2 = 0,015$, 2. $H_2/C_2 = 0,05$, 3. $H_2/C_2 = 0,1$.

No se observan diferencias significativas en el tamaño de partículas para los polímeros obtenidos mediante polimerización con hidrógeno con y sin 1-buteno, tan y como se muestra en la *Ilustración 45*.

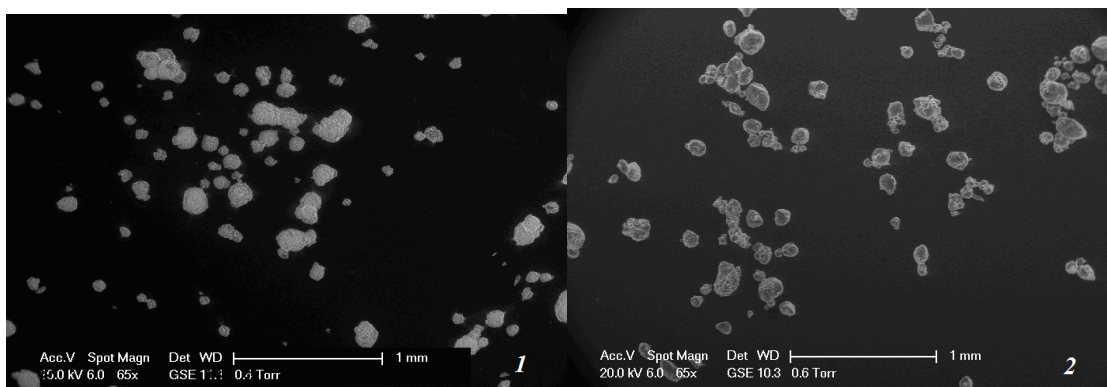


Ilustración 45. Comparación caracterización entre polimerización con hidrógeno sin y con 1-buteno;

1. Sin 1-buteno, 2. Con 1-buteno



6. CONCLUSIONES

- La actividad catalítica aumenta al incrementarse la temperatura ya que se ve favorecida la cinética de la reacción según la ecuación de Arrhenius, alcanzando máximos de hasta $5,29 \cdot 10^6$ gPE/mol Zr·h·bar.
- La cantidad de TEA utilizada presenta un máximo de actividad catalítica, correspondiente a un volumen de 2 ml, y posteriormente disminuye. Para este volumen la actividad llega a incrementarse hasta en un 300%.
- En líneas generales un aumento de presión provoca aumentos en la actividad catalítica debido a que la cantidad de etileno en el medio de reacción es mayor y en consecuencia, mayor es la facilidad para que se produzca la polimerización. Aunque este comportamiento presenta algunas excepciones, en las que la actividad se ve ligeramente reducida.
- Un incremento en la relación hidrógeno/etileno lleva consigo un descenso de la actividad catalítica ya que disminuye la concentración de etileno monómero en el medio de reacción y por lo tanto disminuye la probabilidad de que se de la polimerización, y por otro lado, se verían favorecidas las reacciones de transferencia de hidrógeno.
- La incorporación de 1-buteno a la polimerización con hidrógeno provoca claros descensos de a actividad catalítica llegando a valores mínimos de entre 20 y 119 gPE/mol Zr·h·bar.
- Los pesos moleculares obtenidos en homopolimerización varían entre los 346095 y 794364 g/mol.



- La temperatura produce un efecto anómalo para presiones bajas, para las cuales el aumento de la temperatura inicialmente provoca un aumento del peso molecular, causado por un aumento en la cinética de reacción. Y para los valores más elevados de temperatura las cinéticas de las reacciones de transferencia se ven más favorecidas que las cinéticas de las reacciones de propagación ocasionando descensos del peso molecular. Esta es la posible causa de la disminución del peso molecular para el caso de presiones mayores.
- El aumento de la relación hidrógeno/etileno hace disminuir el peso molecular ya que el aumento de la concentración del H_2 facilitará las reacciones de transferencia, dando lugar a cadenas más cortas y por lo tanto, con menores pesos moleculares (se llega a reducir hasta los 26018g/mol), que a su vez se traduce en cristalinidades mayores que alcanzan valores de 83,2%.
- La incorporación de comonómero en la polimerización con hidrógeno provoca aumentos del peso molecular respecto a la polimerización únicamente con hidrógeno debido a que se inhibe el efecto del hidrógeno como agente de transferencia de cadena. Además se obtienen para 5,5 bares valores de la polidispersidad muy elevados en relación a los obtenidos con metallocenos. Esto puede ocurrir por una mala transferencia de materia durante la polimerización o que en los poros del catalizador existen más de un centro activo.
- El aumento de la temperatura se traduce en un aumento de la cristalinidad, debido a que el peso molecular del polímero disminuye con la temperatura y por lo tanto al fundirlo los impedimentos difusionales son menores y la cristalinidad aumenta.
- Se observa un claro descenso de la cristalinidad entre la polimerización con hidrógeno, sin y con comonómero. El uso de este provoca la incorporación de defectos cristalinos en las lamelas bien sea en los extremos de las mismas o bien como ramas cortas, dando lugar a capas de defectos entre los bloques cristalinos.
- La incorporación de comonómero en la polimerización con hidrógeno provoca descensos en la temperatura de fusión de hasta 14°C.



