

Universidad Rey Juan Carlos
Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología



INGENIERO QUÍMICO
Curso académico 2009/2010
Trabajo de Fin de Carrera

**COPOLIMERIZACIÓN DE ETILENO/1-BUTENO MEDIANTE
UN SISTEMA FLUORENILO SOPORTADO SOBRE SiO₂/MAO**

Autor: Aurora Macho Pedroso
Directores: Rafael Van Grieken Salvador
Emilio José Casas Fidalgo



ACTA DE EVALUACIÓN (Proyecto de investigación)

Alumno: _____

Título del Proyecto: _____

COMISIÓN EVALUADORA:

Presidente: _____

Vocal: _____

Secretario: _____

VALORACIÓN DEL PROYECTO

	Presidente	Vocal	Secretario
Calidad y dificultad (0-6)			
Memoria / Defensa oral (0-4)			
Suma Total			

Calificación final		MH/SB/NOT/AP/SS/NP (enmarcar la calificación alcanzada)
--------------------	--	--

Móstoles, a de de 2010

Presidente

Vocal

Secretario

**ÍNDICE GENERAL**

1.	RESUMEN.....	1
2.	INTRODUCCIÓN.....	4
1.	Poliétileno.....	6
2.	Procesos industriales.....	9
1.	Procesos a elevada presión.....	9
2.	Procesos a baja presión.....	10
3.	Procesos Bimodales.....	10
3.	Procesos de polimerización vía coordinación.....	12
a)	Reseña histórica.....	12
a)	Rol del cocatalizador:.....	15
b)	Mecanismo de polimerización.....	16
c)	Heterogeneización de catalizadores metallocenos.....	18
4.	Polimerización de etileno con adición de comonomero.....	20
a)	Función del comonomero.....	20
b)	Antecedentes.....	21
3.	OBJETIVOS.....	24
1.	General:.....	24
2.	Específicos:.....	24
4.	METODOLOGÍA.....	25
1.	Material y Reactivos.....	25
2.	Sistema catalítico.....	25
3.	Sistema de reacción de polimerización y procedimiento experimental.....	28
4.	Estudios preliminar en la polimerización de etileno.....	30
5.	Estudio de la polimerización de etileno con adición de 1-buteno.....	31
6.	Caracterización de poliolefinas.....	31
	Cromatografía de permeación en gel (GPC).....	31
	Calorimetría diferencial de barrido, DSC.....	33
	Análisis de cristalización fraccionada (CRYSTAF).....	35
5.	RESULTADOS.....	36
1.	Pruebas catalíticas obtenidas para la homopolimerización.....	36
2.	Pruebas catalíticas obtenidas para la copolimerización.....	38
3.	Resultados obtenidos por GPC.....	41



	<i>Índice</i>
a) Homopolimerización.....	41
b) Copolimerización con 1-buteno.....	45
c) Copolimerización con 1-buteno y con trazas de H ₂	46
4. Resultados obtenidos por DSC.....	47
a) Homopolimerización.....	48
b) Copolimerización con 1-buteno.....	50
c) Copolimerización con 1-buteno con trazas de H ₂	52
5. Resultados obtenidos por CRYSTAF.....	53
a) Homopolimerización.....	53
b) Copolimerización con 1-buteno.....	54
c) Copolimerización con 1-buteno y con trazas de H ₂	55
6. CONCLUSIONES.....	57
7. BIBLIOGRAFÍA.....	59
8. APÉNDICES.....	62
8.1. CÁLCULOS:.....	62
a) Cálculo de la productividad.....	62
b) Cálculo de la actividad.....	62
c) Cálculo de la conversión.....	62
8.2. GRÁFICAS.....	63
a) DSC homopolimerización.....	63
b) DSC copolimerización.....	66
c) DSC copolimerización + H ₂	67
d) GPC homopolimerización.....	68
e) GPC copolimerización.....	71
f) GPC copolimerización + H ₂	72
g) CRYSTAF copolimerización:.....	72
h) CRYSTAF copolimerización + H ₂ :.....	73



ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Resultados de la actividad en la homopolimerización a 3 y 5,5 bares	37
Tabla 2: Resultados de la actividad en la homopolimerización a 8 y 12 bares.	39
Tabla 3: Resultados de la actividad en la copolimerización con 1-buteno	39
Tabla 4: Resultados de la actividad en la copolimerización con 1-buteno y con trazas de H ₂	41
Tabla 5: Resultados GPC a 3 y 5,5 bares.....	42
Tabla 6: Resultados GPC homopolimerización a 8 y 12 bares.....	44
Tabla 7: Resultados GPC de la copolimerización a 5,5, 8 y 12 bares	45
Tabla 8: Resultados GPC copolimerización con trazas de H ₂	46
Tabla 9: Resultados de DSC para la homopolimerización a 3 y 5,5 bares	48
Tabla 10: Resultado DSC para la homopolimerización a 8 y 12 bares	50
Tabla 11: Resultados DSC para la copolimerización con 1-buteno	50
Tabla 12: Resultados DSC copolimerización 1-buteno con trazas de H ₂	52



ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

Ilustración 1: Estructura del etileno	5
Ilustración 2: Clasificación del polietileno en función de la densidad [3].....	9
Ilustración 3: Procesos comerciales bimodales:	11
Ilustración 4: Evolución de las tecnologías de polimerización de etileno[3]	12
Ilustración 5: Comparación de la DPM y DCQ obtenida para las distintas tecnologías de obtención de polietileno [3]	14
Ilustración 6: Estructuras complejos metalocénicos [4]	14
Ilustración 7: Posibles estructuras MAO [6].....	15
Ilustración 8: Alquilación del complejo metalocénico	15
Ilustración 9: Generación de especie activa.....	16
Ilustración 10: Mecanismo de coordinación Cousse-Arlman [4]	16
Ilustración 11: Mecanismo de polimerización.....	17
Ilustración 12: Metalloceno soportado [7].....	19
Ilustración 13: a) copolímeros alternados, b) copolímero en bloque, c y d) al azar ..	21
Ilustración 14: Estructura del metalloceno con ligando fluorenilo	26
Ilustración 15: Procedimiento de síntesis del catalizador	27
Ilustración 16: Esquema de la planta de polimerización	28
Ilustración 17: Caja Seca	29
Ilustración 18: Esquema de flujo de la disolución y del disolvente en un cromatógrafo de permeación en gel (GPC).	32
Ilustración 19: Curva de distribución del peso molecular	32
Ilustración 20: Esquema de funcionamiento de DSC [20]	34
Ilustración 21: Curva típica de DSC para un polímero orgánico [20]	34
Ilustración 22: Diagrama esquemático del análisis mediante CRYSTAF [21]	35
Ilustración 23: Representación gráfica de la actividad frente al volumen de TEA ...	36
Ilustración 24: Gráfica comparativa de la homopolimerización de etileno a 5,5 bar	38
Ilustración 25: Gráfico comparativo de la productividad con 1-buteno	40
Ilustración 26: Distribución del peso molecular con variación de presión.....	43
Ilustración 27: Distribución del peso molecular con variación del volumen de cocatalizador	43
Ilustración 28: Distribución del peso molecular con variación de la temperatura....	44



Índice de Ilustraciones

Ilustración 29: DPM a 8 bares	46
Ilustración 30: DPM a 5,5 bares copolimerización + trazas de hidrógeno	47
Ilustración 31: Efecto de la temperatura	49
Ilustración 32: Efecto del cocatalizador.....	49
Ilustración 33: DSC del copolímero obtenido a 8 bares	51
Ilustración 34: DSC del copolímero con hidrógeno o sin él a 8 bares.....	52
Ilustración 35: CRYSTAF homopolimerización a 85°C y 0,5 ml TEA	54
Ilustración 36: CRYSTAF copolimerización a 5,5 bar.....	54
Ilustración 37: CRYSTAF copolimerización + H ₂ a 5,5 bares	55
Ilustración 38: DSC 3 bar, 1 ml de TEA.....	63
Ilustración 39: DSC 8 bar, 1 ml de TEA.....	63
Ilustración 40: DSC 12 bar, 1 ml de TEA.....	64
Ilustración 41: DSC 3 bar y 85 ° C	64
Ilustración 42: DSC 8 bar y 85 °C	65
Ilustración 43: DSC 12 bar y 85 °C	65
Ilustración 44: DSC del copolímero obtenido a 5,5 bar	66
Ilustración 45: DSC del copolímero obtenido a 12 bar	66
Ilustración 46: DSC del copolímero con hidrógeno o sin él a 5,5 bar	67
Ilustración 47: DSC a 12 bar y 5 ml de 1-buteno	67
Ilustración 48: DSC a 12 bar y 10 ml de 1-buteno	68
Ilustración 49: GPC 5,5 bar y 1 ml de TEA.....	68
Ilustración 50: GPC 8 bar y 1 ml de TEA.....	69
Ilustración 51: GPC 12 bar y 1 ml de TEA.....	69
Ilustración 52: GPC 5,5 bar y 85°C	70
Ilustración 53: GPC 8 bar y 85 °C	70
Ilustración 54: GPC 12 bar y 85 °C	71
Ilustración 55: GPC copolimerización a 5,5 bar y 85 °C.....	71
Ilustración 56: GPC 8 bar copolimerización + H ₂	72
Ilustración 57: CRYSTAF copolimerización a 8 bar.....	72
Ilustración 58: CRYSTAF copolimerización a 12 bar.....	73
Ilustración 59: : CRYSTAF copolimerización + H ₂ a 8 bar	73
Ilustración 60: CRYSTAF copolimerización + H ₂ a 12 bar	74



1. RESUMEN

Hoy en día los polímeros forman parte de nuestra vida cotidiana, debido a su versatilidad. La demanda de plásticos en 2009 fue de 55 millones de toneladas a nivel europeo. El polietileno es el plástico con mayor demanda ya que un 29 % se corresponde con este plástico. La producción mundial es de 230 millones de toneladas, 55 millones de toneladas se originan en Europa, de las cuales el 1,5 % son elaboradas en España.

El polietileno se obtiene mediante la reacción de polimerización del etileno y se puede obtener por coordinación o por radicales libres, en función del tipo de vía se obtiene un polietileno de características distintas y por tanto con utilidades distintas. Para la obtención de polietileno por coordinación existen tres tipos de tecnologías catalíticas: Ziegler-Natta (Z-N), Phillips y metallocenos. Los metallocenos son catalizadores de sitio único y son los catalizadores usados más recientemente, fue en 1951 cuando Fisher descubrió el ferroceno (primer metalloceno) pero no fue hasta los años 70 cuando Sinn y Kamisky descubrieron el MAO (metilaluminoxano) y eso hizo que tomaran relevancia al volverse muy activos cuando se reaccionaban con dicho compuesto. Los catalizadores de sitio único ofrecen un control superior de la arquitectura molecular de los polietilenos, obteniéndose una distribución del peso molecular más estrecha y una distribución de comonomero homogénea a lo largo de la cadena polimérica.

El metalloceno empleado en este trabajo contiene el ligando fluorenilo. Dicho ligando permite la obtención de un polietileno con elevados pesos moleculares, los cuales pueden tener una aplicación en la fabricación de tuberías, films, etc. El objetivo de este trabajo de fin de carrera es evaluar la segunda etapa del proceso Mitsui para la obtención de polietileno bimodal a partir de dos reactores en serie.

El objetivo general de este trabajo de fin de carrera es evaluar el catalizador $\text{Ph}_2\text{C}(\text{tertbut})_2(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ soportado sobre SiO_2 -MAO, proporcionado por la empresa REPSOL, dicho catalizador se evalúa en la reacción de copolimerización de etileno/1-buteno.

Con el fin de evaluar el catalizador, se realiza un estudio preliminar de homopolimerización de etileno con el catalizador en cuestión para determinar las condiciones óptimas de reacción. Tras realizar dicho estudio se llevó a cabo la



copolimerización de etileno con 1-buteno y por último, puesto que se trata de la segunda etapa de un proceso bimodal, se estudió la copolimerización con la presencia de trazas de hidrógeno que pudieran quedar residuales de la etapa anterior. Los polímeros obtenidos fueron caracterizados mediante GPC, DSC y CRYSTAF.

Para realizar este proyecto se usó un Autoclave de 2L de acero inoxidable siempre bajo condiciones inertes (sin humedad y sin presencia de oxígeno). El disolvente empleado fue el heptano y el volumen añadido del mismo fue de 1 l.

En el estudio de la homopolimerización se evaluaron las variables de temperatura ($T=55, 70$ y 85 °C), presión ($P=3, 5,5, 8, 12$ bar) y volumen de cocatalizador (TEA, trietil aluminio; $V_{TEA}=0,5, 1, 2$ ml).

Los resultados que se obtuvieron en este primer estudio acerca de la actividad del catalizador mostraron que al aumentar la presión se produce un aumento de la actividad. También se produce un aumento en la actividad si la temperatura aumenta y si aumenta el volumen de cocatalizador. Por lo que tras realizar este estudio se marcan unas condiciones de reacción óptimas de temperatura y volumen de cocatalizador para los estudios de copolimerización y copolimerización con presencia de trazas de hidrógeno, siendo estas condiciones: 85°C y 2 ml de TEA.

Una vez realizada la homopolimerización se procede a realizar la copolimerización con 1-buteno. Pero se observó que 2 ml de TEA no era el volumen óptimo para esta reacción ya que se obtenía muy poco polímero a escala de trazas. Esto también ocurría al trabajar a la presión de 3 bar, por lo que para este segundo estudio las variables fueron: Presión: 5,5, 8 y 12 bar. Temperatura: 85°C , V_{TEA} : 1 ml. $V_{1\text{-buteno}}$: 5, 10 y 15 ml.

La tendencia que se observa en la copolimerización es que al aumentar el volumen de comonómero añadido la actividad catalítica expresada en $\text{gPE/molZr}\cdot\text{h}\cdot\text{bar}$ disminuye. Esta misma tendencia se observa cuando en la copolimerización se introducen trazas de hidrógeno; es decir al introducir hidrógeno la actividad disminuye comparado con la copolimerización sin él. Al aumentar la presión la actividad aumenta igual que ocurre en el primer estudio.

Por último con el fin de determinar propiedades físicas del polímero, tales como peso molecular, polidispersidad, temperatura de fusión, cristalinidad y distribución de composición química, se analizaron las muestras mediante GPC, DSC y CRYSTAF, respectivamente.



Mediante GPC se obtuvo el peso molecular y la polidispersidad que para este tipo de catalizador está comprendida entre 2 y 3 aproximadamente. Los polímeros obtenidos en la homopolimerización revelan que al aumentar la presión y la temperatura de forma general el peso molecular aumenta, aunque con alguna excepción. Al aumentar el volumen de cocatalizador el peso molecular disminuye. En la copolimerización se observó al aumentar el volumen de cocatalizador disminuye el peso molecular y la polidispersidad. Mediante las pruebas realizadas con hidrógeno el peso molecular se ve disminuido con respecto al copolímero sin hidrógeno.

Al realizar el análisis térmico (DSC) se pretende obtener datos acerca de la cristalinidad y de la temperatura de fusión del polímero en cuestión. En el estudio preliminar, la cristalinidad y la temperatura de fusión no se ven afectadas excesivamente al variar el volumen de cocatalizador, pero sí se ven afectadas al variar la presión y la temperatura obteniéndose menores valores de cristalinidad al aumentar la presión y valores mayores si se aumenta la temperatura. En la copolimerización un aumento en el volumen de 1-buteno produce una disminución del % de cristalinidad y de la temperatura de fusión. Al añadir trazas de hidrógeno la cristalinidad aumenta sobre todo a altas presión y disminuye la temperatura de fusión.

La técnica de CRYSTAF reveló que un aumento de la presión en la homopolimerización se traducía una temperatura mayor de cristalización. En la copolimerización se observó que a mayor contenido de 1-buteno menor temperatura de cristalización. Al incorporar hidrógeno a la copolimerización la temperatura de cristalización disminuyó con respecto a la copolimerización sin trazas de hidrógeno.



2. INTRODUCCIÓN

Hoy en día los materiales plásticos han ganado relevancia con respecto a otros materiales como son los metales o las cerámicas. Los plásticos presentan una serie de ventajas frente a estos otros materiales, que hacen que sean interesantes desde el punto de vista comercial, ya que son productos que pesan poco, son buenos aislantes y presentan una elevada resistencia a la corrosión en comparación con los metales, son materiales muy dúctiles que hacen que tengan numerosas aplicaciones en la vida diaria.

El término polímero engloba a una cantidad extensa de materiales tanto de origen natural como sintético. Entre ellos destacar de origen natural: celulosa, almidón y entre los sintéticos: plásticos, cauchos, pinturas, adhesivos, etc.

El origen del término polímero se remonta a mediados de los años 20, cuando naturistas y físicos alemanes en Düsseldorf aportaron descubrimientos de algunos materiales. Fue Herman Staudinger el que presentó la hipótesis de que el peso molecular elevado de dichas sustancias se podría deber a que esas sustancias estuvieran compuestas por cadenas largas de átomos unidos por enlaces covalentes. A la estructura que se repite a lo largo de la cadena la denominó monómero y al conjunto resultante polímero.

La polimerización se puede clasificar en tres grupos, según el mecanismo de polimerización: polimerización por etapas, en cadena y esteroespecífica. Es en último grupo o tipo donde se encuentra la polimerización vía coordinación, procedimiento que es de interés para este trabajo de fin de carrera, ya que por esta vía se obtienen poliolefinas como el polietileno, aunque por la polimerización en cadena se puede obtener también polietileno de baja densidad por la generación de radicales libres: [1]

- Polimerización por etapas (condensación): son reacciones que tienen lugar de forma repetida, clásicos procesos de condensación entre dos grupos funcionales para dar lugar a otro nuevo, con eliminación de pequeñas moléculas como por ejemplo el agua. En este tipo de mecanismo se incluyen los polímeros de condensación de Carothers, también se pueden obtener por este tipo de polimerización el poliuretano, las poliamidas y el poliéster.



- Polimerización en cadena: son reacciones generalmente basadas en la apertura de un doble enlace existente en muchos compuestos monoméricos. La ruptura está condicionada por las condiciones de reacción y sobre todo por la acción de un iniciador de manera que activa la densidad electrónica del monómero de forma que se rompe el enlace de manera homolítica o heterolítica. En el modo homolítico se generan radicales libres y en la forma heterolítica se generan especies catiónicas y aniónicas que condicionan el desarrollo de la cadena en crecimiento. El poliestireno también se puede obtener mediante esta vía en el modo homolítico.
- Polimerización estereoespecífica o coordinación: Este tipo de mecanismo de polimerización tiene dos ventajas sobre la polimerización por radicales libres; origina cadenas lineales y permite un control estereoquímico; es decir que se consigan polímeros con tacticidad (isotácticos o sindiotácticos). Este tipo de proceso se obtiene mediante catalizadores Zigler-Natta, cuyo centro metálico es titanio (Ti) y también se puede obtener con catalizadores metalocénicos. Por tanto mediante este proceso de coordinación se pueden obtener las poliolefinas como el polietileno o el polipropileno, aunque no es el único método de obtención de estos polímeros.

El término de poliolefina alude a los polímeros obtenidos de olefinas. Algunos ejemplos de poliolefinas son: polietileno, polipropileno, poliestireno, PVC, poliéster, nylon.

A continuación se puede apreciar la estructura del monómero etileno; es decir compuesto que se repite sucesivamente n veces en la cadena polimérica. (Ilustración 1)

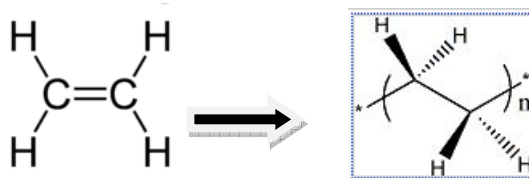


Ilustración 1: Estructura del etileno

La historia del polietileno se remonta a finales del siglo XIX cuando una serie de químicos sintetizaron polietileno por diversas vías aunque fueron incapaces de asignar su verdadera estructura.



La accesibilidad comercial del Polietileno (PE) comenzó en 1933, de forma accidental, en los laboratorios de la Imperial Chemical Industries (ICI), obtuvieron un polietileno de baja densidad, se trataba de un material flexible, con una cristalinidad entorno al 60 %, gran transparencia y buen aislante entre otras características. La comercialización comenzó como material aislante de radares durante la segunda guerra mundial. Todas estas propiedades convierten al polietileno en un material de aplicaciones variadas (filmes, botella, bolsas de todo tipo), por lo que mejorar las propiedades para buscar más aplicaciones es un punto importante en la actualidad.

Polietileno

El polietileno es el polímero termoplástico más utilizado en la actualidad. En 2009 se demandaron unos 45 millones de toneladas de plásticos en Europa, de los cuales un 29% corresponde al polietileno, seguido por el polipropileno con un 19 %. [2]

I. Clasificación:

El polietileno se clasifica en función de la densidad. El rango teórico de densidad está comprendido entre los valores de 855 y 1000 Kg/m³. Cada polietileno tendrá unas características físicas, térmicas y reológicas distintas, lo que se traduce en distintas aplicaciones en función de su densidad.

Si realizamos la copolimerización con α -olefinas; es decir, olefinas que llevan el doble enlace en la posición α que corresponde al primer carbono de la molécula, se puede modificar la densidad y la cristalinidad a medida que se adiciona comonomero, haciendo que esa densidad y cristalinidad disminuya al aumentar el porcentaje de comonomero incorporado. Mediante la copolimerización es posible conseguir ramificaciones de cadena corta de naturaleza y frecuencia controlada, lo que permite obtener una gran variedad de polietilenos lineales de baja densidad, este tipo de material es utilizado sobre todo en la fabricación de filmes, recubrimiento de cables, etc.

La mayor parte de estos polímeros se obtienen por vía coordinación. A continuación se describen los tipos de polietileno en función de su densidad:



- Polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM): es un polietileno con un peso molecular en el orden de los millones, por lo general entre 3 y 6 millones. El alto peso molecular de este polietileno hace que se trate de un material muy resistente. El PEUAPM puede ser sintetizado utilizando cualquier catalizador, aunque los catalizadores de Ziegler-Natta son los más comunes. A causa de su dureza excepcional y una excelente resistencia química, los PEUAPM son usados en una gama diversa de aplicaciones entre las que cabe destacar: protección de bordes de tablas de picar de carniceros, para construcción de partes articulares de implantaciones de rodilla y cadera e incluso para chalecos antibalas.
- Polietileno de alta densidad (PEAD): es definido por una densidad de 940-970 Kg/m³. El PEAD puede ser producido por catalizadores de cromo/sílice, catalizadores de Ziegler-Natta o catalizadores metallocenos. La carencia de ramificaciones es asegurada por una selección apropiada del catalizador (por ejemplo, catalizadores de cromo o catalizadores de Ziegler-Natta) y condiciones de reacción. El PEAD es usado en productos de embalaje tales como botellas de detergentes, contenedores de basura y tuberías de agua.
- Polietileno de media densidad (PEMD): es definido por una densidad de 930-940 Kg/cm³. Puede ser producido por catalizadores de cromo/sílice, catalizadores de Ziegler-Natta o catalizadores de metalloceno. El PEMD aguanta bien los choques bruscos y posee propiedades de resistencia de gota. Es menos delicado que el PEAD, y es más resistente a la fractura por estrés que el PEAD. El PEMD tiene como aplicaciones: tubos de gas y accesorios, sacos, etc.
- Polietileno lineal de baja densidad (PELBD): es un copolímero de etileno/ α -olefina, con una estructura molecular lineal. Su densidad está comprendida entre 915-930 Kg/m³. Es considerado un material termoplástico duro y resistente que consiste en una cadena principal lineal con ramificaciones laterales cortas. Las propiedades del PELBD en el estado



Introducción

fundido y en la pieza terminada son funciones del peso molecular, la distribución de pesos moleculares y de la densidad de la resina. Las resinas lineales de baja densidad, son las que han experimentado un crecimiento más acentuado dentro de los polietilenos, debido a su penetración el mercado de las películas ofreciendo un mejor balance de resistencia y rigidez. El PELBD es usado puro o en una mezcla rica con PEBD en equipos de extrusión diseñados para optimizar su procesamiento.

- Polietileno de baja densidad (PEBD): también llamado polietileno ramificado, debido a que algunas veces los carbonos en lugar de tener hidrógenos unidos tienen largas cadenas de polietileno. Su densidad está comprendida en el rango de 910-930 Kg/m³. Este material ofrece una baja permeabilidad y buena resistencia a la corrosión, puede ser muy útil en aplicaciones donde es importante la resistencia a la corrosión; no obstante, no es válido para aplicaciones donde las temperaturas son altas y en las que se precise rigidez y fuerza estructural. Este polietileno se obtiene por polimerización a través de radicales libres.
- Polietileno de ultra baja densidad (PELUBD): es definido por una gama de densidad de 860-915 kg/m³. El PEUBD es un polímero considerablemente lineal con altos contenidos de ramificaciones de cadena corta, comúnmente esas ramificaciones proceden de la copolimerización de etileno usando como comonomero alfa olefinas de cadena corta (por ejemplo, 1-buteno, 1-hexeno o/y 1-octeno). El PELUBD es el más comúnmente producido usando catalizadores metallocenos debido a la mayor cantidad de comonomero incorporada. El PELUBD es usado para mangueras y tuberías, bolsas de hielo y congelados de alimentos, el embalaje de alimentos y así como modificantes de impacto cuando es mezclado con otros polímeros.

En la Ilustración 2 se puede observar la estructura de los distintos polietilenos atendiendo a la densidad y a la adición de comonomero.

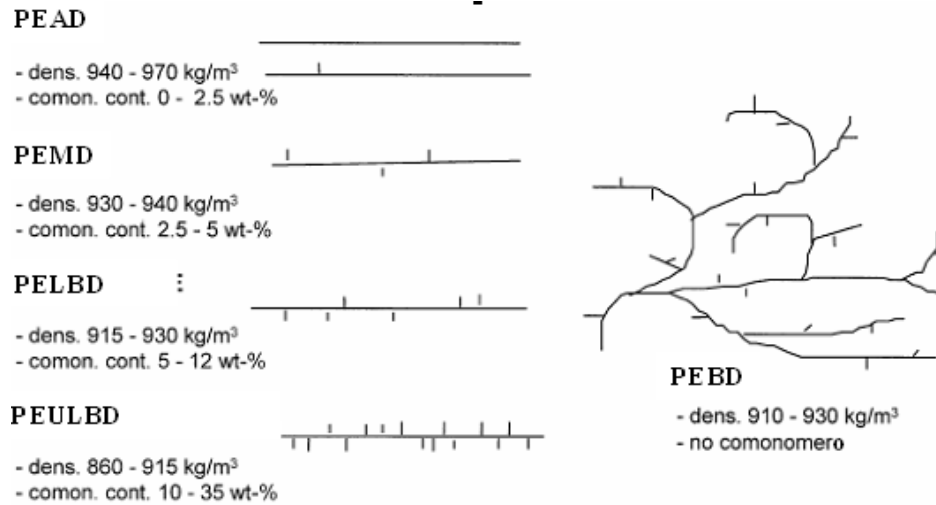


Ilustración 2: Clasificación del polietileno en función de la densidad [3]

Por tanto en función del tipo de polietileno que se quiera obtener los procesos industriales serán distintos. A continuación se exponen los procesos industriales para la obtención de polietileno en sus distintos tipos. [3]

Procesos industriales

Los procesos industriales de obtención de polietileno se realizan a elevada presión, a baja presión y los procesos bimodales.

1. Procesos a elevada presión

Los procesos a elevada presión son procesos en los cuales las presiones rondan los 1100 a 3000 bar, las temperaturas se encuentran entre 140-300°C y la conversión obtenida es de un 15-30 %.

Dentro de los procesos a elevada presión, la configuración de los reactores es distinta y los polímeros obtenidos tendrán aplicaciones distintas. Las configuraciones empleadas industrialmente son:

- a) Autoclave: la conversión que se obtiene con este tipo de reactor es del 15-25%.
- b) Reactor tubular: en este tipo de configuración la conversión obtenida es mayor que en el autoclave pudiéndose alcanzar hasta un 40 %. Una de las aplicaciones de este tipo de polietileno obtenido sería su utilización para el aislamiento de cables.



2. *Procesos a baja presión*

Las presiones de operación de estos procesos son sustancialmente inferiores a los procesos de alta presión. En este tipo de proceso las presiones rondan desde los 5 bares hasta los 25 bares dependiendo de la configuración del reactor.

- a) Reactor en fase gas: los polietilenos que se obtienen con este tipo de reactor son los de alta densidad, los de media y los lineales de baja densidad en ausencia de comonomero. En el proceso en fase gas el etileno polimeriza en un lecho fluidizado de partículas de polímero y se fluidiza con el gas inerte o la mezcla de gases.
- b) Reactor de Slurry: en el proceso slurry la polimerización se produce en un disolvente que es un hidrocarburo y se obtiene el polímero en estado sólido. En este tipo de proceso la conversión que se alcanza es de un 95 %. Si se compara con los procesos a alta presión la conversión con este tipo de proceso a menor presión es mayor y las presiones más bajas implican un coste menor ya que no se requiere tanta energía para alcanzar las presiones que se alcanzan en el proceso de elevada presión. La temperatura de este tipo de configuración se encuentra entre 70 a 100 °C, por lo que el coste energético es menor. Las presiones son de 5-40 bares y es necesario trabajar en ausencia de oxígeno y de impurezas. Con el reactor loop slurry se obtienen los polietilenos de alta densidad y de media densidad.

3. *Procesos Bimodales*

Tradicionalmente el polietileno bimodal se producía con catalizadores tipo Ziegler-Natta aunque el uso de los metallocenos ha ido creciendo lentamente. Mediante la tecnología catalítica de catalizadores basados en Ti solo se podía producir polietileno bimodal en solución, en fase gas o en loop-gas, pero con los catalizadores de sitio único ha hecho que muchas compañías hayan creado su propio proceso bimodal.

Este tipo de proceso industrial ha sido usado mayoritariamente para la mejora de la procesabilidad y de propiedades mecánicas del polietileno de alta densidad (PEAD). El polietileno bimodal consiste en dos o más fracciones que se distinguen entre sí a través del peso molecular y del contenido de comonomero. La configuración más antigua de la



tecnología bimodal es la combinación de dos reactores tipo tanque slurry y la más actual es la combinación de tipo lazo con reactor en fase gas.

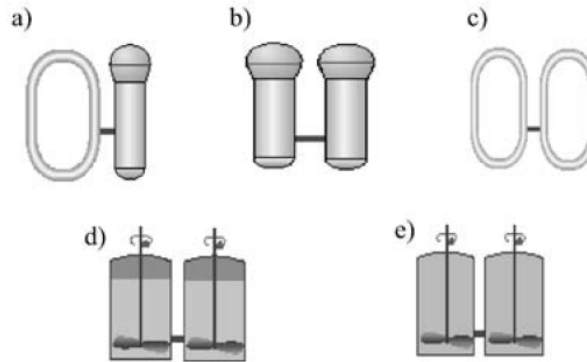


Ilustración 3: Procesos comerciales bimodales:

a) R. lazo slurry-R. en fase gas, b) Dos reactores en fase gas; c) doble proceso lazo slurry; d) dos/tres tanques tipo slurry; e) dos/tres tanques en solución [3]

En este proceso se introduce el catalizador en el primer reactor donde se produce la primera fracción de polímero, después la fracción obtenida se transfiere al segundo reactor para la producción de la segunda fracción. Dependiendo del proceso utilizado puede haber una separación intermedia entre reactores del monómero, hidrógeno o disolvente que no ha reaccionado antes de que pase al segundo reactor. Hay dos procedimientos de funcionamiento de este tipo de proceso:

1. *Modo normal*: El polímero de menor peso molecular se obtiene en el primer reactor y el de mayor peso molecular en el segundo reactor.
2. *Modo inverso*: El polietileno de mayor peso molecular se obtiene en el primer reactor y el de menor peso molecular en el segundo reactor.

En este proyecto de investigación este proceso presenta una relevancia importante, ya que a través del conocimiento de ambas etapas, podemos conocer como debe ser el proceso bimodal a realizar, sabiendo que la adición de comonómero produce la fracción de mayor peso molecular y por ejemplo con la adición de hidrógeno se produce una fracción de menor peso molecular y un aumento de la cristalinidad. El objetivo de este proyecto se basa en el estudio de la etapa de producción de la fracción alto peso molecular en discontinuo y observar el efecto de la adición de comonómero en la actividad. Por tanto se analizan las etapas del proceso bimodal por separado en discontinuo de forma que se consiga diseñar a medida las propiedades del polietileno bimodal.



Procesos de polimerización vía coordinación

El proceso de polimerización se puede realizar por varias vías como se ha comentado anteriormente. En este proyecto el monómero empleado es el etileno, por tanto un alqueno. Este tipo de polímeros se pueden obtener por el proceso de coordinación y a través de catalizadores de sitio único o de múltiples sitios activos.

a) Reseña histórica

Por tanto es necesario hacer una reseña histórica de cómo ha sido la evolución de la polimerización de etileno, con el fin de entender que tipos de catalizadores son adecuados para obtener un tipo concreto de polietileno y por tanto tener una base teórica acerca de los catalizadores existentes y de las propiedades que se puede obtener con cada tipo de catalizador. A continuación mediante la Ilustración 4 se observa la evolución histórica de los diferentes catalizadores empleados para la polimerización de etileno.

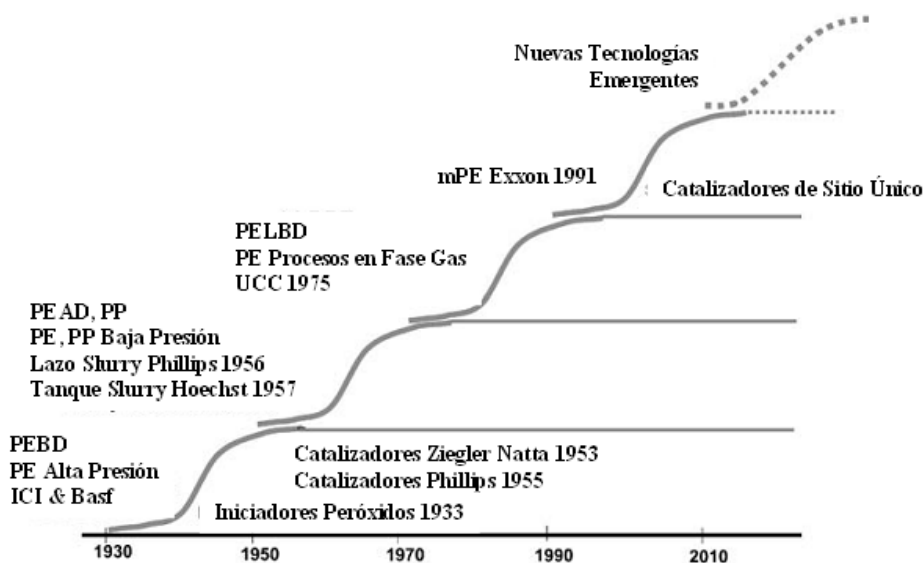


Ilustración 4: Evolución de las tecnologías de polimerización de etileno[3]

En el año 1933, se obtuvo el primer polietileno que fue denominado el polietileno de baja densidad, mediante un proceso que se lleva a cabo a través de iniciadores peróxidos para una polimerización vía radicales libres.

En la década de los 50, surgen los catalizadores Ziegler Natta (de múltiples sitios activos), los cuales se tratan de un complejo formado por reacción de un compuesto metálico de transición del grupo IV-VIII de los metales de transición, como por



ejemplo: alcóxidos, haluros, alquilos, arilos, etc., con un haluro metálico del grupo I-III. El uso industrial de este tipo de catalizador está basado en sales de titanio y alquilos de aluminio. Los catalizadores Ziegler-Natta son utilizados en homogéneo, heterogéneo y en forma de coloide. Son industrialmente importantes ya que son capaces de producir todos los polietilenos básicos lineales y es posible que polimerice α -olefinas de mayor tamaño como propileno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno.

Unos años después la empresa Phillips Petroleum Company descubrió que era posible la polimerización de olefinas utilizando sales inorgánicas de cromo. El catalizador Phillips tradicional está basado en óxido de cromo (VI) soportado en sílice o en aluminosilicatos. Estos catalizadores no necesitan de un cocatalizador para realizar la activación del mismo, hecho que sí sucede con los Ziegler Natta y los metallocenos o catalizadores de sitio único. La activación de estos catalizadores se lleva a cabo mediante un tratamiento térmico de calcinación. [3]

Una de las tecnologías más recientes aplicadas en la polimerización de etileno son los conocidos metallocenos o también denominados catalizadores de sitio único. Estos catalizadores fueron descubiertos más o menos al mismo tiempo que los catalizadores Ziegler Natta y los Phillips, pero no fueron utilizados hasta la activación con aluminóxanos descubierta en la década de los 70. El primer metalloceno que fue descubierto fue el ferroceno en 1951 por Fischer y Wilkinson. Desde el descubrimiento del ferroceno se han sintetizado metallocenos con otros metales como centros activos como es el caso del zirconio y estos fueron activados con metilaluminóxano o más conocido como MAO. La penetración en el mercado de estos catalizadores fue más lenta de lo esperada, debido a los problemas técnicos en la producción a gran escala. Los catalizadores de sitio único ofrecen un control superior de la arquitectura molecular de los polietilenos, obteniéndose una distribución del peso molecular más acotada.

A continuación se muestra en la Ilustración 5 las características de la distribución de peso molecular y la distribución de composición química (incorporación de comonomero) para cada una de las tecnologías catalíticas citadas:

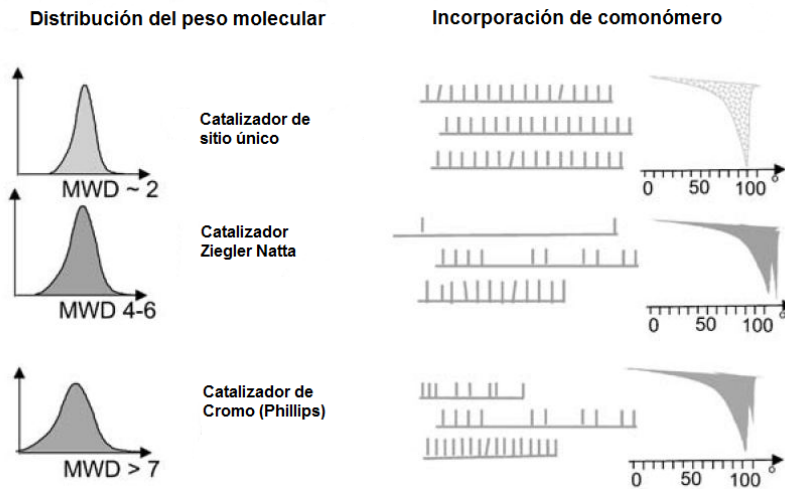


Ilustración 5: Comparación de la DPM y DCQ obtenida para las distintas tecnologías de obtención de polietileno [3]

Como se aprecia en la Ilustración 5, la distribución de pesos moleculares varía en función del catalizador empleado. Los catalizadores de sitio único dan estrechas distribuciones de peso molecular en cambio los catalizadores Ziegler Natta y Phillips dan una mayor distribución de peso molecular. En dicha ilustración también se puede observar la incorporación de comonómero que en el caso de los catalizadores de sitio único lo hace de forma bastante homogénea, hecho que no se observa para el caso de los catalizadores Zigler-Natta y Phillips basada en un metal que se encuentra rodeado de anillos aromáticos, tal y como se muestra en la Ilustración 6.

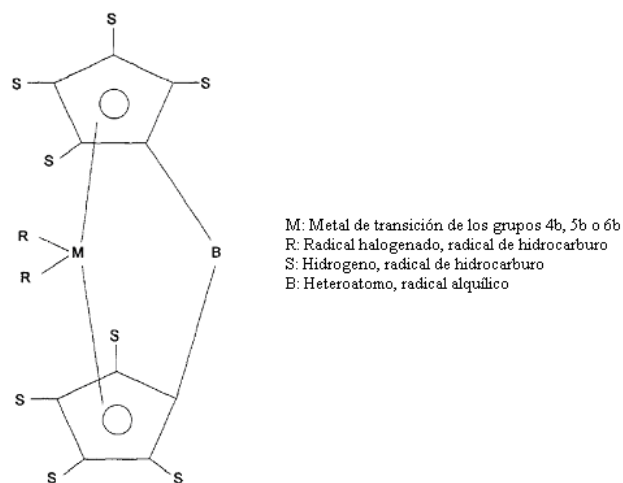


Ilustración 6: Estructuras complejos metalocénicos [4]



a) Rol del cocatalizador:

El cocatalizador más utilizado para activar los catalizadores metalocénicos en la polimerización de etileno es el metilaluminiooxano (MAO), $[AlO(Me)]_n$, el cual se obtiene mediante la hidrólisis controlada del trimetilaluminio (TMA), con sales inorgánicas hidratadas como $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ o $Al_2(SO_4)_3 \cdot 15H_2O$ o con agua en la forma de hielo o de vapor, tratándose de una reacción muy rápida y altamente exotérmica [5]. A pesar de su marcada influencia en la catálisis, el rol que juega este componente no es bien conocido. Evidencias experimentales parecen indicar que además de actuar como agente alquilante y extractor de impurezas (scavenger), el MAO puede participar en la formación de sitios activos y en la prevención de su desactivación por procesos bimoleculares.

La estructura del MAO y la composición molecular no está bien definida. En la Ilustración 7 se pueden apreciar las posibles estructuras del MAO [6].

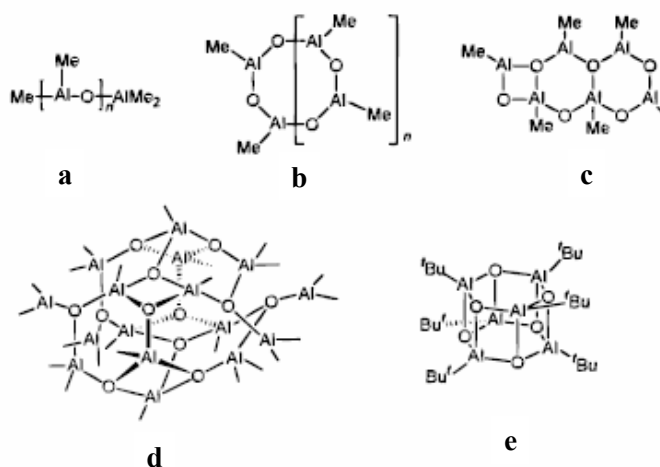


Ilustración 7: Posibles estructuras MAO [6]

El mecanismo de activación comienza por el intercambio de un grupo alquilo por un cloruro del complejo metalocénico, en dicha reacción se forma una especie que puede ser mono o dialquilada si en la reacción hay presente un exceso de MAO.



Ilustración 8: Alquilación del complejo metalocénico



La sustitución del grupo alquilo por el cloruro se produce porque el catalizador posee una fortaleza ácida que se corresponde con un ácido de Lewis. A continuación las unidades Al-O pertenecientes al MAO se unen a uno de los grupos alquilo, produciéndose la abstracción y dando lugar a la especie activa $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{Zr}(\text{Me})^+$.

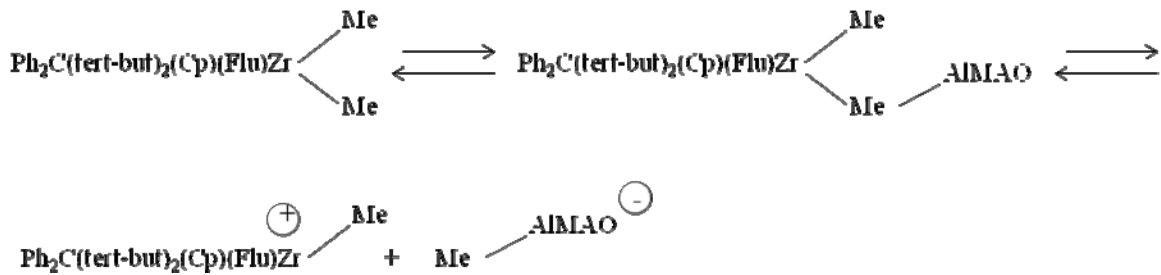


Ilustración 9: Generación de especie activa

El MAO no debe competir con el etileno por el centro de coordinación y deber ser químicamente estable para no reaccionar con la especie activa.

b) Mecanismo de polimerización

El mecanismo de polimerización vía coordinación que es mayormente aceptado es el denominado *mecanismo de Cousee-Arlman*, el cual consiste en la incorporación de compuesto orgánico a la estructura del metal, dejando una posición vacante en el centro metálico deficiente de electrones. Ese espacio vacante catiónico es el que le da el carácter activo al catalizador.