- La caracterización por SEM demuestra que tiene lugar el fenómeno de réplica entre las partículas de polímero obtenidas y las partículas de sílice en las que se encuentra soportado el catalizador, dando lugar a partículas esféricas.
- El uso del metaloceno es óptimo para conseguir los elevados pesos moleculares deseados para la fracción de alto peso molecular del polietileno bimodal, de acuerdo con lo reportado en la literatura para estos catalizadores. Aunque el uso del ligando fluorenilo da bajas actividades catalíticas.
- El catalizador utilizado muy voluminosa y que a la hora de producirse la polimerización los impedimentos estéricos sean muy grande, de manera, que se consigan polímeros muy bien estructurados y por lo tanto, muy cristalinos.
- La introducción de trazas de comonómero para comprobar si es viable realizar el proceso de obtención de polietileno bimodal en modo inverso muestra claros descensos de la cristalinidad del polímero y de la actividad catalítica. Por lo que no es recomendable llevar a cabo el proceso en serie inverso.



7. BIBLIOGRAFÍA

1. Shrojal M. Desai, R.P. Singh, “*Surface Modification of Polyethylene*”, *Advances in Polymer Science* (2004), 231-293.
2. M^a Ángeles Gómez, Carlos Marco, Gary Ellis, *Ciencia y tecnología de materiales poliméricos*, Vol. I, (2004).
3. M^a Ángeles Gómez, Carlos Marco, Gary Ellis, *Ciencia y tecnología de materiales poliméricos*, Vol. II, (2004).
4. ChemSystems POPS Program, *Executive Report Global Commercial Analysis*, 2008.
5. Morillo A., Parada A., Ibarra D., Chirinos J., Rajmankina T., “*Morphological study of polyethylenes obtained from homogenous and heterogeneous catalyst*”, *Acta Microscópica*, Vol. 18, No 2, (2009), 158-163.
6. Walter Kaminsky, Michael Arndt, “*Metallocenes for Polymer Catalysis*”, *Advances in Polymer Science*, Vol. 127, (1997), 144-182.
7. Jae Seung Oh, Bun Yeoul Lee, Tai Ho Park. “*Recycling of Methylaluminoxane (MAO) Cocatalyst in Ethylene Polymerization with Supported Metallocene Catalyst*”, *Korean Journal Chemical Engineering*, Vol.21, (2004), 110-115.
8. Abbas Razavi, *Metallocene Catalysts Technology and Environment*. (2000), 615-625.
9. Ludwig L. Böhm. “*The Ethylene Polymerization with Ziegler Catalysts: Fifty Years after the Discovery*”, *Angewandte Chemie*, (2003), 5010-5030.
10. Gregory G. Hlatky, “*Heterogeneous Single-Site Catalysts for Olefin Polymerization*”, *Chemical Reviews*, (2000), 100, 1347-1376
11. Marc O. Kristen, “*Supported Metallocene Catalysts with MAO and Boron Activators*”, *Topics in Catalysis*, Vol.7, (1999), 89-95.
12. Morrison and Boyd, *Química Orgánica*, (1990).
13. Stephen L. Rose, John Wiley & Sons, *Fundamental Principles of Polymeric Materials*, (1993), 2^a Edición.
14. Timothy F. L. McKenna, A. Di Martino, G. Weickert, Joao B. P. Soares, “*Particle Growth During the Polymerisation of Olefins on Supported Catalysts, I-Nascent Polymer Structures*”, *Macromolecular Reaction Engineering*, (2010), 40-64.
15. Georg H. Michler, *Electron Microscopy of Polymers*, (2008), 177-215.
16. Fink G., Steinmetz B., Zechlin J., Przybyla C., Tesche B., *Propene Polymerization with Silica-Supported Metallocene/MAO Catalysts*, (2000), 1377-1390.