Este mecanismo fue postulado para catalizadores Ziegler-Natta; es decir catalizadores basados en titanio, pero este mecanismo también justifica la polimerización con catalizadores metallocenos ya que se trata del mecanismo más aceptado dentro de la comunidad científica.

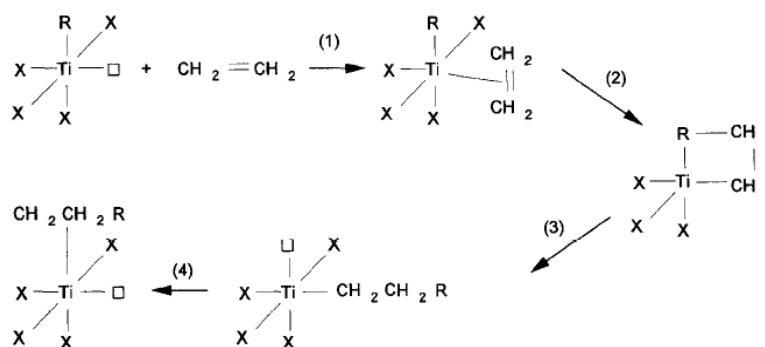


Ilustración 10: Mecanismo de coordinación Cousee-Arlman [4]



El mecanismo de formación de cadenas lineales se trata de una complejación entre el monómero y el centro activo, seguido de una inserción en el crecimiento de la cadena polimérica. En este mecanismo el cocatalizador actúa como alquilante y como agente reductor, y el polímero crece tomando lugar a través de la inserción del monómero en el enlace del metal de transición-carbono.

Para el caso concreto de los catalizadores de sitio único los centros activos son de tipo catiónico. La preparación de los metallocenos catiónicos está formada por dos componentes: el metalloceno y el compuesto de intercambio iónico que se basa en un anión de no coordinación. El anión tiene la función de estabilizar el complejo metálico catiónico de transición y debe de ser lo suficiente lábil para ser desplazado por el monómero.

A continuación mediante la Ilustración 11 se describe el mecanismo de polimerización que tiene lugar durante la reacción:

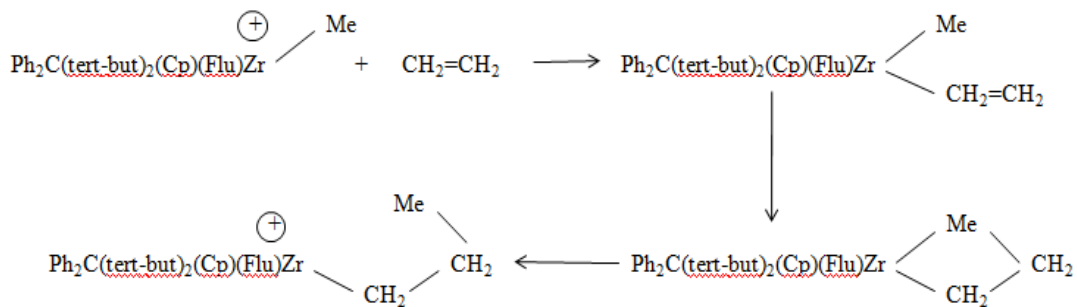
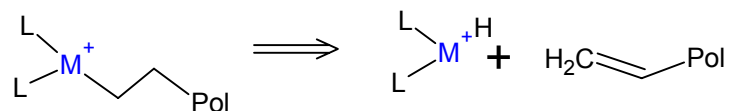


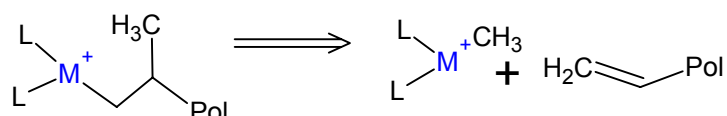
Ilustración 11: Mecanismo de polimerización

De esta forma se produce la propagación de la reacción hasta que se dé su terminación por alguno de los siguientes mecanismos [26]:

- β -hidrógeno-eliminación, en el cual se transfiere un hidrógeno de la cadena al centro metálico:

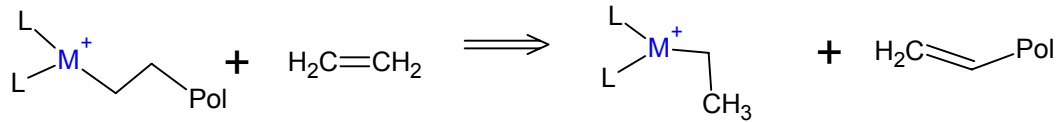


- β -Metil-eliminación, en el cual se transfiere un metilo de la cadena al centro metálico:

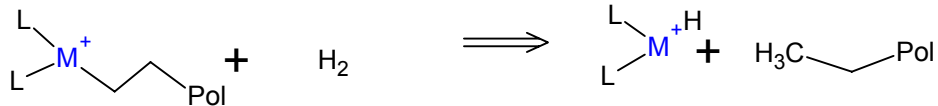




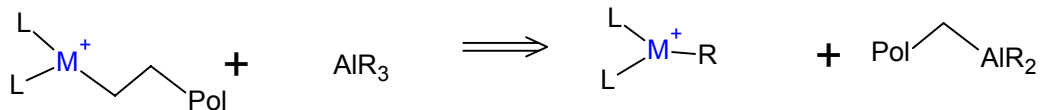
- Transferencia de un monómero al centro metálico:



- Hidrogenólisis del enlace metal-carbono en el centro activo;



- Transferencia del cocatalizador al centro activo



La velocidad a la cual tengan lugar estos procesos determinará las propiedades del polímero. El peso molecular es directamente proporcional a la velocidad de propagación e inversamente a la velocidad de terminación.

$$PM = \frac{\text{velocidad propagación}}{\text{velocidad terminación}}$$

c) Heterogeneización de catalizadores metallocenos

Los catalizadores metallocenos han sido estudiados durante los últimos 25 años para la polimerización de alfa olefinas tanto en homogéneo como en heterogéneo. Los metallocenos producen poliolefinas con estrechas distribuciones de pesos moleculares debido a que el catalizador tiene la misma actividad en los centros activos. Dicha distribución estrecha de pesos moleculares hace que presente problemas industriales en la extrusión o inyección en moldes.

La aplicación comercial de los catalizadores metallocenos solubles requiere el diseño de nuevas plantas o la adaptación de plantas existentes capaces de operar con un catalizador soluble. Sin embargo, para solventar este problema de creación o adaptación de las plantas, surge la heterogeneización de los catalizadores metallocenos. La heterogeneización se realiza soportando los metallocenos sobre óxidos inorgánicos, los más comunes: SiO₂, MgCl₂, Al₂O₃, MgF₂ y CaF₂. Autores como Janiak y col. sugieren el uso de MAO polimérico como soporte. [4]

La inmovilización de complejos metallocenos sobre soportes catalíticos convencionales nos proporciona la heterogeneización de estos catalizadores y desde el



punto de vista industrial esto es interesante ya que se controla la morfología de las poliolefinas.

Los metallocenos como catalizadores homogéneos son usados industrialmente en procesos en solución. Para procesos slurry o en fase gas los catalizadores necesitan ser soportados. La heterogeneización puede producir un control en la morfología de las partículas de polietileno que se forman durante la reacción. [7]

Los metallocenos pueden ir soportados sobre soportes inorgánicos como la sílice, tal y como puede ser observado en la Ilustración 12.

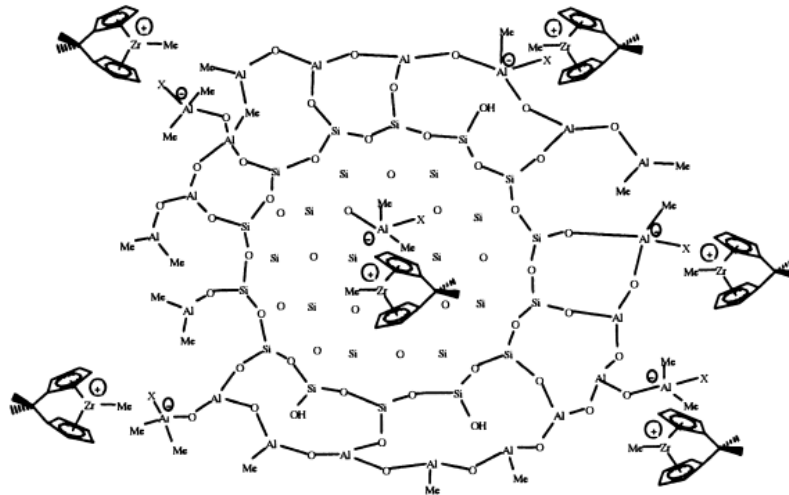


Ilustración 12: Metalceno soportado [7]

De hacer los metallocenos, catalizadores heterogéneos se obtienen unas mejoras sustanciales, entre las cuales se pueden mencionar: [8]

- Disminución de la cantidad de polímero adherido en las paredes del reactor que implica una limpieza más fácil.
- Disminución de la cantidad de MAO necesaria para la activación del catalizador.
- Mejora en la morfología y tamaño del polímero. Como por ejemplo obtención de morfologías tipo lamela o película, fibrilar, cinta, etc.
- Y una mejora a nivel de medio ambiente, ya que los catalizadores heterogéneos producen una menor cantidad de residuos. En este punto es lo que se conoce en la actualidad como “*Green Chemistry*”.



La diferencia entre un catalizador soportado y uno no soportado viene dada por la actividad catalítica, ya que un catalizador heterogéneo es menos activo que uno homogéneo. La disminución de la actividad viene dada porque al anclar la fase activa sobre el soporte algunos centros activos pueden desactivarse y otro motivo por el cual podría perder actividad es que no se genere esa interacción metal-cocatalizador porque los centros activos al soportarlos quedan inaccesibles. Es posible que la disminución de la actividad se deba también a la transferencia de materia.

Dentro de la polimerización ocurren dos efectos importantes: uno es el fenómeno de réplica y otro es de fragmentación. El fenómeno de réplica justifica la morfología que se obtiene tras la reacción, esa morfología viene dada porque al estar el catalizador soportado en una superficie porosa y de geometría esférica, la partícula que se forma va a mantener esa forma, obteniéndose como resultado pequeñas partículas esféricas de polímero.

El fenómeno de fragmentación es importante ya que durante la reacción se produce la fragmentación del catalizador. El catalizador pasa a aparecer en la estructura del polímero y este empieza a expandirse, si esa expansión no se produce, el catalizador quedará inaccesible dentro del polímero, por lo que se apreciará una disminución en la productividad de la reacción.

Polimerización de etileno con adición de comonomero

a) Función del comonomero

El comonomero dentro del proceso de polimerización tiene una función importante, ya que a través de la inserción de otra olefina se puede modificar la densidad. A medida que la cantidad de comonomero añadida se produce una disminución en la densidad y en la cristalinidad, porque el polímero que se forma presenta más ramificaciones que el polímero sin comonomero, esto se ve puede observar en la Ilustración 2 citada anteriormente. [2]

La copolimerización de polietileno con otro comonomero, una α -olefina como 1-buteno o 1-hexeno, da lugar a la formación de un producto lineal con cadenas laterales cuyo número de carbonos depende principalmente del copolímero empleado. La propiedad de cadenas viene dada por la relación etileno/comonomero. Por ello, se



puede obtener polímeros de diversos grados de cristalinidad y por tanto densidad, entre 0,92 y 0,94 g/cm³, denominados polietileno lineal de baja o media densidad. [9]

Los copolímeros se pueden clasificar por su estructura como se indica en la siguiente ilustración:



Ilustración 13: a) copolímeros alternados, b) copolímero en bloque, c y d) al azar

Los copolímeros alternados se denominan así si existe una alternancia entre comonómeros. Se denominan en bloque si por el contrario hay secuencias definidas de cada comonómero y si se produce la colocación de comonómero de manera estadística o aleatoria se denomina copolímeros al azar. [10]

b) Antecedentes

A pesar de ser bien sabido cómo se comporta el etileno que copolimeriza con otras α -olefinas, es importante hacer una pequeña revisión sobre estudios de investigación que realicen la copolimerización con metallocenos y con ligando fluorenilo.

En 2007, van Grieken y col. [11] Estudiaron la copolimerización de etileno con 1-buteno con un catalizador de zirconio heterogéneo ($\text{rac-Et(IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$) soportado sobre sílice/MAO. Las condiciones de reacción de este estudio fueron: P=8 bar, n-heptano como disolvente, cocatalizador TIBA, T=70, 80, 85 °C, 30 mg de catalizador, 300 rpm.

Ellos encontraron que un aumento en la temperatura y en la cantidad de comonómero añadida producía un aumento en la actividad. Que a mayores concentraciones de 1-buteno generan polímeros con mayores ramificaciones de cadena corta. También un aumento en la concentración de comonómero produce una disminución en la cristalinidad.



Anteriormente en 2002 Kamisky y col. [12] probaron la copolimerización de etileno con estireno usando un catalizador metalloceno homogéneo basado en Zr [(Me₂C(3-RCp)(Flu)]ZrCl₂/MAO, en el cual R corresponde a H, Me, cHex, ^{tert}Bu, Ph. La polimerización se llevó a cabo en un Büchi AG tipo I de 1 L de capacidad. La temperatura de reacción fue de 30°C, la cantidad de MAO adicionada de 400 mg y se usó como disolvente tolueno y el estireno se añadió de forma líquida. Las mayores actividades se obtuvieron en el caso de copolimerización con Ph (fenil). Se observa la misma tendencia para los 5 tipos de catalizadores. Un aumento en la cantidad de comonomero añadida supone una disminución en la actividad, observándose de igual manera una disminución de las temperaturas de fusión, la cristalización y los pesos moleculares.

En 1999 Yano y col. [13] observaron la influencia de activadores del catalizador como son ([Ph₃C][B(C₆F₅)₄]) y MAO para el catalizador Ph₂C(Cp)(Flu)ZrCl₂ ambos en homogéneo. Las muestras obtenidas fueron analizadas mediante el uso de las técnicas de caracterización correspondientes obteniendo como resultado polietilenos de alto peso molecular. Los resultados indicaron que la estabilidad térmica del centro activo está estrechamente relacionada con el comportamiento de la polimerización a alta temperatura. Usando el MAO la actividad aumenta con el aumento de la relación Al:Zr y disminuye con el aumento de la temperatura de polimerización de etileno. Esta tendencia es común en la catálisis convencional con metallocenos.

En ese año el mismo autor y col. [14], escribieron un artículo en el que se realizaba la polimerización de etileno con 1-hexeno con un catalizador metalloceno con ligando fluorenilo. Se sintetizaron varios catalizadores con la estructura: Ph₂C(3-RCp)(Flu)ZrCl₂ en homogéneo, donde R lo sustituyeron por Me, i-Pr, Me₃Si, PhCH₂. Esos catalizadores se probaron tanto en solución como en slurry. Los resultados obtenidos en este artículo indican que estos catalizadores muestran alta actividad cuando se produce la reacción a elevadas temperaturas (200 o 170°C), pero los pesos moleculares son más bajos para los obtenidos con otros catalizadores menos sustituidos. Por tanto la introducción de sustitutos de gran tamaño produce una disminución del peso molecular.

En 1997, Bergemann y Luft [15] publicaron un artículo sobre la aplicación de activadores catiónicos en la copolimerización de etileno con 1-buteno a alta presión.



Introducción

Los experimentos se llevaron a cabo en una microplanta, el intervalo de temperaturas fue de 190 a 200 °C, la presión fue de 150 MPa y el tiempo de residencia en el reactor fue de 250 s. El catalizador fue disuelto en tolueno. La actividad obtenida fue de 310000 gPE/gZr en la homopolimerización. Con la mayor cantidad de comonómero añadida la actividad catalítica disminuye un tercio de la obtenida en la homopolimerización.



3. OBJETIVOS

General:

Evaluar el potencial catalítico del catalizador $\text{Ph}_2\text{C}(\text{tertbut})_2(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ soportado sobre SiO_2 -MAO en la copolimerización de etileno/1-buteno.

Específicos:

- Evaluar la actividad catalítica del catalizador en la homopolimerización de etileno mediante un estudio preliminar modificando variables de proceso tales como: presión, temperatura y concentración del trietil aluminio (TEA) empleado como eliminador de impurezas.
- Evaluar el efecto de la concentración de 1-buteno en la actividad catalítica durante la polimerización de etileno y en las propiedades físico químicas de los polietilenos obtenidos.
- Evaluar el efecto de la presencia de trazas de hidrógeno en la actividad catalítica durante la polimerización de etileno y en las propiedades físico químicas de los polietilenos obtenidos.
- Analizar los resultados obtenidos de la caracterización de los polímeros obtenidos.



4. METODOLOGÍA

Material y Reactivos

Los reactivos:

- *Etileno* (C_2H_4), CAS: 74-85-1, envasado en botellas de acero a presión de 200 bar y con una pureza del 99,9%, M: 28.054 g/mol, ρ_{gas} (1.013 bar en el punto de ebullición): 2,085 kg/m³ y pto de ebullición (1.013 bar): -103.8 °C. Air Liquide.
- *Acetona comercial* (C_3H_6O), CAS: 67-64-1, M= 58,08 g/mol $\rho = 0,79$ g/cm³, punto de ebullición: 56 °C. SCHARLAU.
- *Nitrógeno* (N_2), CAS: 7727-37-9, envasado en botellas de acero a presión de 200 bar y con una pureza del 99,9%. M: 28.0134 g/mol, ρ_{gas} (1.013 bar en el punto de ebullición): 4,614 kg/m³ y pto de ebullición (1.013 bar): -195.9 °C. Air Liquide.
- *Tolueno* ($C_6H_5CH_3$), CAS: 108-88-3, M= 92,14 g/mol, $\rho = 0,864$ g/cm³, pto ebullición: 110-111°C. 99,9% pureza, SCHARLAB.
- *Heptano* (C_7H_{16}).CAS: 142-82-5, M= 100 g/mol, punto de ebullición: 98°C, $\rho = 0,68$ g/cm³. 99% pureza. SCHARLAB.
- *1-Buteno*. ($H_2C=CH-C_2H_5$), CAS: 106-98-9 , M=56,107 g/mol, $\rho = 630$ kg/m³, 99% pureza. Punto de ebullición (1.013 bar) : -6.3 °C. Air Liquide.
- *TEA comercial al 10%*. ($C_{12}H_{30}Al_2$). Preparada a 0,1 M .CAS: 97-93-8. M= 228.23 g/mol, ρ (25°C) = 0,8324 g/cm³. Punto ebullición: 128 - 130 ° C. WITCO.

Sistema catalítico

Se trata de un sistema catalítico sintetizado por la empresa REPSOL. El catalizador es un metaloceno que consta de un ligando fluorenilo sustituido por dos tert butilos, con un átomo puente que se trata de un carbono sustituido por dos anillos bencénicos y tiene también un ligando ciclopentadienilo. Los catalizadores metalocénicos con el ligando fluorenilo permiten sintetizar polietilenos de elevados pesos moleculares.



Este catalizador ha sido soportado mediante impregnación. Su centro activo es Zr como se puede observar en la Ilustración 14, en la cual se aprecia la estructura tipo sándwich. La fórmula condensada de dicho catalizador es:

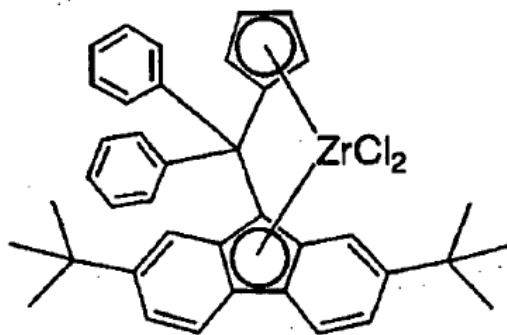
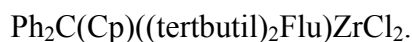


Ilustración 14: Estructura del metaloceno con ligando fluorenilo

Puesto que se trata de un catalizador soportado es importante saber cómo se ha sintetizado. A la hora de sintetizar un catalizador metaloceno heterogéneo existen tres vías posibles, según Ribeiro y col [17]:

El primer método y más antiguo consiste en inmovilizar el metal en un soporte de SiO_2 pretratado. La conversión mediante este proceso es baja porque el metal se descompone debido a la reacción con los silanoles de la superficie.

El segundo método consiste en la reacción del cocatalizador MAO con la superficie hidroxilica del gel de sílice, seguido de un lavado, secado e impregnación con un adecuado complejo de zirconio, es presumible que, el MAO absorbido transforme el zirconio en su forma catiónica. La actividad de este material es con frecuencia inadecuada, pero puede aumentarse añadiendo AlR_3 o MAO, con la adición de eliminadores de impurezas (scavenger), complejos alquilados de zirconio, separadores de pares iónicos, etc.

El tercer método y mejor, produce altas actividades catalíticas. Consiste en una primera etapa de inmovilización de un complejo preactivado MAO/metaloceno sobre gel de sílice como soporte. Las actividades y el crecimiento del polímero puede verse afectados por la elección de las concentraciones y viscosidad del disolvente empleado.

En este trabajo de fin de carrera la síntesis se ha producido vía impregnación. Existen dos tipos de impregnación: en suspensión y en fase gas. [18]



En suspensión: durante el proceso de soportar el MAO/metalloceno, dicho complejo penetra en los poros micro y mesoporosos del gel de sílice, sin la formación de un gradiente de concentración. Se realiza la medida de la superficie BET del material para obtener información sobre los cambios en la distribución de poros del material. Esas medidas revelan que mientras está reaccionando con la sílice el MAO no solo cubre la superficie si no que también rellena el interior de los poros, pero crea una estructura en los poros propia. Los poros de largo y medio radio (10-40 nm) se rellenan en la inmovilización. La pérdida de superficie específica es compensada con la formación de nuevos poros más pequeños (1-5 nm).

En fase gas: Esta técnica fue comercializada por Witco GmbH (1995). Consiste en la inmovilización de los compuestos activos en un secado por aspersión de sílice mediante la utilización de un reactor de lecho fluidizado. Esto produce un catalizador metalloceno con una distribución controlada de centros activos.

La técnica empleada en este proyecto es impregnación mediante suspensión. La metodología empleada para la síntesis de este catalizador es la que se describe mediante la Ilustración 15 a continuación:

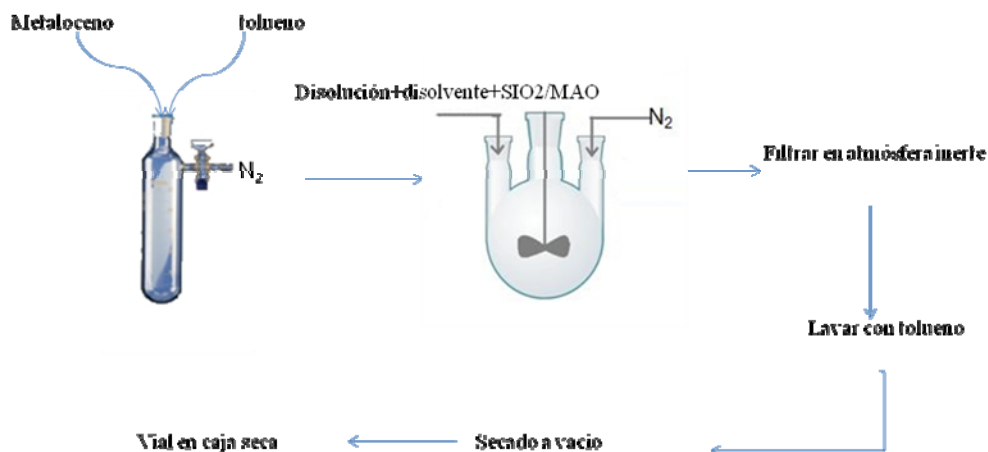


Ilustración 15: Procedimiento de síntesis del catalizador

Como se observa en la Ilustración 15, se introduce el metalloceno con tolueno como disolvente en un schlenk. Posteriormente se introduce en un matraz esférico de tres bocas SiO₂/MAO con tolueno, siempre en condiciones de atmósfera inerte. Se tendrá el tiempo debido en agitación. Mediante una cánula se pasa a una placa filtrante en atmósfera inerte, y el sólido se lava un par de veces con tolueno. Una vez realizado el



lavado se seca a vacío durante aproximadamente un día y se transfiere a un vial para su almacenamiento en caja seca.

Esta información ha sido proporcionada por la empresa Repsol encargados de la síntesis del catalizador empleado en este proyecto. El contenido en Zr del catalizador es del 0,16 %, mientras que el contenido de aluminio está alrededor de un 16,4 %.

Sistema de reacción de polimerización y procedimiento experimental

Se trata de una planta para la polimerización de etileno, que consta de un reactor autoclave, el cual es alimentado con líneas de etileno, nitrógeno, 1-buteno y n-heptano, los cuales se hacen pasar a través de sistemas de purificación (tamiz molecular y alúmina) para la eliminación de las posibles impurezas polares que estas sustancias puedan llevar consigo. La instalación cuenta también con un baño de calentamiento conectado al encamisado del reactor que permite calentar el reactor y además posee un serpentín interno por el cual se hace pasar un fluido de refrigeración (agua de servicio) lo que permite mediante un control en cascada controlar la temperatura de reacción.

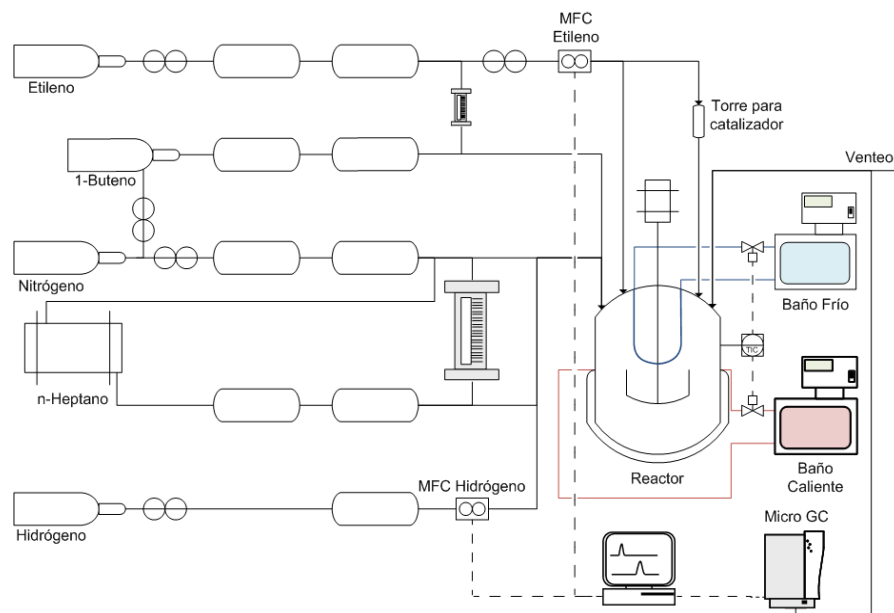


Ilustración 16: Esquema de la planta de polimerización

Antes de montar cualquier reacción, es necesario acondicionar el reactor, es decir, eliminar cualquier resto de aire que esté presente, y para ello se arrastra con un gas inerte, en este caso como se aprecia en la ilustración superior es nitrógeno. Se realizan



una serie de venteos para asegurar que el aire presente en las líneas de alimentación es arrastrado y que el reactor se encuentra en atmosfera inerte (N_2). A continuación se alimenta etileno y se ventea 3 veces más. En el caso de que se trate del estudio con 1-buteno habrá que realizar venteos con etileno también en la bureta donde se carga el 1-buteno. Se realiza un ajuste del caudal de etileno para la alimentación de las materias primas (heptano y TEA).

El procedimiento experimental que se sigue a continuación se va a describir a través de una serie de pasos:

1. Carga del catalizador: Este procedimiento se realiza en la caja seca empleando técnicas de schlenk (Ilustración 17). La adición del catalizador a la torre se realiza en este equipo y el catalizador se añade en suspensión con heptano. Se instala la torre en el reactor para posteriormente cargarlo en el mismo por diferencia de presión. La caja seca permite trabajar en condiciones inertes; es decir en ausencia de agua y de oxígeno usándose como gas inerte N_2 . Este equipo nos permite que el catalizador no se desactive.

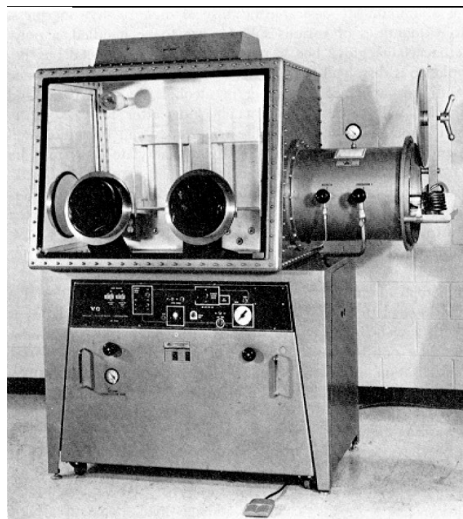


Ilustración 17: Caja Seca

2. Carga de heptano: Se carga un 1 L de heptano en la bureta. Una vez que se haya instalado la torre con el catalizador, se procede a introducir el litro de heptano al reactor.



3. Saturación con etileno: Se satura el heptano con etileno.
4. Introducción del scavenger en el reactor: Se detiene la agitación y se añaden los ml necesarios para la reacción. Una vez que se termine de inyectar el TEA se reactivará la agitación.
5. Carga de 1-buteno: Si se va a realizar una copolimerización este es el paso a seguir tras la introducción del cocatalizador. Se llena la bureta de 1-buteno del volumen deseado para el estudio y posteriormente se introduce en el reactor siendo empujado con etileno. Si se realiza una homopolimerización este paso no se tiene que realizar.
6. Comienzo de la reacción: Se debe esperar a alcanzar la temperatura de reacción deseada. Cuando esa temperatura se consigue se procede a la adición del catalizador en suspensión siendo arrastrado con etileno. Una vez arrastrado todo el catalizador se inicia el software y el tiempo de reacción es de 60 min.
7. Finalización de la reacción: Una vez que transcurren esos 60 min, paramos la agitación, el baño de calentamiento y se ventea el reactor. Se retira el reactor y se obtiene una suspensión de polímero en heptano. La suspensión se filtra y posteriormente se lleva a una estufa a 70 °C donde se eliminará los restos de disolvente que contiene el polímero.
8. Por último se pesa el polímero tras haber permanecido toda la noche en la estufa y con ese valor obtenido se harán los cálculos de actividad que se detallan en los apéndices.

En el caso de las reacciones con trazas de hidrógeno, el montaje experimental contiene también de un micro GC que se usa para controlar la composición de fase gas dentro del reactor, en este caso sería el H₂/etileno.

Estudios preliminar en la polimerización de etileno

Se realizó un barrido de condiciones de reacción para evaluar preliminarmente el potencial catalítico del catalizador soportado, a las presiones de 3 y 5,5 bares, a tres temperaturas: 55, 70 y 85 °C y a diferentes concentraciones de scavenger (TEA): 88, 176 y 351 ppm, que en volumen es de 0,5, 1, 2 ml respectivamente. Las demás condiciones de reacción en las que se llevaron a cabo el estudio son las siguientes:



La cantidad de catalizador añadida para este estudio y para el siguiente es de 50 mg en suspensión con heptano, el tiempo de la reacción es de 60 min. El reactor se mantendrá agitado a 900 rpm. El volumen de disolvente es de 1 litro.

Estudio de la polimerización de etileno con adición de 1-buteno

En este segundo estudio se pretende evaluar la actividad catalítica y la cantidad de comonomero incorporado al polietileno a diferentes presiones y diferentes volúmenes alimentados de 1-buteno.

El cocatalizador será constante y se usa la concentración óptima. Las presiones a las cuales se trabajan son de 3 y 5,5 bares y se trabaja a la temperatura y a la concentración de cocatalizador óptima obtenida en el estudio preliminar. Los volúmenes de comonomero a adicionar son de: 5, 10 y 15 ml. Las condiciones de reacción serán las mismas que las aplicadas para el estudio de la polimerización de etileno.

Caracterización de poliolefinas

- ***Cromatografía de permeación en gel (GPC)***

El peso molecular y la distribución de pesos moleculares de los diferentes polímeros se determinaron mediante cromatografía de permeación en gel (GPC), mediante un equipo marca Waters Modelo GPCV2000. Para todos los polímeros se preparó una disolución diluida con 1, 2, 4 triclorobenceno a 160 °C, que posteriormente se inyectó en una columna termostatazada a alta temperatura (145°C), donde se separan las cadenas poliméricas en función de su tamaño en disolución. Posteriormente mediante dos detectores se cuantifica la cantidad de polímero presente en función del tiempo de retención. Por último, a partir de la curva de calibración, la cual se obtiene a través de poliestirenos estándar, del equipo se puede relacionar el tiempo de retención con el peso molecular, obteniendo la distribución de pesos moleculares.

El gel de poliestireno, que sirve como fase estacionaria, se puede obtener comercialmente en una gran variedad de tamaños de poro (1 a 10⁶ nm). Puesto que las moléculas pequeñas penetran más fácilmente en las partículas de gel, las fracciones de más alto peso molecular se separan antes. De esta manera, la cromatografía de permeación en gel separa las fracciones de acuerdo con su tamaño. [16]

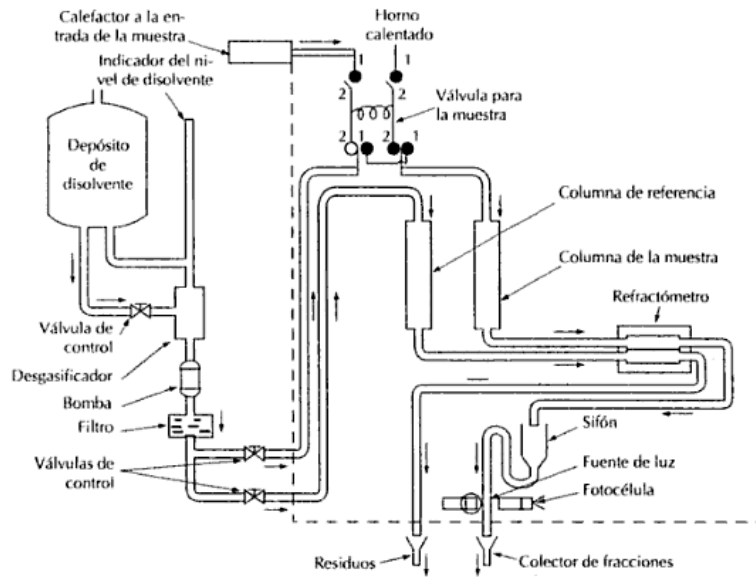


Ilustración 18: Esquema de flujo de la disolución y del disolvente en un cromatógrafo de permeación en gel (GPC).

Este análisis se ha realizado para todas las muestras de polietileno obtenidas tanto en la homopolimerización como en la copolimerización de etileno con 1-buteno y en la copolimerización de etileno con 1-buteno en presencia de trazas de hidrógeno, con el fin de observar como varía el peso molecular.

A través de la siguiente ilustración se puede observar el resultado de aplicar esta técnica para obtener la distribución de peso molecular [19].

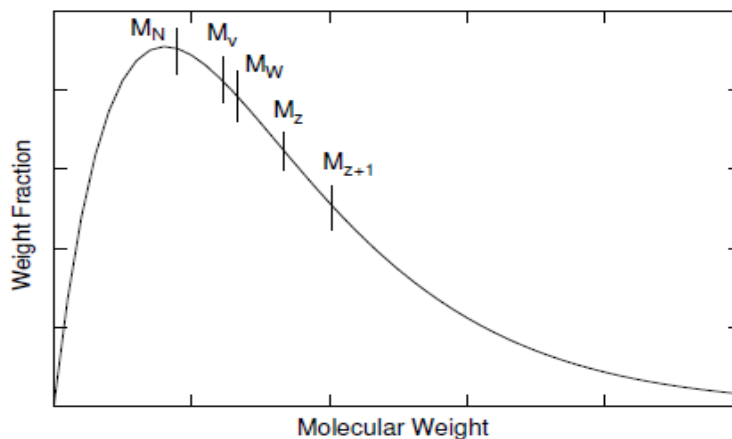


Ilustración 19: Curva de distribución del peso molecular

Los valores de M_N , M_W , M_Z , M_{Z+1} poseen distinto significado y se calculan de una forma distinta.

Estos parámetros son calculados mediante las siguientes expresiones siendo valores promedios:



$$\overline{M}_N = \sum_{i=1}^{\infty} X_i M_i$$

Donde M_n es el peso molecular promedio en número, X_i es la fracción molar y M es el peso molecular.

$$\overline{M}_w = \sum_{i=1}^{\infty} w_i M_i$$

M_w es el peso molecular promedio en peso, en la ecuación anterior w_i es la fracción másica del polímero.

Existen otras denotaciones del peso molecular. Por lo que se puede hacer una denotación general \overline{M}_k , donde $k=0, 1, 2, 3$. Si se habla de:

$$\overline{M}_0 = \overline{M}_N$$

$$\overline{M}_1 = \overline{M}_w$$

$$\overline{M}_2 = \overline{M}_z$$

$$\overline{M}_3 = \overline{M}_{z+1}$$

M_k es la viscosidad media del peso molecular, también se define como M_v .

Para cualquier distribución del peso molecular, los promedios del peso molecular siempre se ordenan en este orden:

$$\overline{M}_N \leq \overline{M}_v \leq \overline{M}_w \leq \overline{M}_z \leq \overline{M}_{z+1}$$

- **Calorimetría diferencial de barrido, DSC**

Los polímeros obtenidos se analizaron mediante calorimetría diferencial de barrido mediante un calorímetro marca METTLER-TOLEDO modelo DSC822, con el objetivo de conocer su temperatura de fusión y el grado de cristalinidad. Este análisis se ha realizado para todas las muestras de polietileno tanto en homopolimerización como en la copolimerización de etileno con 1-buteno y en la copolimerización de etileno con 1-buteno en presencia de trazas de hidrógeno, con el objetivo de ver cómo afecta el contenido de comonomero y la presencia de trazas de hidrógeno a la cristalinidad de la poliolefina. Los polímeros fueron sometidos a un programa controlado de temperatura, siguiendo la siguiente metodología:



- Eliminación de la historia térmica del polímero mediante calentamiento desde 23°C hasta 160°C.
- Cristalización controlada del polímero mediante el enfriamiento a una velocidad de 10°C/min. desde 160°C hasta 23°C.
- Fusión del polímero mediante calentamiento a una velocidad de 10°C/min. desde 23°C hasta 160°C.

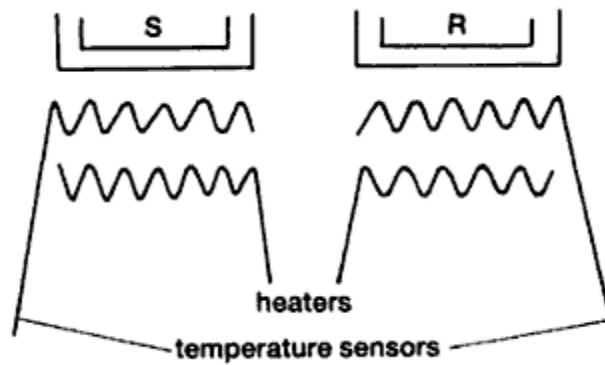


Ilustración 20: Esquema de funcionamiento de DSC [20]

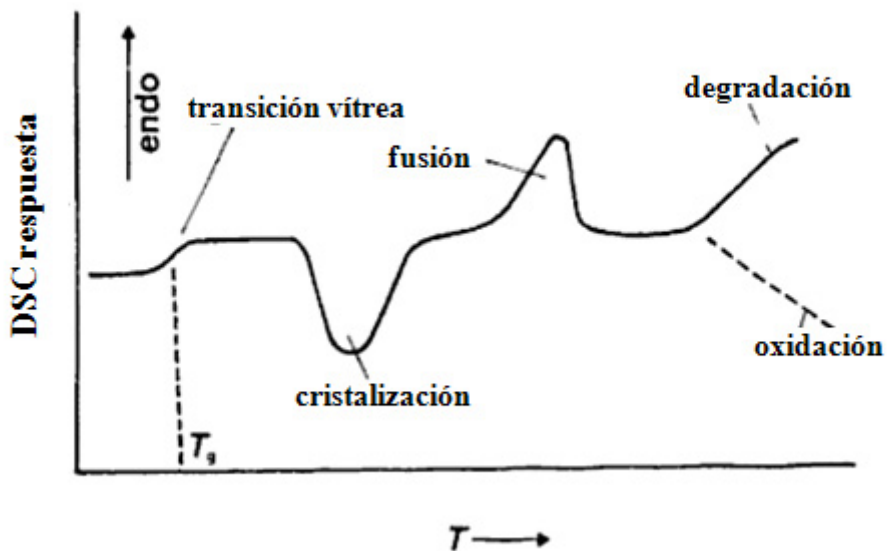


Ilustración 21: Curva típica de DSC para un polímero orgánico [20]



- **Análisis de cristalización fraccionada (CRYSTAF)**

Los polímeros obtenidos con contenido en comonomero han sido analizados con esta técnica de caracterización referenciados a los obtenidos en la homopolimerización a las mismas condiciones de reacción. La técnica consiste en monitorizar la cristalización del polímero en solución debido a una reducción de temperatura para saber el contenido de ramificaciones de cadena corta. Los resultados son detectados con un detector de infrarrojos [21].

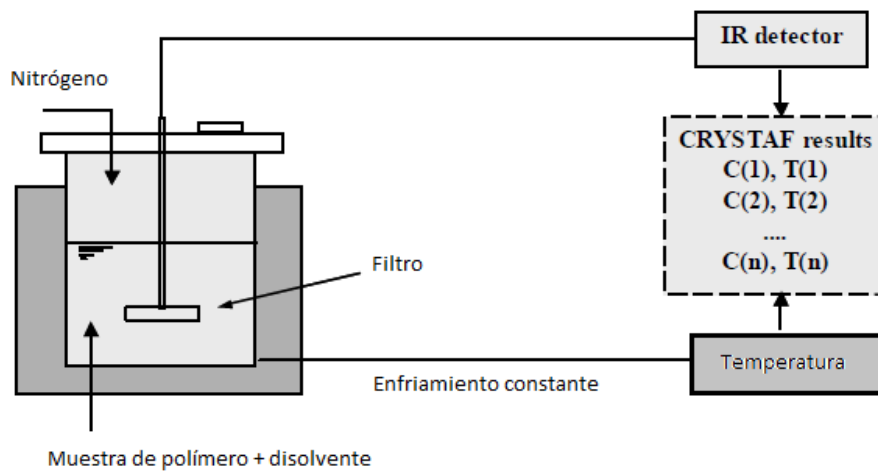


Ilustración 22: Diagrama esquemático del análisis mediante CRYSTAF [21]

Mediante esta técnica de análisis se puede determinar la distribución de la composición química, este factor y la distribución del peso molecular son importantes para las propiedades de los copolímeros.

La técnica transcurre en una sola etapa en la cual se cristaliza el polímero en disolución. Comparando el tiempo de análisis de la técnica TREF (Temperature-rising elution fractionation) con la técnica CRYSTAF esta segunda requiere menos tiempo.

La técnica CRYSTAF no determina directamente la distribución de la composición química, si no a través de una curva de calibración se puede relacionar la temperatura de cristalización con el promedio del contenido de comonomero.



5. RESULTADOS

Pruebas catalíticas obtenidas para la homopolimerización

Antes de comenzar a realizar las reacciones, se evaluó el efecto del scavenger (eliminador de impurezas) en la actividad del catalizador, por ello se realizó una curva de TEA para observar dicho comportamiento

A continuación se representa dicho estudio (Ilustración 23), en el cual se observa un máximo en la actividad cuando se añaden 2 ml de TEA, pero a partir de dicho volumen la actividad decae ligeramente. Por tanto cabe esperar que el volumen óptimo empleado deba ser de 2 ml.