17. L.A. Novokshonova, N. Yu. Kovaleva, T.M. Ushakova, “*Partially Hydrolyzed Alkylaluminums as the Active Heterogenized Components of Metallocene Catalysts*”, **Kinetics and Catalysis**, Vol. 46, (2005), 853-860.
18. Alt H.G., Köppl A., *Effect of the Nature of Metallocene Complexes of Group IV Metals on Their Performance in Catalytic Ethylene and Propylene Polymerization*, (2000), 1205-1221.
19. Mashhadi Hasan Shirazi, Sayyed Mehdi Ghafelebashi, Reza Marandi, Mehdi Salami-Kalajahi, Mohammad Javad Sarraf, *Effect of Hydrogen on Synthesis of Polyethylene over Heterogeneous Ziegler-Natta Catalyst*, (2008).
20. Braun, D. Cherdron, H. Rehahn, M. Boit, H. **Polymer Synthesis: Theory and Practice**. Fourth Edition, (2005), 157-262.
21. Sudhakar Padmanabhan, Krishna R. Sarma, Shasshikant Sharma, “*Synthesis of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene Using Traditional Heterogeneous Ziegler-Natta Catalyst Systems*”, **Industrial&Engineering Chemistry Research**, Vol. 48, (2009), 4866-4871.
22. P.E. Matkovskii, V.D. Makhaev, S.M. Aldoshin, L.N. Russiyan, “*Polymerization of Ethylene with the (C₅H₅)₄Zr-Methylaluminoxane soluble Catalytic System*”, **Polymer Science**, Vol. 49, (2007), 85-90.
23. Krystyna Czaja, Marzena Bialek, “*Effect of Hydrogen on the Ethylene Polymerization Process over Ziegler-Natta Catalysts Supported on MgCl₂(THF)₂ I. Studies of the Chain-Transfer Reaction*”. **Journal of Applied Polymer Science**. Vol. 79, (2001), 356-360.
24. Krystyna Czaja, Marzena Bialek, “*Effect of Hydrogen on the Ethylene Polymerization Process over Ziegler-Natta Catalysts Supported on MgCl₂(THF)₂ II. Kinetic Studies*”. **Journal of Applied Polymer Science**. Vol. 79, (2001), 361-365.
25. X. L Chen, D.B. Liu, H. T.Wang, “*Synthesis of Bimodal Polyethylene Using Ziegler-Natta Catalysts y Multiple H₂ concentration Switching in a Simple Slurry Reactor*”, **Macromolecular Reaction Engineering** (2010), 342-346.
26. Archie. E. Hamielec, Joao B. P. Soares, *Polymerization Reaction Engineering-Metallocene Catalysts*, **Prog. Polym. Sci.** Vol. 21, (1996), 651-706
27. C. Schick, *Differential Scanning Calorimetry (DSC) of semicristalline polymers*, (2009), 1589-1611.
28. Fang-Chyou Chiu, Ya Peng, Qiang Fu, “*Bulk Crystallization Kinetics of Metallocene Polyethylenes with Well-controlled Molecular Weight and Short Chain Branch Content*”. **Journal of Polymer Research** 9. (2002), 175-181.



29. Mohammad Al-haj Ali, Emadadeen Ali AbdelHamid Ajbar, Khalid Alhumaizi, *Control of molecular weight distribution of polyethylene in gas-phase fluidized bed reactors*, **Korean Journal Chemical Engineering**, Vol. 27, (2010), 364-372.
30. Jieping Liu, Fajun Zhang, Tianbai He, *Effect of branch content on the transition of crystalline structure and morphology of metallocene-catalyzed branched polyethylene*, **Journal of Materials Science**, Vol. 36, (2001), 5345-5349.
31. I.N. Meshkova, T.M. Ushakova, N.M. Gul'tseva, V.G. Grinev, *“Modification of Polyolefins as a Modern Strategy to Designing Polyolefin Materials with a New Complex of Properties”*, **Polymer Science**, Vol. 50, (2008), 1161-1174.
32. Marcos L. Dias, Veroni V. Barbi, Romeu A. Pereira, Eloisa B.Mano, *Morphology and Thermal Properties of Polyethylenes Made by Metallocene and Ziegler-Natta Catalyst*, (2001), 82-88.
33. Bunjerd Jongsomjit, Sutti Ngamposri, Piyasan Praserttham, *“Observation of Bimodal Polyethylene Derived from TiO₂-Supported Zirconocene/MAO Catalyst During Polymerization of Ethylene and Ethylene/1-Hexene”*, **Catalysis Letters**, Vol.117, (2007), 177-181.