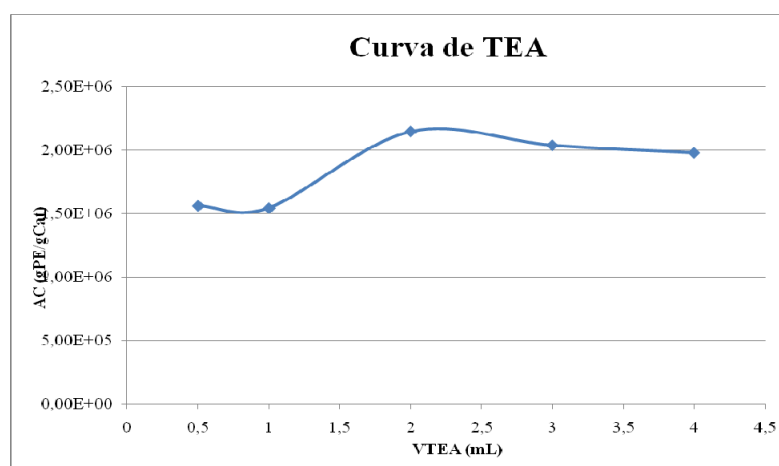


Ilustración 23: Representación gráfica de la actividad frente al volumen de TEA

El scavenger tiene como función principal eliminar las impurezas que pudieran existir en el medio de reacción. Cabe esperar aumento de actividad al aumentar la cantidad de scavenger, pero dicho compuesto es un agente reductor por lo que a mayores concentraciones de TEA podría desactivar el catalizador y por tanto hacer que disminuya la actividad. Este razonamiento podría explicar el decaimiento de la curva al sobrepasar los 2 ml de TEA.

Una vez observado dicho comportamiento se realizó el estudio catalítico preliminar de la homopolimerización de polietileno empleando en catalizador en cuestión. Para obtener la actividad del catalizador se realizaron unos cálculos como se detallan en los Apéndices, esos cálculos se hacen partiendo de la masa de polietileno obtenida y la cantidad de catalizador empleada que será de 50 mg para todos los experimentos.



En la Tabla 1 se pueden observar los resultados del comportamiento catalítico a 5,5 y 3 bar de presión, a tres temperaturas distintas y a tres volúmenes de scavenger.

Tabla 1: Resultados de la actividad en la homopolimerización a 3 y 5,5 bares

P (bar)	T (°C)	V _{TEA} (ml)	AC (gPE/molZr·h·bar)
3	85	0,5	5,59E+05
		1	8,72E+05
		2	8,07E+05
	70	0,5	8,06E+05
		1	8,55E+05
		2	9,03E+05
	55	0,5	5,24E+05
		1	5,13E+05
		2	4,60E+05
5,5	85	0,5	1,31E+06
		1	1,73E+06
		2	1,88E+06
	70	0,5	8,21E+05
		1	8,48E+05
		2	1,07E+06
	55	0,5	5,18E+05
		1	4,25E+05
		2	5,12E+05

Condiciones: RPM=900, V_{C7}=1l, m_{CAT} = 50mg, t_{reacción}=1 h

Si se observa como se ve afectada la actividad con el volumen de TEA añadido, se aprecia un aumento para las temperaturas de 85 y 70 °C, a la temperatura de 55 °C la actividad no presenta una variación significativa con los distintos volúmenes de TEA. Otra variable que afecta a la actividad es la presión ya que al aumentar la presión presenta una mayor actividad a 85°C, para el resto de temperaturas no presenta una variación significativa. En la Ilustración 24 se puede apreciar el efecto del TEA a las tres temperaturas y a la presión de 5,5 bares.

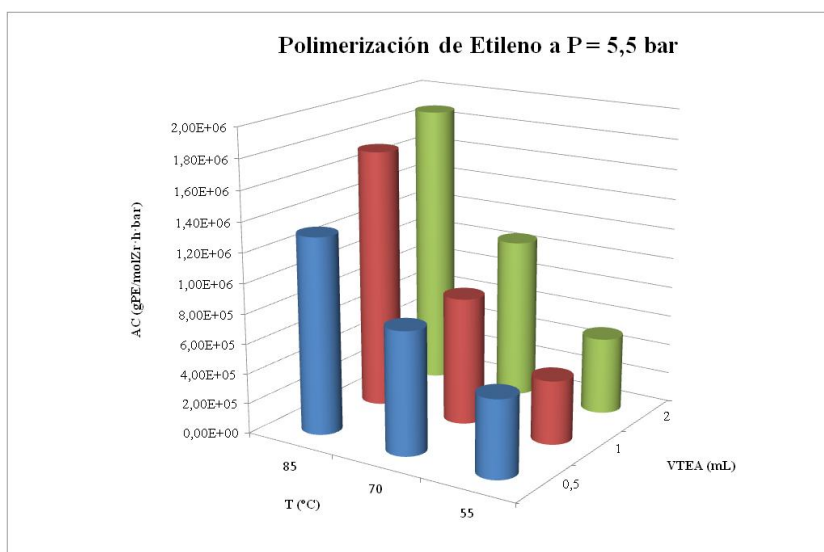


Ilustración 24: Gráfica comparativa de la homopolimerización de etileno a 5,5 bar

Una vez observado el comportamiento catalítico a estas dos presiones y temperaturas se obtiene que la temperatura óptima para estudios posteriores es de 85°C y que a mayor presión el catalizador es más activo. Esto se debe posiblemente a que a mayor presión existe más etileno disuelto en el heptano por tanto aumenta la probabilidad de que el catalizador se encuentre una molécula de etileno, aumentando la velocidad de propagación, por lo que se produce más polietileno. Este mismo comportamiento fue observado por van Grieken y col. [11], en el cual un aumento en la temperatura y de la presión producía un aumento en la actividad.

Por tanto la mayor actividad se obtiene a 85°C, 2 ml de TEA y a 5,5 bares de presión, siendo ese valor de 1,88 E+06 gPE/molZr·h·bar.

Pruebas catalíticas obtenidas para la copolimerización

En base a los resultados anteriores, se procedió a realizar la copolimerización a 3 y 5,5 bares, pero al añadir 1-buteno a 3 bares las reacciones daban rendimientos muy bajos en el orden de trazas, por lo que se decidió descartar el estudio de la copolimerización a esta presión. Por este motivo se ha realizado este estudio a otras 2 presiones más elevadas (8 y 12 bar). El motivo de la elección de dos presiones más elevadas viene determinado por la tendencia observada en el estudio de la homopolimerización; en el cual un aumento de la presión supone un aumento en la actividad.



Para poder realizar una comparativa entre la homopolimerización y la copolimerización se realizaron estudios de homopolimerización a esas dos nuevas presiones. Dichos resultados se recogen en la Tabla 2.

Tabla 2: Resultados de la actividad en la homopolimerización a 8 y 12 bares.

P (bar)	T (°C)	VTEA(ml)	AC (gPE/molZr·h·bar)
8	85	0,5	1,56E+06
		1	1,54E+06
		2	2,15E+06
12		0,5	1,06E+06
		1	6,05E+06
		2	6,08E+06

Condiciones: RPM=900, $V_{C7}=11$, $m_{CAT}=50\text{mg}$, $t_{reacción}=1\text{ h}$

Las tendencias en homopolimerización a estas presiones presentan una tendencia similar a las obtenidas a 3 y 5,5 bar.

Adicionalmente al añadir comonomero se observó que el TEA tenía un efecto importante en la copolimerización, ya que al añadir 2 ml de TEA, la productividad era muy baja, por este motivo se decidió modificar la cantidad de TEA a 1 ml ya que según muestra la Ilustración 23 (curva de TEA) la actividad es bastante próxima a la de 2 ml.

Por tanto la copolimerización se ha realizado a las presiones de 5,5, 8 y 12 bares y 1 ml de TEA. Para observar el efecto del comonomero, se añadieron los volúmenes de 1-buteno de 5, 10 y 15 ml. Estos datos se recogen a continuación en la Tabla 3.

Tabla 3: Resultados de la actividad en la copolimerización con 1-buteno

P (bar)	$V_{1\text{-buteno}}$ (ml)	AC (gPE/molZr·h·bar)
5,5	5	4,00E+07
	10	7,17E+06
	15	7,30E+06
8	5	5,17E+07
	10	7,95E+06
	15	1,67E+07
12	5	3,05E+07
	10	4,65E+07
	15	6,70E+06

Condiciones: T=85°C, RPM=900, $V_{C7}=11$, $V_{TEA}=1\text{ ml}$, $m_{CAT}=50\text{mg}$, $t_{reacción}=1\text{ h}$



Como se aprecia en la Tabla 3, un aumento de cantidad de comonomero hace que aumente la actividad con respecto de la homopolimerización (Tabla 2); es decir el comonomero tiene un efecto positivo. Se produce un óptimo en la actividad para las tres presiones. A la presión de 5,5 bares, al aumentar la cantidad de comonomero se ve una disminución de la actividad, esto podría deberse a que al aumentar la cantidad de 1-buteno puede aumentar la probabilidad de incorporar 1-buteno a la cadena polimérica y esto provoque que velocidad de reacción sea más lenta y por tanto disminuya la actividad. Para las presiones de 8 y 12 bares no se observa esa tendencia tan claramente y esto se debe a que la cantidad de 1-buteno adicionada siempre es la misma pero no la relación de C_4/C_2 .

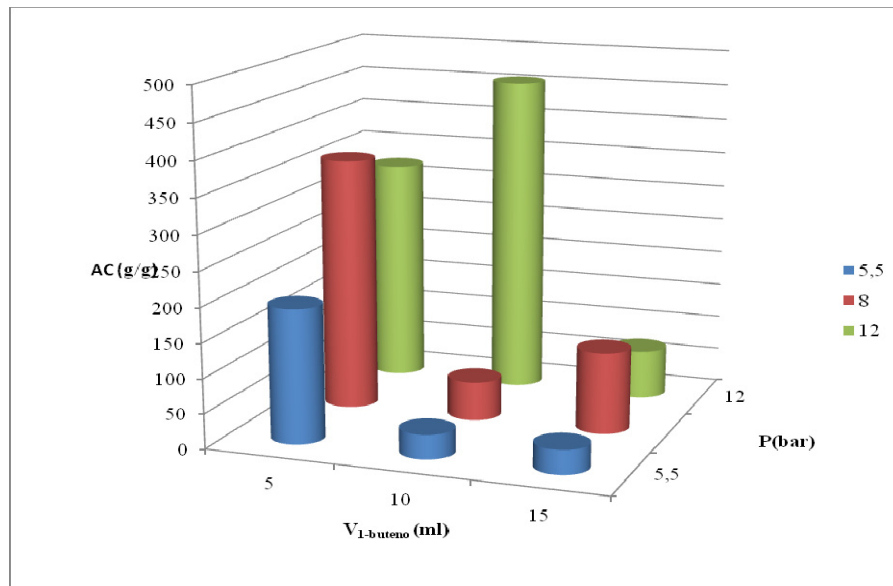


Ilustración 25: Gráfico comparativo de la productividad con 1-buteno

En la Ilustración 25 se puede observar de forma más clara el efecto del comonomero negativo sobre la actividad a la presión de 5,5 bares y como la tendencia no es clara para las presiones de 8 y 12 bar debido a que la relación de C_2/C_4 varía con la presión. Al aumentar la presión aumenta la cantidad de etileno disuelto en el medio.

Dado que la copolimerización con 1-buteno forma parte de la segunda etapa del proceso bimodal, fue necesario evaluar que efecto podría tener la presencia de trazas de hidrógeno en el caso de que la eliminación de las condiciones de la primera etapa en el flash intermedio no fuera totalmente efectiva.



Es por este motivo por lo que fue necesario evaluar como se ve afectada tanto la actividad como las propiedades del polietileno resultante al tener trazas de H₂ en el medio.

Tabla 4: Resultados de la actividad en la copolimerización con 1-buteno y con trazas de H₂

P (bar)	P _{H₂} (bar)	H ₂ /C ₂ (mol/mol)	V _{1-buteno} (ml)	P (gPE/gCAT)	AC (gPE/molZr·h·bar)
5,5	0,08	0,15	5	4	4,E+04
8	0,12	0,15	5	47	3,E+05
12	0,2	0,15	5	87	4,E+05
12	0,2	0,15	10	154	7,E+05

Condiciones: T=85°C, RPM=900, V_{C₇}=11, V_{TEA}= 1 ml, m_{CAT}= 50mg, t_{reacción}=1 h

Como se observa en la Tabla 4, un aumento en la presión implica un aumento en la productividad y en la actividad, pero se obtuvo una menor actividad si se compara la copolimerización sin presencia de hidrógeno para las tres presiones. Por lo que la presencia de hidrógeno tiene un efecto negativo en la actividad.

Resultados obtenidos por GPC

Mediante esta técnica se pudo observar el peso molecular promedio en peso del polímero obtenido y la curva de distribución de pesos moleculares.

a) Homopolimerización

Con el fin de evaluar como se ve afectado el peso molecular con variaciones de presión, volumen de scavenger añadido y temperatura, en la Tabla 9 se reúnen los resultados obtenidos por GPC.



Tabla 5: Resultados GPC a 3 y 5,5 bares

P (bar)	V _{TEA} (ml)	T (°C)	Mw (g/mol)	Polidispersidad (-)
3 bar	0,5	85	610554	2,5
	1		417467	2,4
	2		240351	3
	0,5	70	753230	3,1
	1		633219	2,5
	2		457938	2,9
	0,5	55	429837	2,2
	1		232327	2,6
	2		367754	2,5
5,5 bar	0,5	85	752055	2,9
	1		450398	2,8
	2		346095	2,5
	0,5	70	388448	2,4
	1		440189	3,2
	2		626186	2,8
	0,5	55	447668	2,4
	1		371030	2,39
	2		411462	2,2

Condiciones: RPM=900, V_{C7}=1l, m_{CAT} = 50mg, t_{reacción}=1 h

En el caso de 3 bar, el peso molecular disminuye al aumentar el volumen de cocatalizador para las temperaturas de 85 y 70 °C. El mayor peso molecular se obtiene a 70 °C, 0,5 ml de TEA siendo Mw 753230 g/mol. Para la presión de 5 bar esa tendencia solo se aprecia para la temperatura de 85 °C. El mayor peso molecular para esta presión es de 752055 g/mol, en las condiciones de 85°C, 0,5 ml TEA.

Las polidispersidades obtenidas se corresponden con lo esperado para los catalizadores de sitio único, mediante los cuales se obtienen polietilenos de polidispersidades comprendidas entre 2 y 3.

Mediante las siguientes ilustraciones se pretende evaluar el efecto de la presión, el volumen de cocatalizador y la temperatura en el peso molecular.

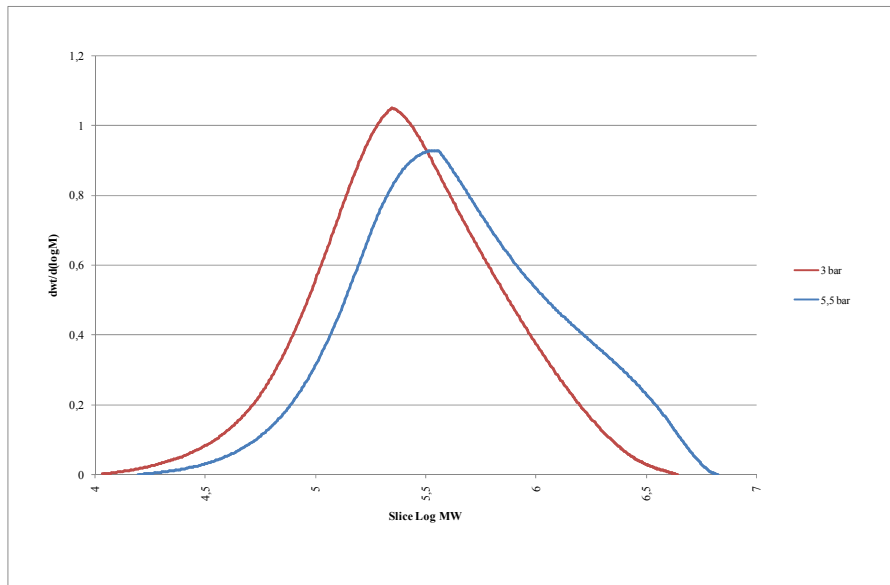


Ilustración 26: Distribución del peso molecular con variación de presión

Las condiciones de reacción de la Ilustración 26 fueron 0,5 ml TEA y 85°C. En dicha ilustración se puede apreciar como un aumento de presión provoca un aumento en el peso molecular, esto pudiera deberse a que al aumentar la presión haya más etileno disuelto y por tanto aumentar la probabilidad de que inserte mayor cantidad de etileno a la cadena y por tanto tenga un mayor peso molecular.

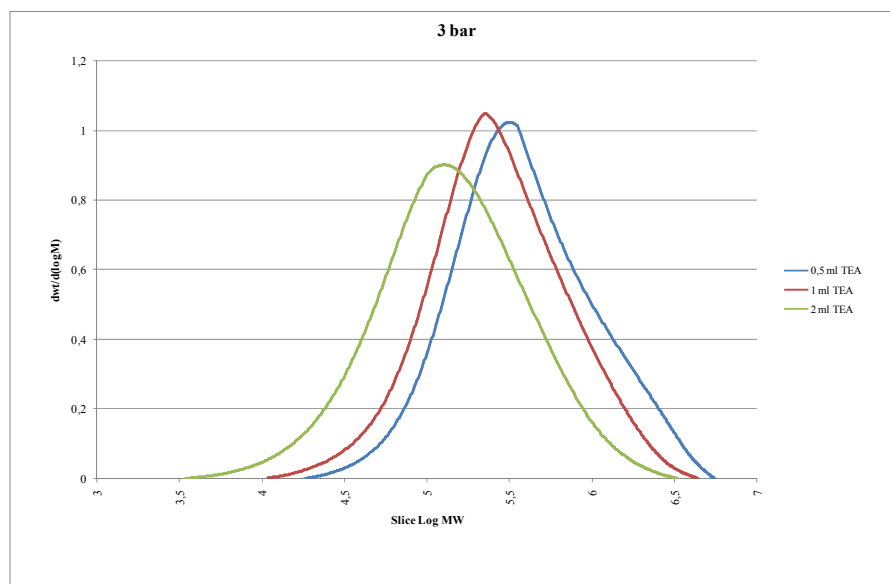


Ilustración 27: Distribución del peso molecular con variación del volumen de cocatalizador

Las condiciones de reacción fueron de 85 °C y 3 bares de presión para la Ilustración 27. Analizando la ilustración en cuestión se puede decir que un aumento en la cantidad de scavenger añadido provoca una disminución en el peso molecular. Este efecto podría



deberse a que al aumentar la cantidad de TEA, aumentase la cantidad de Al en el medio, por lo que aumentaría la probabilidad de que se produzca una reacción de terminación de transferencia del cocatalizador al centro metálico y por tanto el polímero crecería menos y por tanto su peso molecular sería menor.

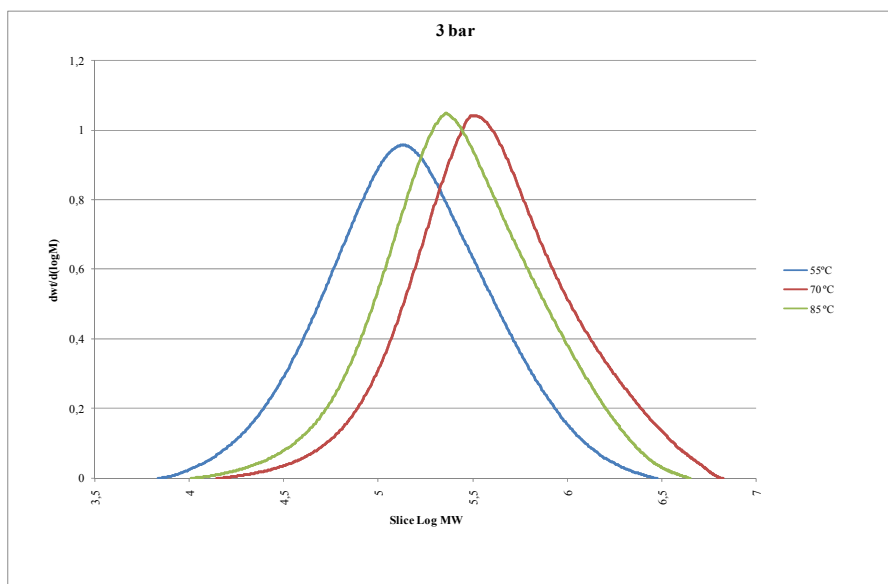


Ilustración 28: Distribución del peso molecular con variación de la temperatura

Según muestra la Ilustración 28 el mayor peso molecular se obtiene a 70 °C y el menor a 55°C

Puesto que al realizar la copolimerización a la presión de 3 bar sólo se obtuvieron trazas de polímero se modificaron las presiones para la copolimerización. Para poder obtener una comparativa, también se analizaron mediante GPC los polímeros resultantes de la homopolimerización a las presiones de 8 y 12 bar y a la temperatura de 85°C por ser la temperatura óptima. El resto de las gráficas de GPC correspondientes a la homopolimerización se encuentran recogidas en los apéndices.

Tabla 6: Resultados GPC homopolimerización a 8 y 12 bares

P (bar)	V _{TEA} (ml)	T (°C)	Mw (g/mol)	Polidispersidad (-)
8	0,5	85	513291	3,1
	1		480234	2,8
	2		453187	2,8
12	0,5	85	406299	2,9
	1		457393	2,5
	2		445344	2,3

Condiciones: RPM=900, V_{C7}=11, m_{CAT} = 50mg, t_{reacción}=1 h



Como se observa en la Tabla 10, un aumento de presión se traduce en una disminución del peso molecular, aunque a 1 y 2 ml de TEA no disminuye el peso molecular significativamente. Las polidispersidades obtenidas son coherentes con el tipo de catalizador empleado. Además al aumentar el volumen de scavenger a la presión de 8 bares se observa una disminución del peso molecular como se observó para la presión de 3 y 5,5 bares a la misma temperatura. La presión de 12 bares no sigue esa tendencia obteniéndose el mayor peso molecular con 1 ml de TEA, pero siendo un valor similar para 2 ml de cocatalizador.

b) Copolimerización con 1-buteno

A continuación se recogen los resultados de GPC de la copolimerización a 5,5, 8 y 12 bares cuya temperatura de reacción fue de 85 °C y un volumen de TEA de 1 ml.

Tabla 7: Resultados GPC de la copolimerización a 5,5, 8 y 12 bares

P (bar)	V _{1-buteno} (ml)	T (°C)	Mw (g/mol)	Polidispersidad (-)
5,5	5	85	286304	2,4
	10		-	-
	15		130048	2,2
8	5		298242	2,3
	10		369691	2,4
	15		192256	2,3
12	5		-	-
	10		-	-
	15		-	-

Condiciones: T=85°C, RPM=900, V_{C7}=11, V_{TEA}= 1 ml, m_{CAT}= 50mg, t_{reacción}=1 h

Los datos que faltan en esta tabla no se pudieron determinar mediante dicha técnica, por problemas de solubilidad de las muestras.

Al aumentar el volumen de 1-buteno añadido para la presión de 8 bares de la cual se tienen datos referentes a esta caracterización, se observa que el peso molecular alcanza un máximo a 10 ml de 1-buteno, a partir de ese punto decae considerablemente. Este efecto podría atribuirse posiblemente a que al añadir más comonomero la reacción podría ser más lenta por lo que disminuiría la velocidad de propagación y por esto el polímero crecería menos y por tanto tendría menor peso molecular. También el aumento de presión como se observa en la Tabla 7, presenta un aumento en el peso molecular porque puede haber más etileno en el medio.

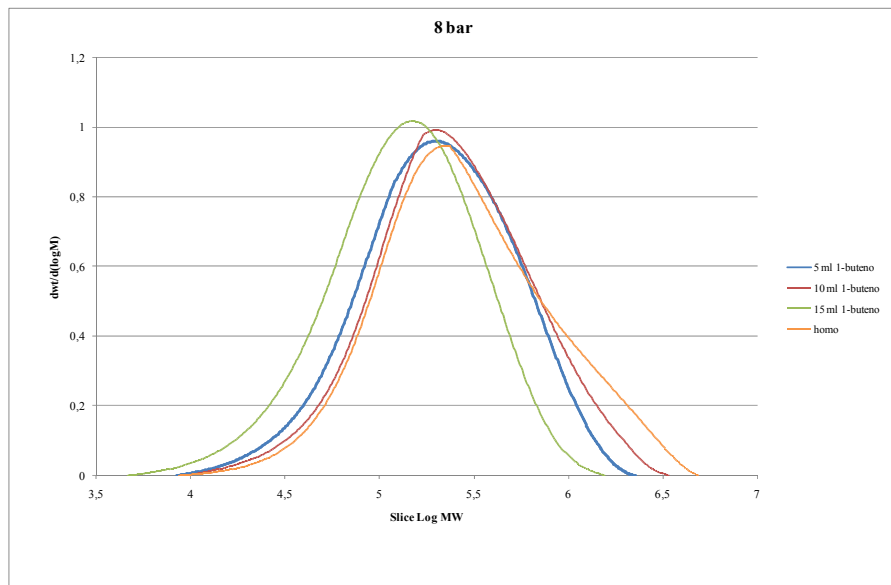


Ilustración 29: DPM a 8 bares

Como se puede observar en la Ilustración 29, al incrementar la cantidad de comonomero añadido el peso molecular disminuye. [2]

c) Copolimerización con 1-buteno y con trazas de H₂

Tabla 8: Resultados GPC copolimerización con trazas de H₂

P (bar)	P _{H₂} (bar)	V _{1-buteno} (ml)	Mw (g/mol)	Polidispersidad (-)
5,5	0,08	5	127804	2,6
	-		286304	2,4
8	0,12	5	127236	3,6
	-		298242	2,3
12	0,2	5	199367	5,8
	-		-	-
12	0,2	10	81254	5,1
	-		-	-

Condiciones: T=85°C, RPM=900, V_{C7}=1l, V_{TEA}= 1 ml, m_{CAT}= 50mg, t_{reacción}=1 h

Los datos que no aparecen en la tabla son los que no se pudieron determinar por problemas de solubilidad de las muestras.

Mediante la siguiente Ilustración se realiza una comparativa entre la homopolimerización, la copolimerización y la copolimerización con presencia de hidrógeno en la que se observa como varía la DPM.

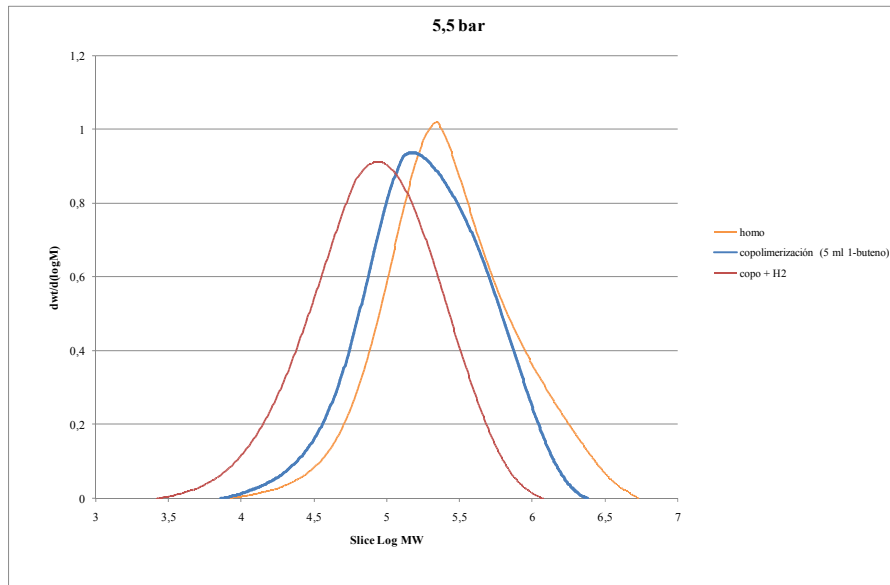


Ilustración 30: DPM a 5,5 bares copolimerización + trazas de hidrógeno

Al introducir en la reacción unas trazas de hidrógeno en la copolimerización se produce una disminución del peso molecular con respecto a la copolimerización sin dichas trazas. Esta disminución del peso molecular podría deberse a que puede ocurrir la reacción de terminación de hidrogenólisis y por tanto se corte el crecimiento del polímero.

Resultados obtenidos por DSC

En la calorimetría diferencial de barrido podemos observar la temperatura de fusión, el tanto por ciento de cristalinidad que tiene el polietileno al someterlo a un programa de temperaturas. Los datos a representar son los correspondientes a la segunda fusión. Se sigue el mismo procedimiento de presentación de los datos experimentales para este análisis, primero los datos referentes a la homopolimerización, después la copolimerización y por último la copolimerización con trazas de H₂.

La temperatura de fusión nos da información acerca del espesor lamelar; es decir si la temperatura de fusión es mayor nos indicaría que el espesor lamelar es mayor y por tanto requiere más energía para fundir la lamela. Por otra parte este mismo análisis también nos da información acerca de la cristalinidad, que refleja la capacidad que tienen las cadenas de polímero a cristalizar, y esa capacidad depende de la linealidad de la cadena. Por tanto en el caso que se produzcan modificaciones en la linealidad de la cadena como ocurre al añadir comonomero, un aumento en la cantidad de comonomero



provocaría una disminución en ese porcentaje de cristalinidad ya que hace que el polímero presente más ramificaciones [3].

Otro factor que puede entrar en juego en la discusión de la cristalinidad es el peso molecular. Puesto que la caracterización de las muestras se hace una velocidad de 10 °C/min, velocidad empleada en ensayos estandar de DCS, en este caso aparte de entrar en juego la termodinámica en el proceso de cristalización también podría influir la cinética del proceso. Es decir si el polímero posee un mayor peso molecular, la viscosidad en el fundido será mayor y por tanto podría tener limitaciones difusionales hacia los frentes de cristalización.

a) Homopolimerización

A través de la siguiente Tabla se recogen los datos de la temperatura de fusión y la cristalinidad del polímero obtenido en el estudio preliminar.

Tabla 9: Resultados de DSC para la homopolimerización a 3 y 5,5 bares

P (bar)	V _{TEA} (ml)	T _{reaccion} (°C)	T _f (°C)	% Cristalinidad
3	0,5	85	134	54,8
	1		134	60,1
	2		134	66,7
	0,5	70	133	51,8
	1		134	51,6
	2		134	58,3
	0,5	55	133	46,2
	1		133	47,4
	2		134	46,9
5,5	0,5	85	134	50,5
	1		135	56,4
	2		135	60,5
	0,5	70	133	47,5
	1		134	47,6
	2		134	52,3
	0,5	55	133	44,8
	1		133	46,2
	2		133	48,4

Condiciones: RPM=900, V_{C7}=11, m_{CAT} = 50mg, t_{reacción}=1 h



En la Tabla 9 se observa como una variación de presión y temperatura no afecta a la temperatura de fusión.

A continuación se analizan los efectos independientes de la temperatura y el volumen de scavenger en la cristalinidad y en la temperatura de fusión.

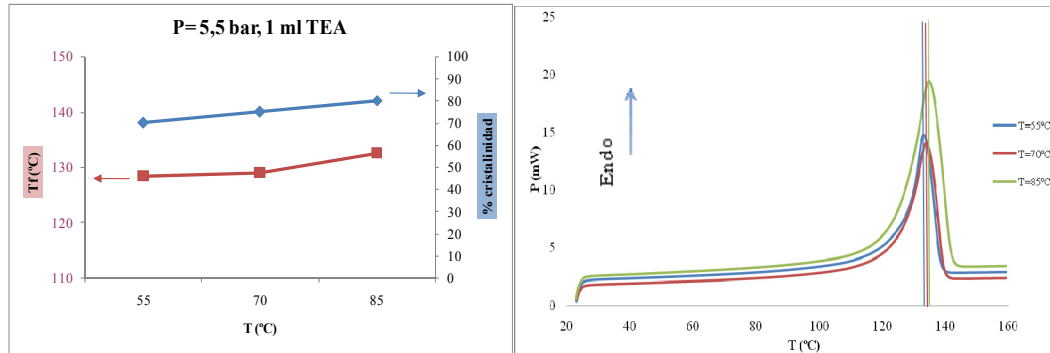


Ilustración 31: Efecto de la temperatura

Como se observa en la Ilustración 31, se aprecia como una variación en la temperatura no se traduce en una variación de la temperatura de fusión siendo para las tres temperaturas similares, esto significa que el espesor lamelar también es similar para las tres temperaturas. La cristalinidad también se ve favorecida por el aumento de temperatura, obteniéndose un polímero más cristalino a la temperatura de 85 °C.

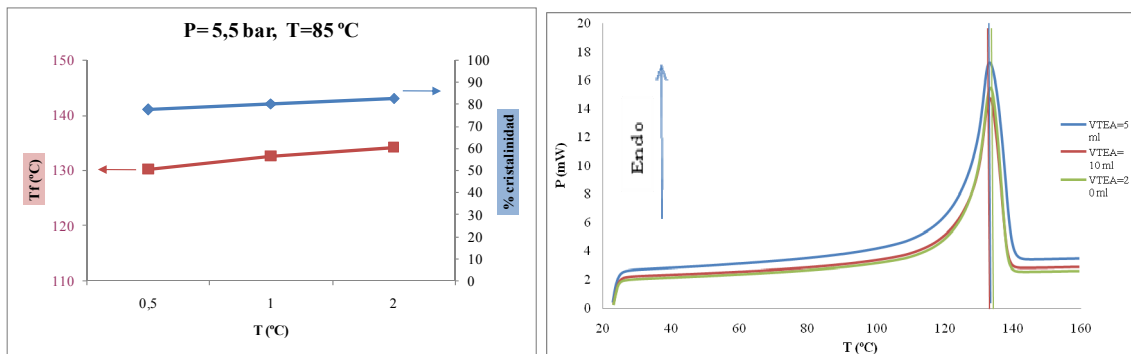


Ilustración 32: Efecto del cocatalizador

En este caso de 85 °C y a la presión de 5,5 bares, la cristalinidad aumenta debido posiblemente al menor peso molecular del polímero, como revela el análisis por GPC, por lo que el polímero en el fundido podría presentar menores problemas difusionales hacia los frentes de cristalización, obteniéndose por tanto un polímero con mayor cristalinidad. A las temperaturas de 55 y 70 °C no se observa este comportamiento, ya que a 70 °C aumenta el peso molecular para esta presión y la cristalinidad aumenta al



ser mayor el volumen de TEA. A 55 °C, los polietilenos no muestran una variación significativa con respecto al porcentaje de cristalinidad.

Para la presión de 3 bares y a las temperaturas de 85 y 70 °C al aumentar el volumen de scavenger se observa un aumento en el porcentaje de cristalinidad. Como revela la caracterización por GPC, al aumentar el volumen de TEA disminuye el peso molecular, lo que parece indicar que disminuyen las limitaciones difusionales en la cristalización. A 55°C, la cristalinidad no varía significativamente y el peso molecular no sigue una tendencia clara.

A continuación se muestran los datos referentes obtenidos en la caracterización DSC para las muestras a 8 y 12 bar, para tener una comparación para la copolimerización.

Tabla 10: Resultado DSC para la homopolimerización a 8 y 12 bares

P (bar)	T _{reaccion} (°C)	V _{TEA} (ml)	Temp (°C)	% Cristalinidad
8	85	0,5	134	49,4
		1	134	52,8
		2	135	59
12	85	0,5	134	52,1
		1	134	52,5
		2	131	49,4

Condiciones: RPM=900, V_{C7}=11, m_{CAT} = 50mg, t_{reacción}=1 h

Como se puede observar en la Tabla 10 un aumento en la cantidad de TEA añadido produce un aumento leve en la cristalinidad para la presión de 8 bar como ocurría para las presiones de 3 y 5,5 bar, este hecho no se observa para la presión de 12 bar.

b) Copolimerización con 1-buteno

A continuación se recogen los resultados de DSC de la copolimerización a 5,5, 8 y 12 bares.

Tabla 11: Resultados DSC para la copolimerización con 1-buteno

P (bar)	V _{but} (ml)	T _{reaccion} (°C)	Temp (°C)	% Cristalinidad
5,5	5	85	116	40,6
	10		109	26
	15		104	25,6
8	5		118	40,4
	10		112	31,9
	15		106	30,9
12	5		118	38,9
	10		117	37
	15		112	32,4

Condiciones: T=85°C, RPM=900, V_{C7}=11, V_{TEA}= 1 ml, m_{CAT} = 50mg, t_{reacción}=1 h



Como se observa la cristalinidad disminuye con la adición de comonómero, esto se puede ser debido a que se producen más ramificaciones y por tanto el polímero es menos cristalino, ya que las ramificaciones quedan en la zona amorfa del material debido a que representan imperfecciones dentro de la linealidad del polietileno. Este mismo hecho lo observaron Van Grieken y col.[11] y Albers y col.[12]. La temperatura de la segunda fusión como nos revela el análisis por DSC, indica que una mayor concentración de comonómero en la reacción hace que esta temperatura sea más baja; es decir, la energía necesaria para fundir el polímero es menor. Este comportamiento parece indicar que el espesor lamelar es menor con respecto a la homopolimerización, hecho que se puede comparar con la Tabla 5.

A continuación se representa los termogramas DSC para las tres concentraciones de 1-buteno, en el que se observa claramente un desplazamiento de la temperatura de fusión al aumentar la cantidad de comonómero añadida. Este hecho se observa para las tres presiones. En la siguiente ilustración se recoge el termograma asociado a 8 bares de presión y la variación debida a la adición de 1-buteno y la comparación con la homopolimerización.

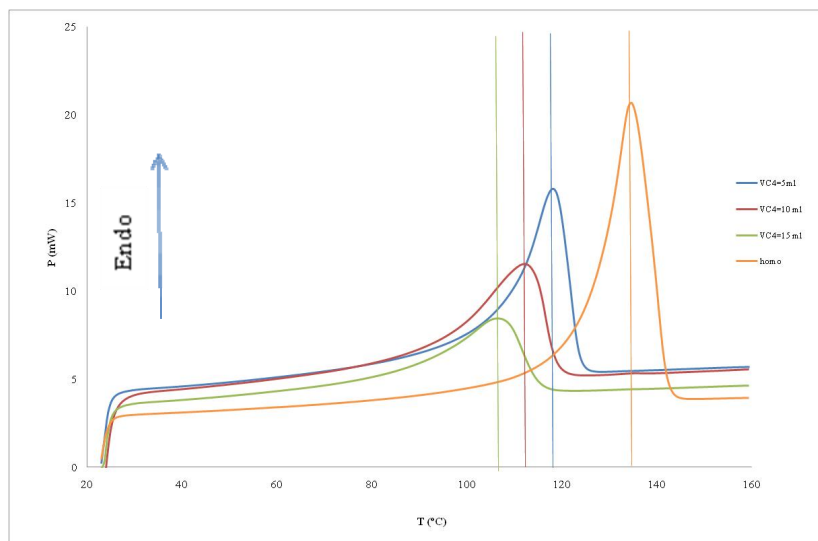


Ilustración 33: DSC del copolímero obtenido a 8 bares

Como se observa en la Ilustración 33, a medida que se adiciona más cantidad de comonómero la temperatura de fusión disminuye, ya que el espesor lamelar es menor, porque las ramificaciones son defectos en la cadena y quedan fuera del cristal, por lo que el copolímero obtenido es menos cristalino y por tanto la energía necesaria para



fundirlo es menor [11,12]. También se observa este hecho claramente al compararlo con la homopolimerización en la cual se obtuvo un polímero con una cristalinidad mayor. Esta misma tendencia se puede apreciar para las presiones de 5,5 y 12 bares recogidas en los apéndices.

c) Copolimerización con 1-buteno con trazas de H₂

Como se ha comentado anteriormente es necesario ver cómo afecta la presencia de pequeñas trazas de H₂ pertenecientes a la primera etapa del proceso bimodal. Si se compara la copolimerización con trazas de hidrógeno y sin ellas como se recoge en la Tabla 12, en la cual se observa claramente un aumento en la cristalinidad para la presión de 12 bares, para las presiones de 5,5 y 8 bares no se observa un aumento significativo, debido a la presencia de H₂ en el medio.

Tabla 12: Resultados DSC copolimerización 1-buteno con trazas de H₂

P (bar)	P _{H₂} (bar)	V _{1-buteno} (ml)	Temp (°C)	% Cristalinidad
5,5	0,08	5	111	37,9
	-		116	40,5
8	0,12	5	120	47,7
	-		118	40,4
12	0,2	5	129	55,2
	-		118	38,9
12	0,2	10	135	73,7
	-		117	37

Condiciones: T=85°C, RPM=900, V_{C7}=11, V_{TEA}= 1 ml, m_{CAT}= 50mg, t_{reacción}=1 h

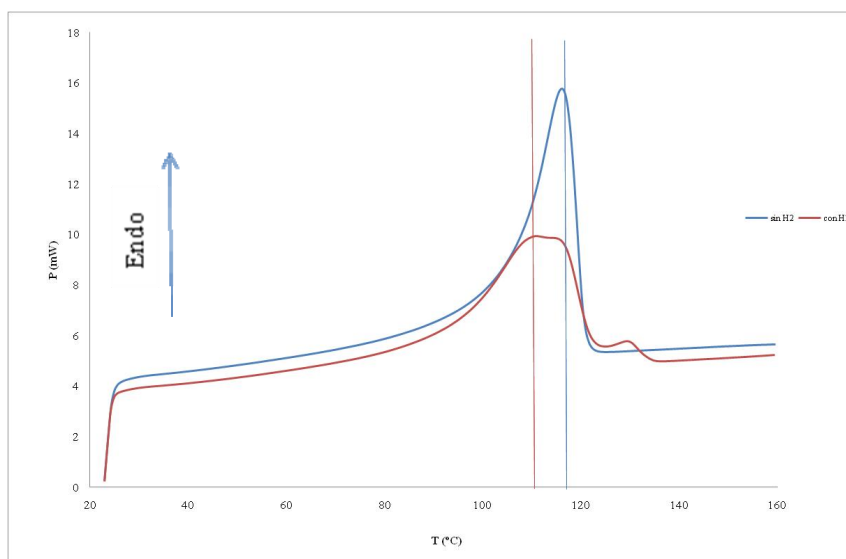


Ilustración 34: DSC del copolímero con hidrógeno o sin él a 8 bares



La presencia de trazas de hidrógeno hace que el copolímero obtenido sea más cristalino, dicha tendencia se observa en estudios realizados por Hasan Shirazi y col [20], los cuales obtuvieron que un aumento en la presión de hidrógeno originaba un aumento en la cristalinidad. Esta tendencia se observa también a la presión de 12 bares, pero para la presión de 5,5 bares no se observa dicha tendencia. Ambas ilustraciones están recogidas en los apéndices.

1. Resultados obtenidos por CRYSTAF

Mediante esta técnica se puede observar la distribución de composición química del polímero. Mediante esta técnica no se puede determinar directamente la cantidad de comonomero integrada en el polímero, pero a través de una curva de calibración se puede relacionar la temperatura de cristalización con la cantidad de comonomero en la cadena.

a) Homopolimerización

La homopolimerización se realizó a las presiones de 3 y 5,5 bares, con el fin de evaluar el grado de incorporación de comonomero, se realiza primero un análisis sin comonomero.

A continuación se representa el análisis obtenido mediante esta técnica para las presiones de 5,5, 8 y 12 bares de los homopolímeros conseguidos a 85 °C.

Se representan los datos normalizados de concentración para obtenerla en tanto por ciento mediante la siguiente ecuación:

$$W_{\text{normalizada}} = W \times 100 / W_{\text{final}}$$

Donde: W es la concentración.