8. APÉNDICES

APÉNDICE I. CÁLCULO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA

Para el cálculo de la actividad catalítica es necesario conocer la masa de catalizador exacta pesada, la presión de trabajo, el tiempo de reacción y la cantidad de metal presente en el catalizador. De modo que, primeramente, se calculan los moles de metal que se encuentran en el catalizador mediante:

$$n_{Zr}(\text{molM}) = \frac{\left(\frac{\%Zr_{cat}}{100}\right) \cdot m_{cat}(\text{mg})}{1000 \left(\frac{\text{mg}}{\text{gr}}\right)} = \frac{\left(\frac{0,16}{100}\right) \cdot 50}{91,2} \quad \text{Ecuación 9}$$
$$n_{Zr}(\text{molM}) = 8,77 \cdot 10^{-7}$$

Durante el desarrollo del proyecto se utilizaron dos catalizadores distintos, uno con un 0,16% de Zr y el otro con 0,18% Zr. El cálculo de los moles de metal para el catalizador con 0,16% de Zr se realizó mediante la *Ecuación 9*.

A continuación se calcula la actividad catalítica mediante la *Ecuación 10*.

$$AC\left(\frac{\text{kg}}{\text{molM} \cdot \text{h} \cdot \text{bar}}\right) = \frac{m_{polimero}(\text{gr})}{n_{Zr}(\text{mol}) \cdot \frac{t_{reaccion}(\text{min})}{60\left(\frac{\text{min}}{\text{h}}\right)} \cdot P(\text{bar})} = \frac{10,84}{8,77 \cdot 10^{-7} \cdot \left(\frac{60}{60}\right) 8} \quad \text{Ecuación 10}$$
$$AC\left(\frac{\text{kg}}{\text{molM} \cdot \text{h} \cdot \text{bar}}\right) = 1,54 \cdot 10^{-6}$$



APENDICE II. RESULTADOS GPC

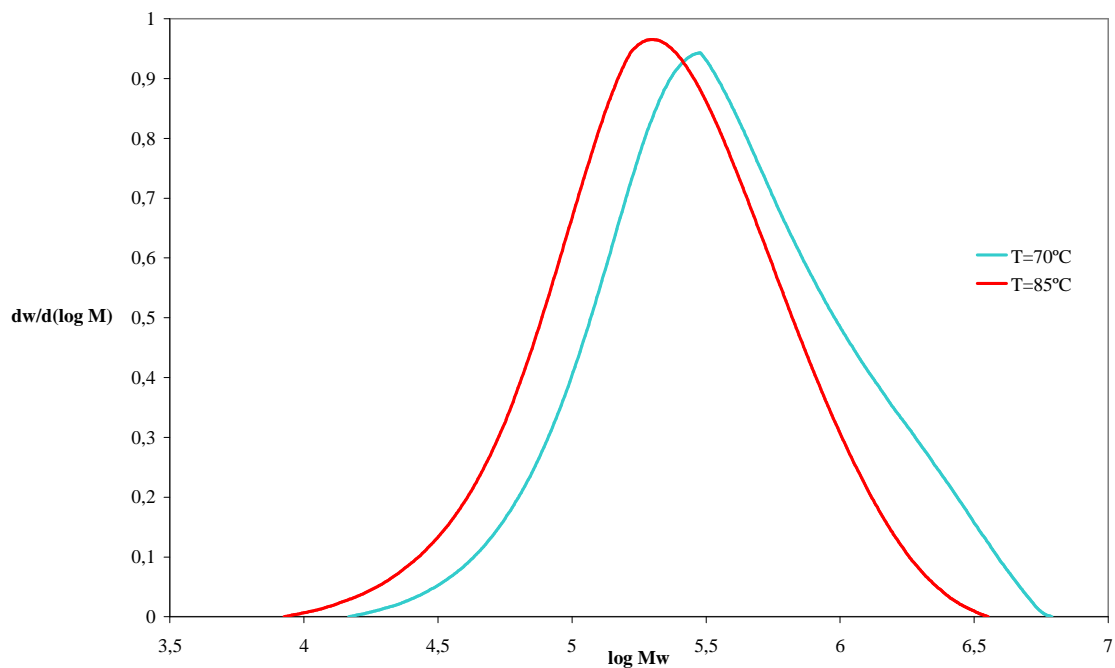


Ilustración 46. DPM para $P = 5,5$ bar y $V_{TEA} = 2$ ml

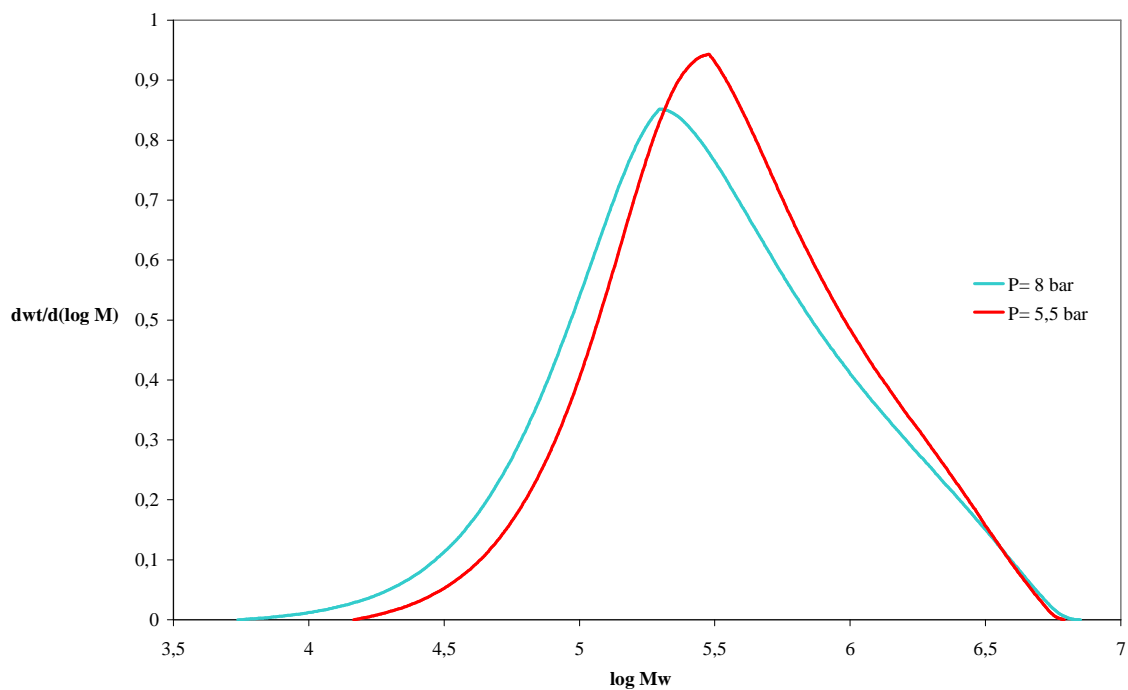


Ilustración 47. DPM para $T = 70^\circ$ y $V_{TEA} = 2$ ml

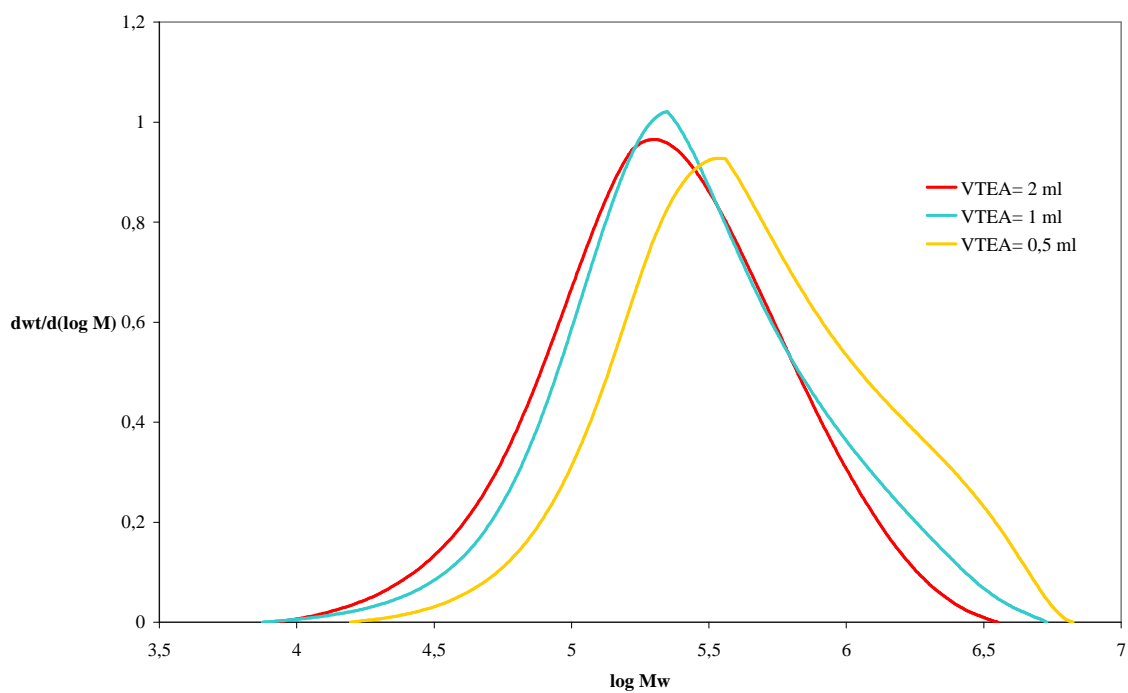


Ilustración 48. DPM para $P = 5,5$ bar y $T = 85^{\circ}C$

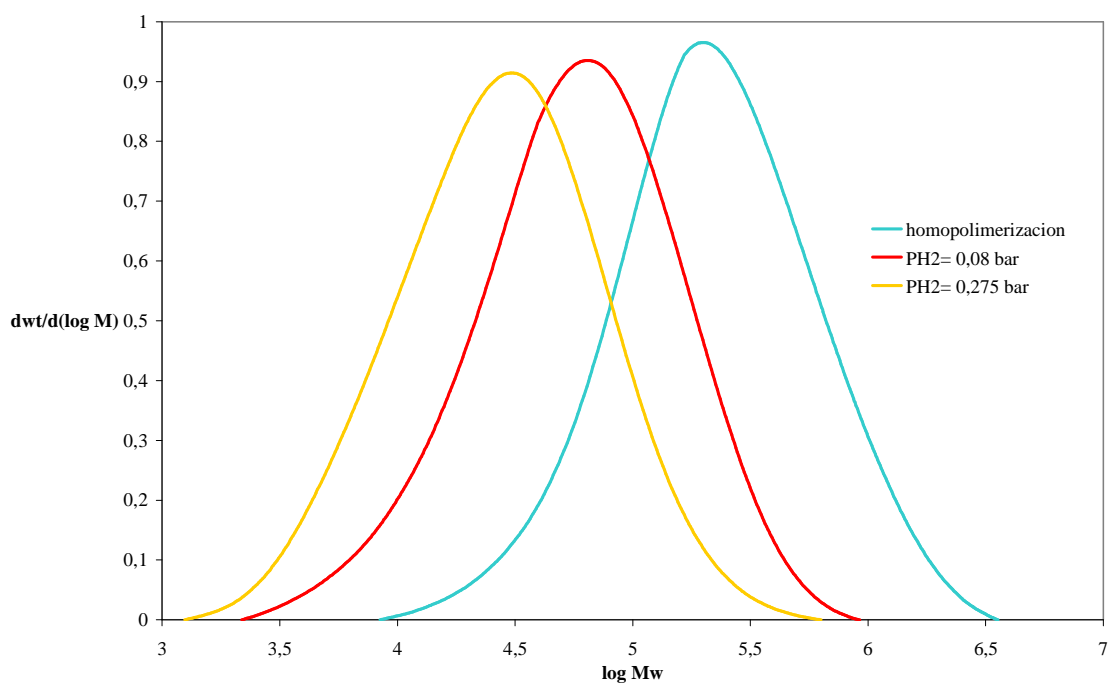


Ilustración 49. Comparación DPM de homopolimerización y polimerización con H_2 para 5,5 bar.



APENDICE III. RESULTADOS DSC

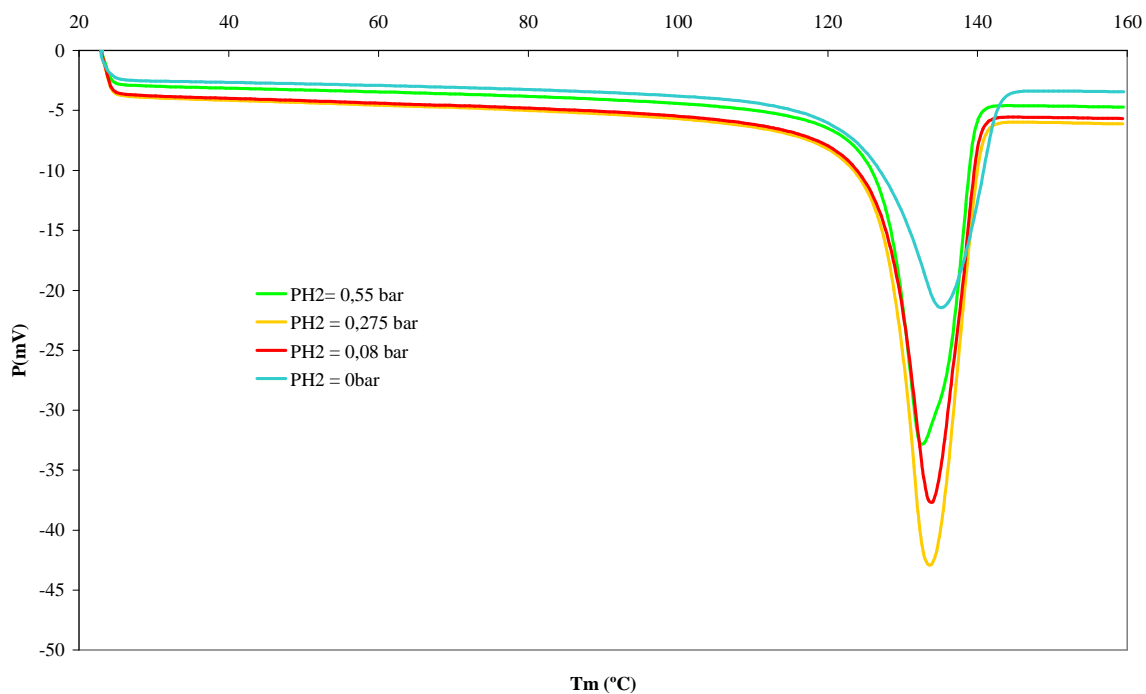


Ilustración 50. Termogramas para la homopolimerización y polimerización con H₂ a 5,5 bar.

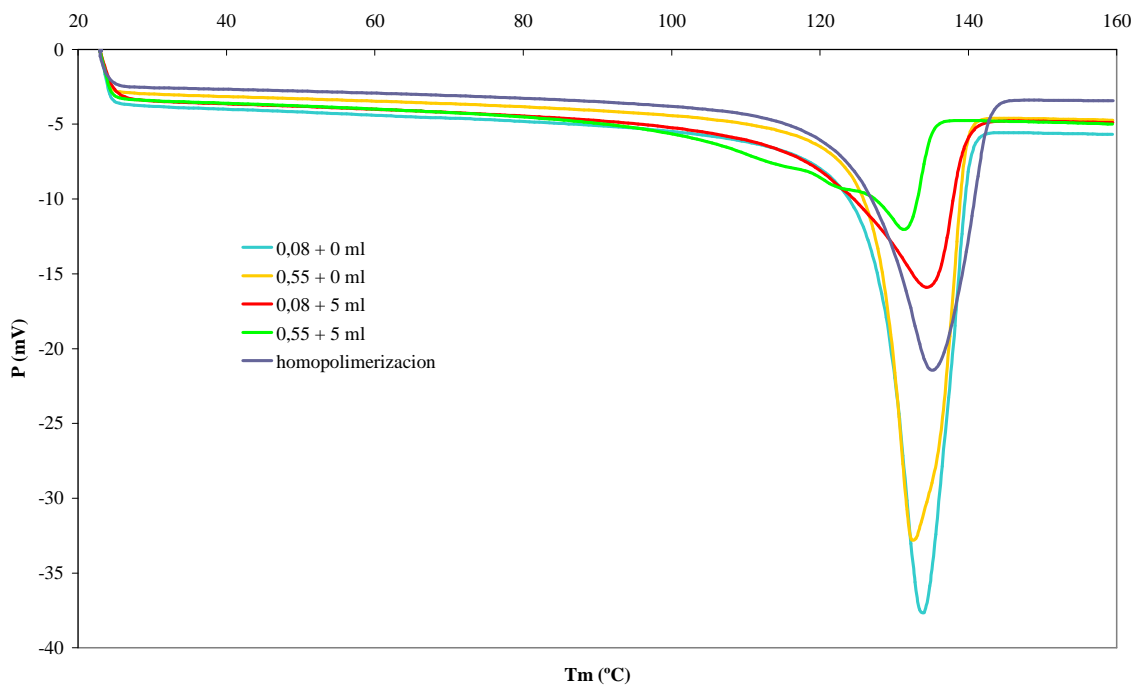


Ilustración 51. Termogramas comparativos para la polimerización con hidrógeno con y sin 1-buteno a 5,5 bares



- ¹ Shrojal M. Desai, R.P. Singh, “*Surface Modification of Polyethylene*”, *Advances in Polymer Science* (2004), 231-293.
- ² Stephen L. Rose, John Wiley & Sons, *Fundamental Principles of Polymeric Materials*, (1993), 2ª Edición.
- ³ M^a Ángeles Gómez, Carlos Marco, Gary Ellis, *Ciencia y tecnología de materiales poliméricos*, Vol. II, (2004).
- ⁴ Archie. E. Hamielec, Joao B. P. Soares, *Polymerization Reaction Engineering- Metallocene Catalysts*, *Prog. Polym. Sci.* Vol. 21, (1996), 651-706.
- ⁵ Abbas Razavi, *Metallocene Catalysts Technology and Environment*, (2000), 615-625.
- ⁶ Walter Kaminsky, Michael Arndt, “*Metallocenes for Polymer Catalysis*”, *Advances in Polymer Science*, Vol. 127, (1997), 144-182.
- ⁷ ChemSystems POPS Program, Executive *Report Global Commercial Analysis*, 2008.
- ⁸ Ludwig L. Böhm. “*The Ethylene Polymerization with Ziegler Catalysts: Fifty Years after the Discovery*”, *Angewandte Chemie*, (2003), 5010-5030.
- ⁹ Jae Seung Oh, Bun Yeoul Lee, Tai Ho Park.” *Recycling of Methylaluminoxane (MAO) Cocatalyst in Ethylene Polymerization with Supported Metallocene Catalyst*”, *Korean Journal Chemical Engineering*, Vol.21, (2004), 110-115.
- ¹⁰ Marc O. Kristen, *Supported Metallocene Catalysts with MAO and Boron Activators*, (1999), 89-95.
- ¹¹ Alt H.G., Köppl A., *Effect of the Nature of Metallocene Complexes of Group IV Metals on Their Performance in Catalytic Ethylene and Propylene Polymerization*, (2000), 1205-1221.
- ¹² Georg H. Michler, *Electron Microscopy of Polymers*, (2008), 177-215.
- ¹³ Braun, D. Cherdron, H. Rehahn, M. Boit, H. *Polymer Synthesis: Theory and Practice*. Fourth Edition, (2005), 157-262.
- ¹⁴ Mashhadi Hasan Shirazi, Sayyed Mehdi Ghafelebashi, Reza Marandi, Mehdi Salami-Kalajahi, Mohammad Javad Sarraf, *Effect of Hydrogen on Synthesis of Polyethylene over Heterogeneous Ziegler-Natta Catalyst*, (2008).
- ¹⁵ Krystyna Czaja, Marzena Bialek, “*Effect of Hydrogen on the Ethylene Polymerization Process over Ziegler-Natta Catalysts Supported on MgCl₂(THF)₂ II. Kinetic Studies*”. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 79, (2001), 361-365.
- ¹⁶ Gregory G. Hlatky, *Heterogeneous Single-Site Catalysts for Olefin Polymerization*, (2000), 100, 1347-1376.
- ¹⁷ Timothy F. L. McKenna, A. Di Martino, G. Weickert, Joao B. P. Soares, “*Particle Growth During the Polymerisation of Olefins on Supported Catalysts, I-Nascent Polymer Structures*”, *Macromolecular Reaction Engineering*, (2010), 40-64.
- ¹⁸ A. Morillo, A. Parada, D. Ibarra, J. Chirinos, T. Rajmankina, *Acta Microscópica: Morphological study of polyethylenes Obtained from Homogenous and Heterogeneous Catalysts*, Vol. 18, No 2, (2009), 158-163.



- ¹⁹ Fink G., Steinmetz B., Zechlin J., Przybyla C., Tesche B., *Propene Polymerization with Silica-Supported Metallocene/MAO Catalysts*, (2000), 1377-1390.
- ²⁰ Krystyna Czaja, Marzena Bialek, “*Effect of Hydrogen on the Ethylene Polymerization Process over Ziegler-Natta Catalysts Supported on MgCl₂(THF)₂ I. Studies of the Chain-Transfer Reaction*”. *Journal of Applied Polyme Science*. Vol. 79, (2001), 356-360.
- ²¹ X. L. Chen, D.B. Liu, H. T. Wang, “*Synthesis of Bimodal Polyethylene Using Ziegler-Natta Catalysts y Multiple H₂ concentration Switching in a Simple Slurry Reactor*”, *Macromolecular Reaction Engineering* (2010), 342-346.
- ²² C. Schick, *Differential Scanning Calorimetry (DSC) of Semicrystalline Polymers*, (2009), 1589-1611.
- ²³ M^a Ángeles Gómez, Carlos Marco, Gary Ellis, *Ciencia y tecnología de materiales poliméricos*, Vol. I, (2004).