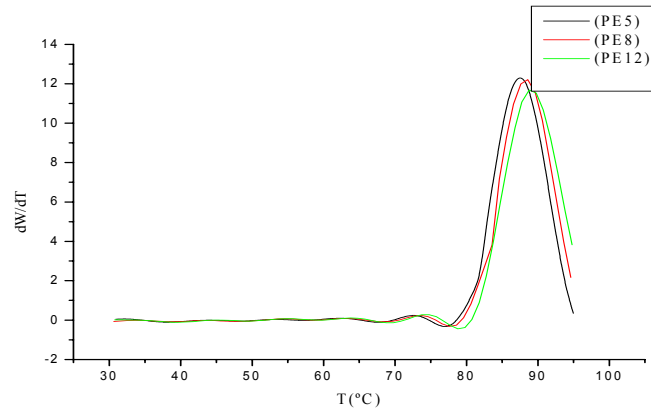


Ilustración 35: CRYSTAF homopolimerización a 85°C y 0,5 ml TEA

En la Ilustración 35 se observa que un aumento de la presión hace que la temperatura de cristalización se desplace a la derecha pero con poca diferencia. Se observa como la distribución es estrecha y esto indica que el polímero es bastante homogéneo.

b) Copolimerización con 1-buteno

A continuación se recogen los resultados de CRYSTAF de la copolimerización a 5,5, cuya temperatura de reacción fue de 85 °C y un volumen de TEA de 1 ml, comparándolo con la homopolimerización. En los apéndices se recogen las gráficas para las presiones de 8 y 12 bares.

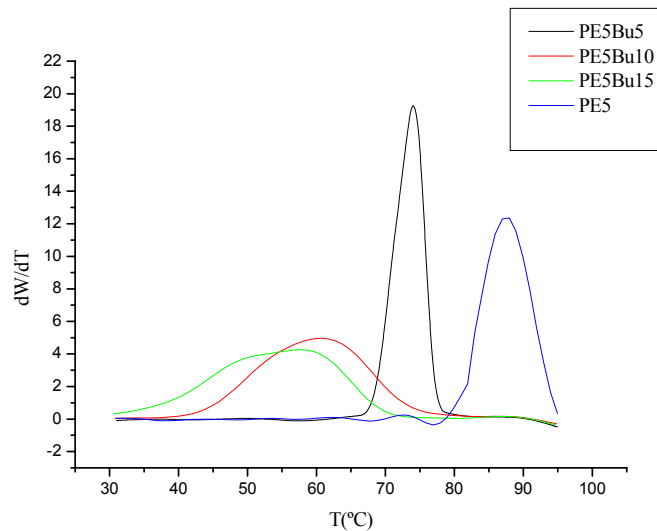


Ilustración 36: CRYSTAF copolimerización a 5,5 bar



Observando la Ilustración 36 se aprecia una disminución en la temperatura de cristalización al aumentar el volumen de 1-buteno, este resultado está en concordancia con los obtenidos anteriormente por Van Grieken y col [11], S.Anantawaraskul y col. [24] y D.M.Sarzotti [25], los que obtuvieron que a medida que aumenta la incorporación de comonomero disminuye la cristalinidad de los copolímeros, esto puede deberse a que la composición de la cadena altera los parámetros de interacción termodinámicos del copolímero. D.M. Sarzotti y col [25] dedujeron que el ensanchamiento que se produce en el pico del perfil CRYSTAF al aumentar la cantidad de comonomero puede estar relacionando con el aumento de secuencia de longitud del polietileno entre los puntos de unión, que puede ser más ancha. Por tanto las distribuciones más estrechas corresponden a polímeros más homogéneos con menos imperfecciones en la cadena.

c) Copolimerización con 1-buteno y con trazas de H₂

En este apartado se puede ver como varía la temperatura de cristalización con los polímeros obtenidos mediante la homopolimerización, la copolimerización y la copolimerización con trazas de H₂, con el fin de comparar la composición química si hubiera trazas de H₂ presentes en el medio de reacción como consecuencia de una obtención de menor peso molecular previa a esta etapa de copolimerización.

A continuación se representa esta comparativa a la presión de 5,5 bares. Las ilustraciones a las presiones de 8 y 12 se recogen en los apéndices.

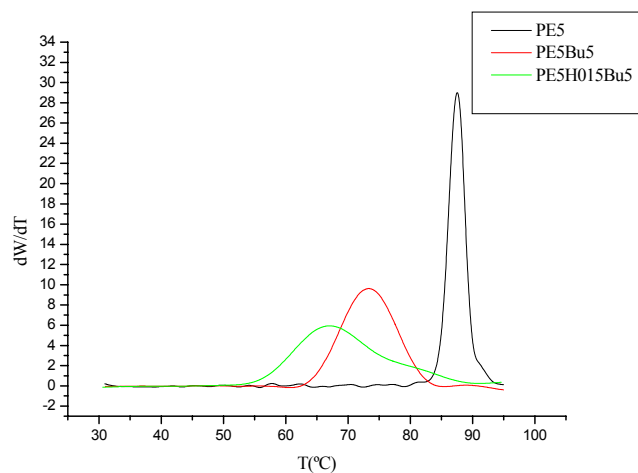


Ilustración 37: CRYSTAF copolimerización + H₂ a 5,5 bares



Resultados

En la Ilustración 37 se observa que la adición de H_2 a la copolimerización produce una temperatura de cristalización menor y el pico del perfil correspondiente se vuelve más ancho, por lo que el polímero obtenido con trazas de hidrógeno es menos homogéneo que el polímero sin esas trazas.



6. CONCLUSIONES

La actividad catalítica en la homopolimerización se ve favorecida con la temperatura, la presión y el volumen de TEA. Obteniéndose los mayores valores de actividad a 12 bares, 85°C y 2 ml de TEA siendo el valor de AC de $6,08E+06$ gPE/molZr·h·bar. Comparando con otros estudios con catalizadores similares se puede concluir que el catalizador es poco productivo y que es poco activo.

La presencia de comonómero presenta un efecto positivo ya que la actividad aumenta con la copolimerización llegándose a obtener valores de $5,17E+07$ gPE/molZr·h·bar para la presión de 8 bares, 85°C, 1 ml TEA y 5 ml de 1-buteno. Al aumentar la cantidad de comonómero añadida la actividad disminuye con ese aumento exceptuando la presión de 12 bares a la cual el óptimo se produce a 10 ml de 1-buteno.

Si existen trazas de hidrógeno provenientes de la etapa anterior del proceso bimodal implica un descenso de la actividad con respecto a la homo-copolimerización, por lo que habría que eliminar esa cantidad de hidrógeno residual de la primera etapa.

La caracterización mediante GPC revela que un aumento en el volumen de comonómero adicionado hace que el peso molecular sea menor con respecto al homopolímero, esto se puede deber a que la velocidad de propagación es menor y por tanto menor el peso molecular. En la homopolimerización los Mw están en torno a 232327 y 753230 g/mol, mientras que en la copolimerización es notable esa disminución de peso estando los Mw comprendidos entre 130048 y 369691 g/mol. La presencia de trazas de hidrógeno disminuye el peso molecular de los polímeros obtenidos estando los valores entre 81254 y 199367 g/mol.

El análisis térmico mediante la técnica DSC da la información de que en los homopolímeros la presión y la temperatura no afectan a la temperatura de fusión siendo valores similares para todos los homopolímeros entre 131 y 135 °C. El porcentaje de cristalinidad de los homopolímeros a las temperaturas de 55 y 70 °C varía muy levemente al aumentar el volumen de TEA, pero a 85°C un aumento en el volumen de scavenger hace que aumente ese % de cristalinidad. El polímero más cristalino alcanza el valor del 67 %, se obtiene a 3 bares, 85°C y 2 ml de TEA. La cristalinidad y la temperatura de fusión disminuyen al adicionar más volumen de 1-buteno alcanzándose valores de Tf entorno a 100 y 108 °C y el porcentaje de cristalinidad máximo es 40,6% a la presión de 5,5 bares, 85 °C, 1 ml de TEA y 5 ml de 1-buteno.



Conclusiones

La presencia de trazas de hidrógeno revela mejoras en la cristalinidad con respecto al copolímero alcanzándose el valor del 74 % para la presión de 12 bares y 10 ml de 1-buteno. Para analizar la composición química de los plásticos obtenidos se realizó la técnica de caracterización de CRYSTAF, de la cual se obtiene que al aumentar el volumen de 1-buteno se obtiene distribuciones menos estrechas y por tanto distribuciones menos homogéneas. Con presencia de hidrógeno la distribución es más ancha y por tanto menos homogénea la distribución de 1-buteno a lo largo de las cadenas de polietileno.



7. BIBLIOGRAFÍA

1. Areizaga, J; Cortázar, M.M; Elorza,J.M; Iruin, J.J. “Polímeros”. *Ed. Sintesis*.
2. “Los Plásticos en 2010 - Un análisis de la producción, la demanda y la recuperación de los plásticos en 2009”. *Plastics Europe*
3. Knuuttila, H; Lehtinen, A; Nummila-Pakarinen, A. “Advanced polyethylene technologies-controlled material properties” *Adv Polym Sci 169:13-27 (2004)*.
4. Hamielec, A.E.; Soares, J.B.P. “Polymerization reaction engineering-metallocene catalyst” *Prog. Polym. Sci. 21, 651-706 (1996)*.
5. Sinn, H; Kaminsky, W. “Ziegler-Natta catalysis”. *Advances in Organometallic Chemistry 18, 99-149 (1980)*.
6. Chen, Eugene You-Xian; Marks, Tobin J. “Cocatalysts for Metal-Catalyzed Olefin Polymerization: Activators, Activation Processes, and Structure–Activity Relationships”. *Chemical Reviews 100, 1391-1434 (2000)*.
7. A. Razavi. “Metallocene catalysts technology and environment”. *Chimie Chemistry 3 615-625 (2000)*.
8. Morillo. “Complejos metallocenos soportados y no soportados y su influencia en la morfología de polietilenos”. *Revista Iberoamericana de Polímeros Vol 10 (4) (2009)*.
9. Vian Ortuño,A. “Introducción a la Química Industrial”. *Ed. Reverté. 199*.
10. Ramos Castellanos, P; Álvarez Álamo, P. “Residuos: alternativas de gestión”. *Ed. Universidad de Salamanca (2003)*.
11. Van Grieken, Martin, Moreno, Prieto, Bravo. “Ethylene/1-Butene Copolymerization over Heterogeneous Metallocene Catalyst”. *Macromol. Symp.,259, 174-180 (2007)*.



12. Albers, I; Kaminsky, W; Weingarten, U; Werner, R. “Ethene/styrene-copolymerizations with $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-RCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ ($\text{R}=\text{H}$, Me, ^{tert} Bu, cHex, Ph)”. *Catalysis Communications* 3, 105-112. (2002).
13. Yano, Hasegawa, Yamada, Akimoto. “Influence of activator on ethylene polymerization with diphenylmethylenedene-(cyclopentadienyl)(fluorenyl)zirconium dichloride catalysts at high temperature” *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 148 77-86 (1999).
14. Yano, Hasegawa, Kaneko, Sone, Sato, Akimoto. “Ethylene/1-hexene copolymerization with $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ derivatives: correlation between ligand structure and copolymerization behavior at high temperature”. *Macromolecular Chem. Phys.* 200, 1542-1553 (1999).
15. Bergemann, Ch.; Luft, G. “Application of cationic activated metallocene catalyst system in the copolymerization of ethylene and 1-butene under high pressure”. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 135, 41-45 (1997).
16. Seymour, R.B; Carraher, C.E. “Introducción a la Química de los Polímeros”. *Ed Reverté* (2002).
17. Ribeiro, M.R.; Deffieux, A; Portela, M.F. “Supported Metallocene Complexes for Ethylene and Propylene Polymerizations: Preparation and Activity”. *Ind Eng. Chem.Res.* 36, 1224-1237 (1997).
18. Gerhard Fink, Bernd Steinmetz, Joachim Zechlin, Christian Przybyla, and Bernd Tesche. “Propene Polymerization with Silica-Supported Metallocene/MAO Catalysts”. *Chem. Rev.* 100, 1377-1390 (2000).
19. http://www.ias.ac.in/initiat/sci_ed/resources/chemistry/MolWeight.pdf. (*Indian Academy of Science*).
20. Michael E. Brown. “Introduction to Thermal Analysis”. *Kluwer Academic Publishers*. ISBN: 1-4020-0211-4. (2001)



21. S. Anantawaraskul. "Polymer Analysis, Polymer Theory". *Springer. ISBN: 10 3-540-25548-6 (2005)*.
22. Hasan Shirazi y col. "Effect of Hydrogen on Synthesis of Polyethylene over Heterogeneous Ziegler-Natta Catalyst". *Department of Textile, Yazd University, Yazd, Iran Petrochemical Research and Technology Company, Tehran, Iran*.
23. Van Grieken, Carrero, Suarez, Paredes. "Ethylene polymerization over supported MAO/(nBuCp)₂ZrCl₂ catalysts: Influence of support properties". *European Polymer Journal* 43 ,1267–1277 (2007).
24. S. Anantawaraskul, P. Jirachathorn, J.B.P. Soares, J. Limtrakul. "Mathematical Modelling of Crystallization Analysis Fractionation of Ethylene/1-Hexene Copolymers". *Journal of Polymer Science. Part B_Polym.Phys.:* 45, 1010-1017 (2007).
25. D.M. Sarzotti, J.B.P. Soares, A. Penlidis. "Ethylene/1-hexene copolymers synthesized with a single-site catalyst: Crystallization analysis fractionation, modeling, and reactivity ratio estimation". *Journal of Polymer Science. Part B: Polym.Phys.* 40, 2595-2611, (2002).
26. Asua, J.M. "Polymer Reaction Engineering". *Ed. Wiley-Blackwell (2007)*.



8. APÉNDICES

8.1. CÁLCULOS:

a) *Cálculo de la productividad*

$$\text{Productividad} \left(\frac{\text{gPE}}{\text{gCAT}} \right) = \frac{\text{gramos PE}}{\text{g catalizador}}$$

b) *Cálculo de la actividad*

$$\text{Actividad} \left(\frac{\text{gPE}}{\text{mol M} \cdot \text{h} \cdot \text{bar}} \right) = \frac{\text{gramos PE}}{\text{mol Zr} \cdot \text{tiempo (h)} \cdot \text{Presión reacción (bar)}}$$

Cálculo de los moles de Zr:

La cantidad de catalizador utilizada es de 50 mg para cada reacción y el contenido en zirconio en el catalizador es de un 0,16%. Por tanto:

$$\text{moles Zr} = \frac{\frac{50 \text{ mg}}{1000 \text{ mg/g}} \cdot \frac{0,16}{100}}{91,2 \text{ g/mol}} = 8,77 \cdot 10^{-7} \text{ moles}$$

c) *Cálculo de la conversión*

$$\text{Conversión} = \frac{\text{g PE}}{\text{g catalizador} \cdot \text{tiempo (h)}}$$



8.2. GRÁFICAS

a) DSC homopolimerización

Efecto de la temperatura:

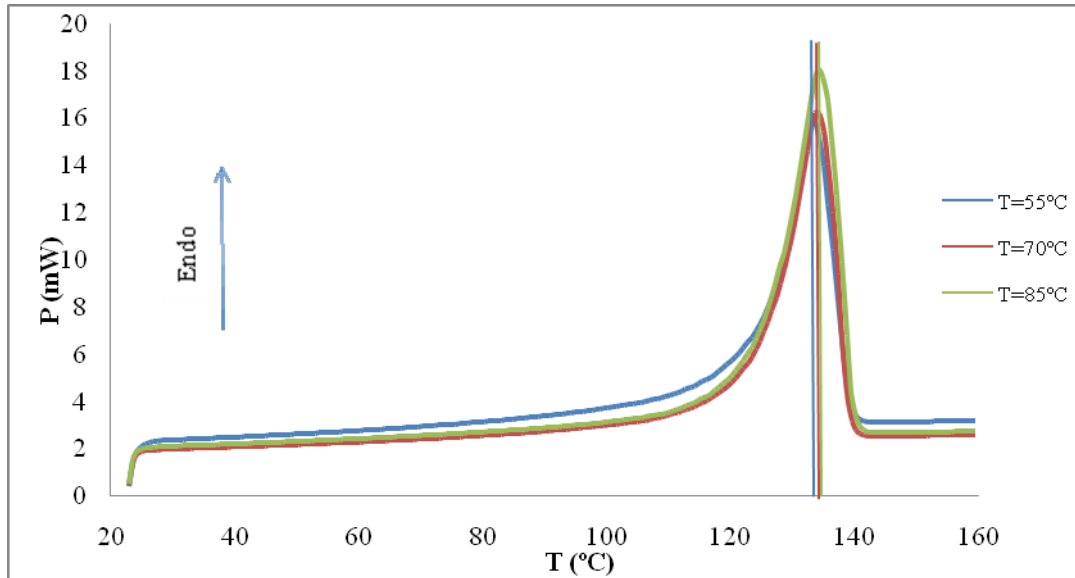


Ilustración 38: DSC 3 bar, 1 ml de TEA

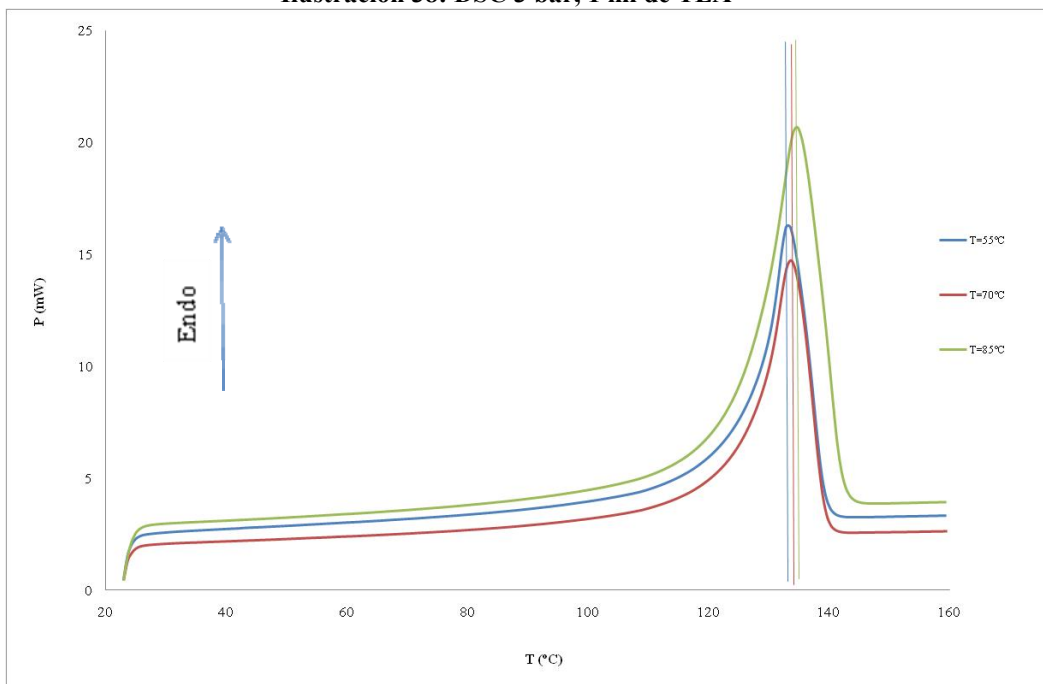


Ilustración 39: DSC 8 bar, 1 ml de TEA

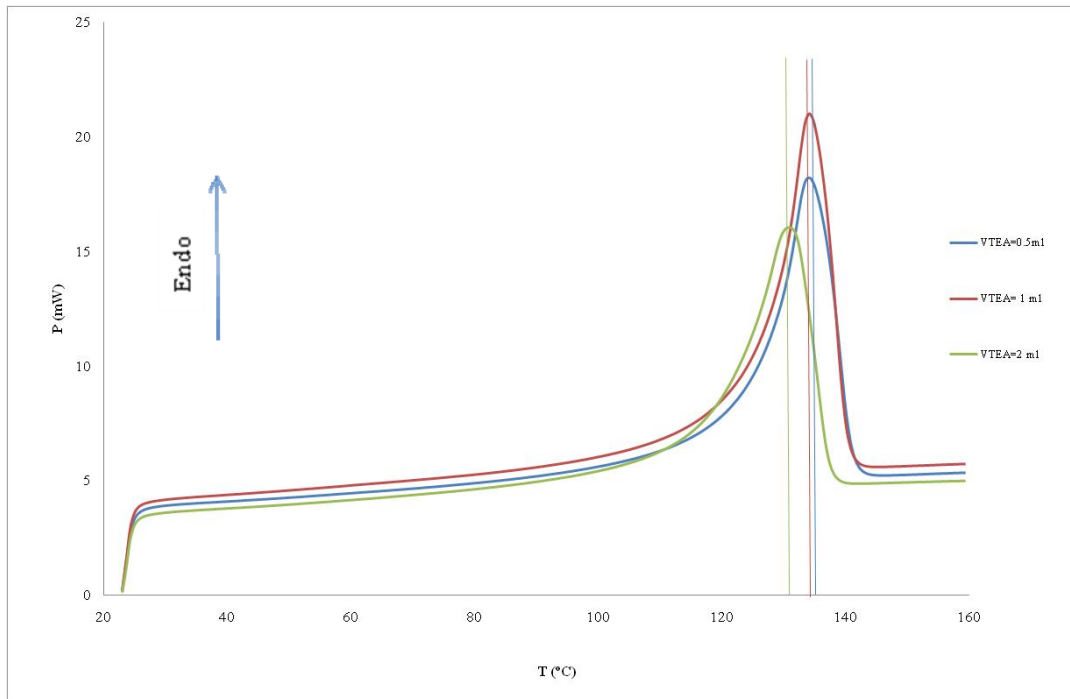


Ilustración 40: DSC 12 bar, 1 ml de TEA

Efecto del cocatalizador:

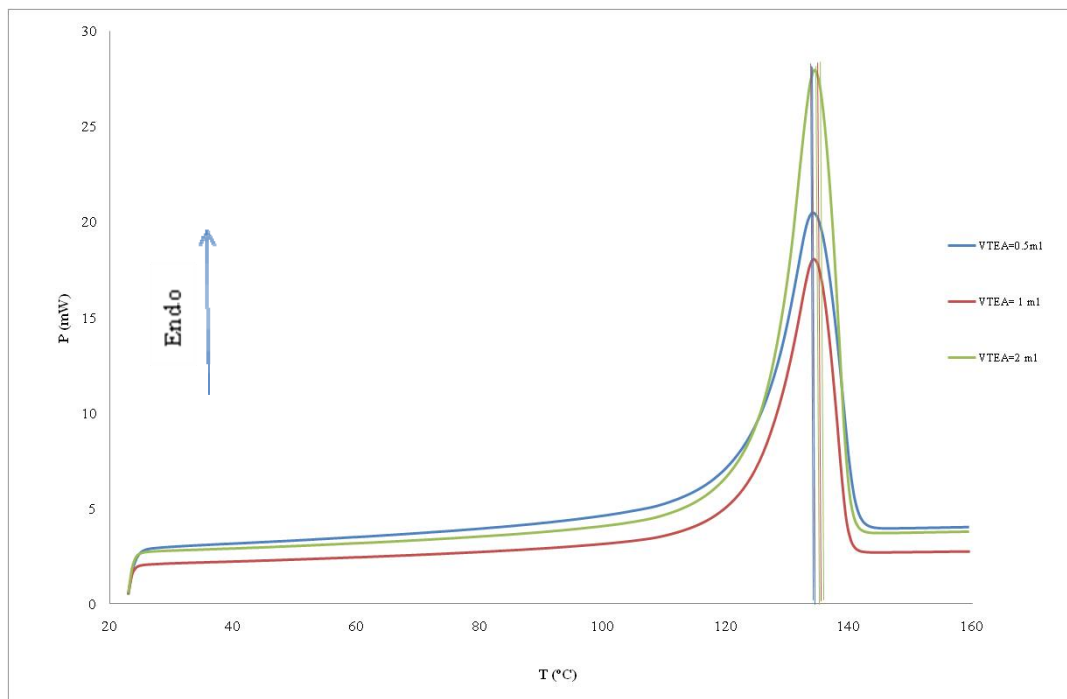


Ilustración 41: DSC 3 bar y 85 ° C

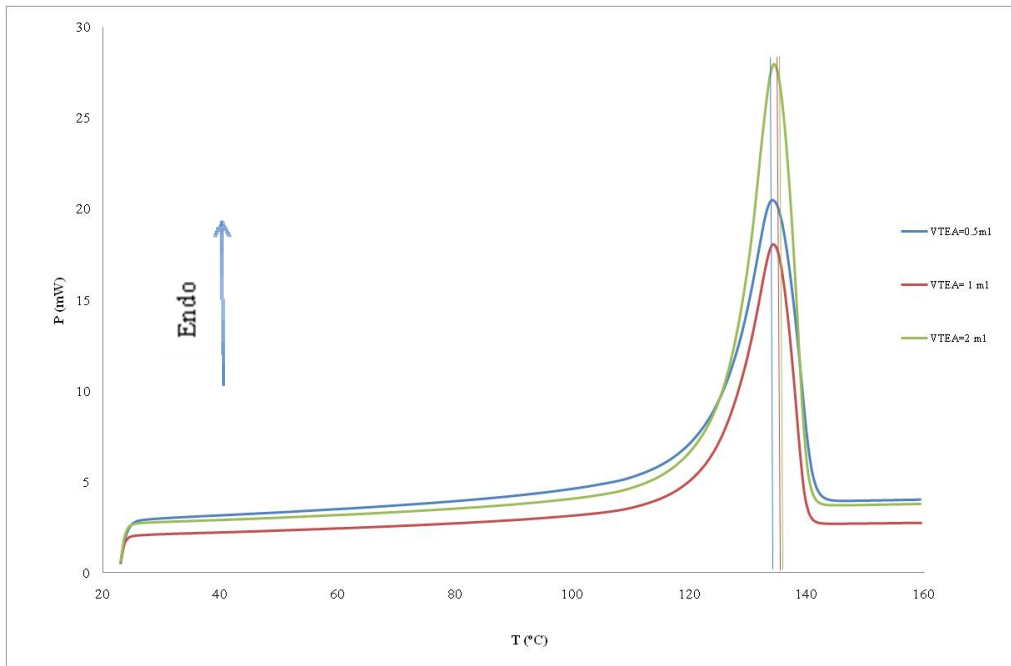


Ilustración 42: DSC 8 bar y 85 °C

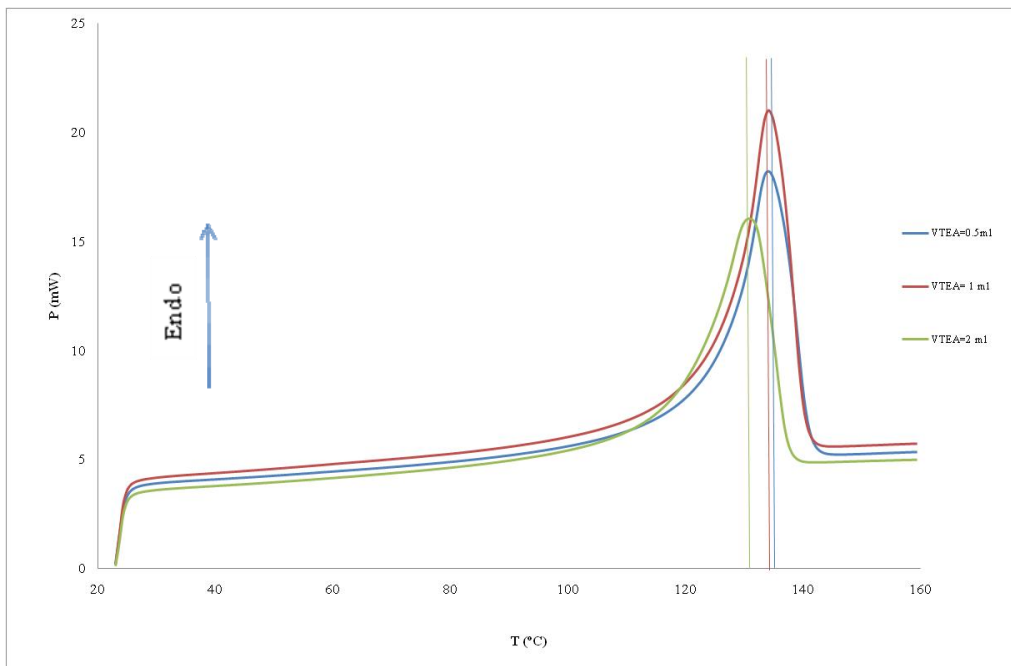


Ilustración 43: DSC 12 bar y 85 °C



• **DSC copolimerización**

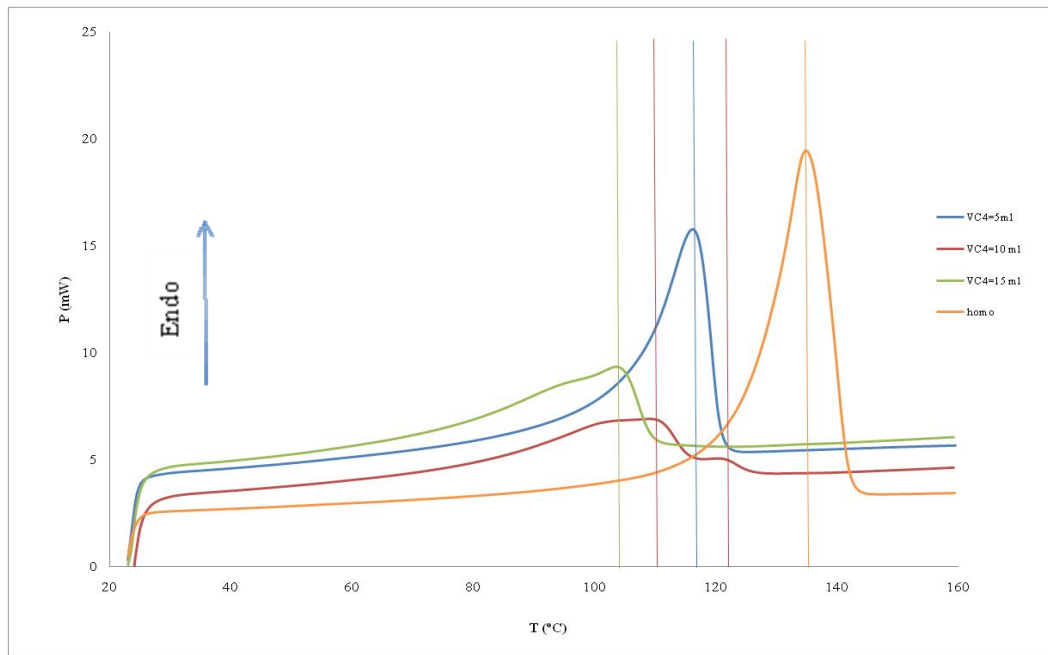


Ilustración 44: DSC del copolímero obtenido a 5,5 bar

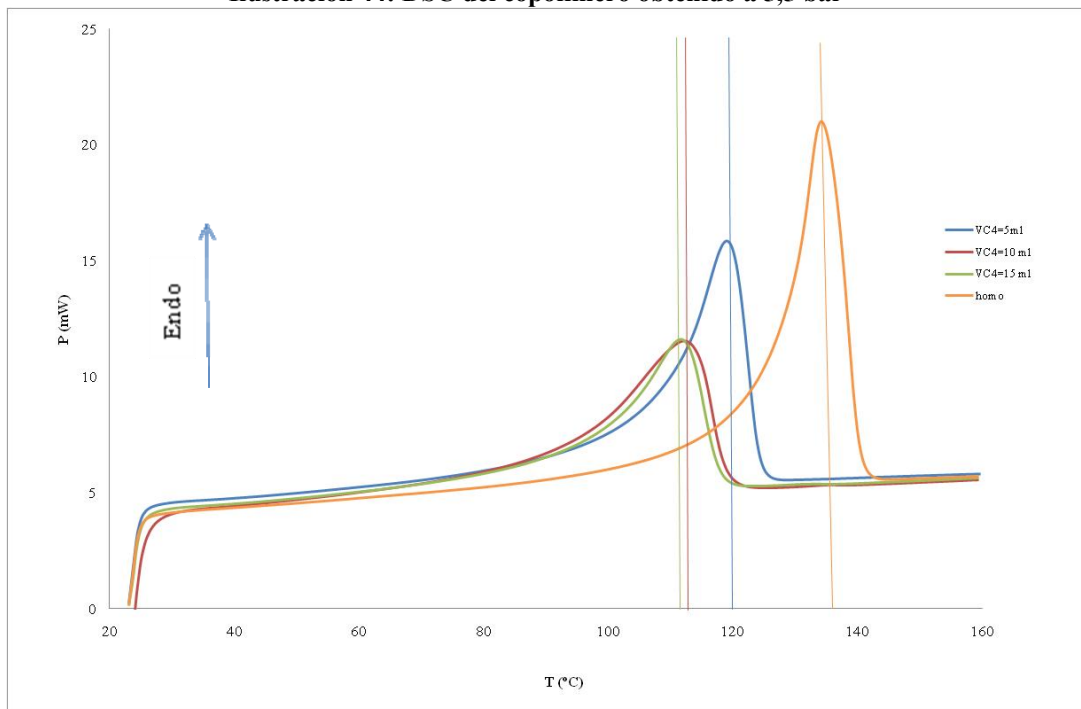


Ilustración 45: DSC del copolímero obtenido a 12 bar



• **DSC copolimerización + H₂**

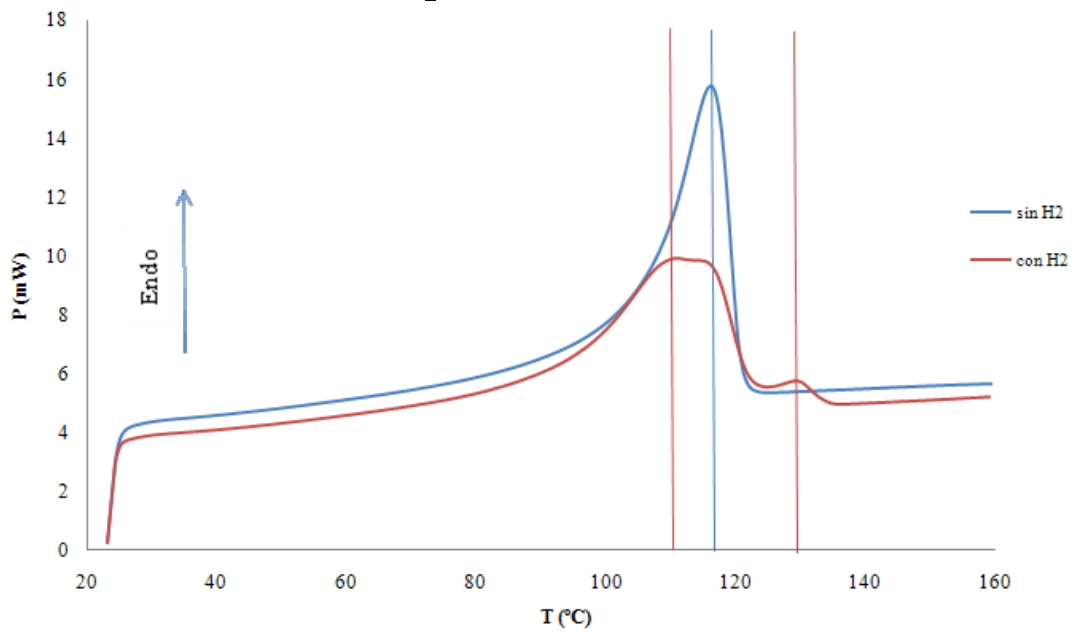


Ilustración 46: DSC del copolímero con hidrógeno o sin él a 5,5 bar

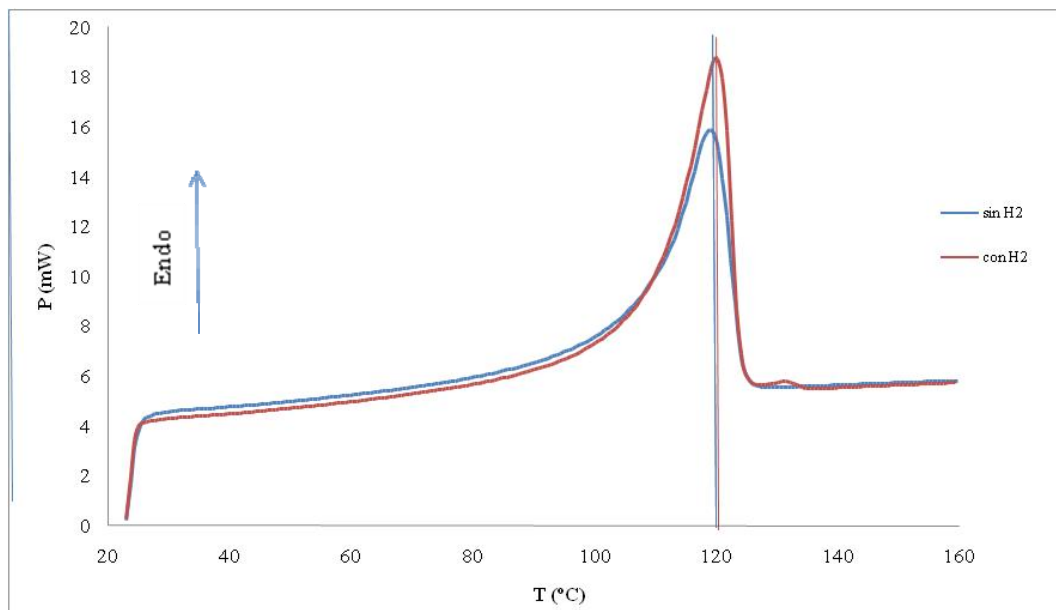


Ilustración 47: DSC a 12 bar y 5 ml de 1-buteno

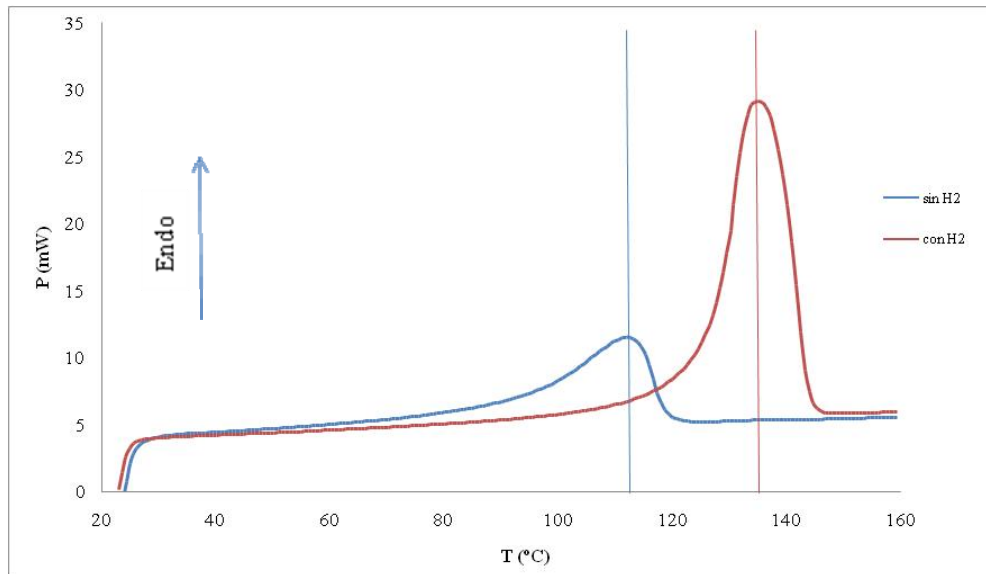


Ilustración 48: DSC a 12 bar y 10 ml de 1-buteno

- **GPC homopolimerización**

Efecto de la temperatura:

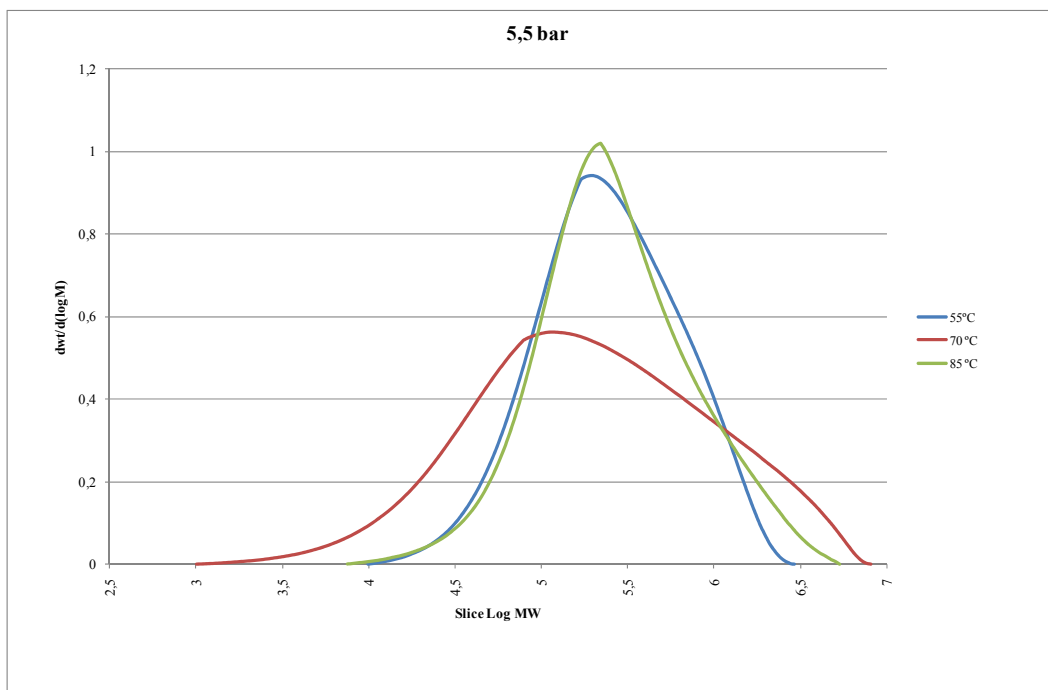


Ilustración 49: GPC 5,5 bar y 1 ml de TEA

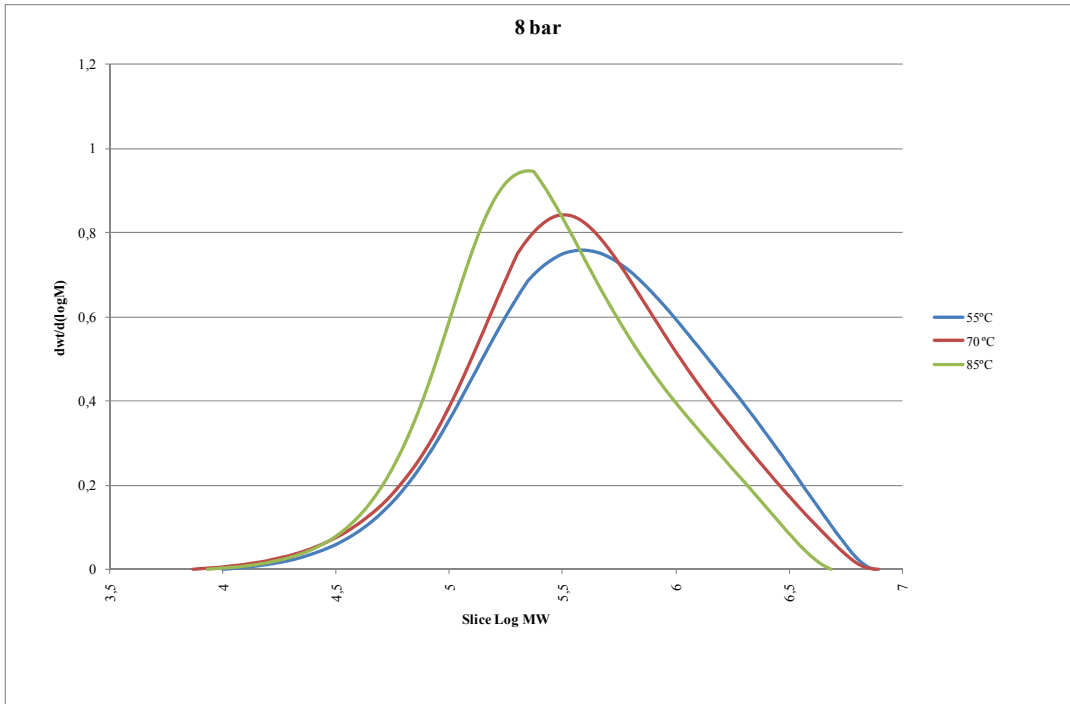


Ilustración 50: GPC 8 bar y 1 ml de TEA

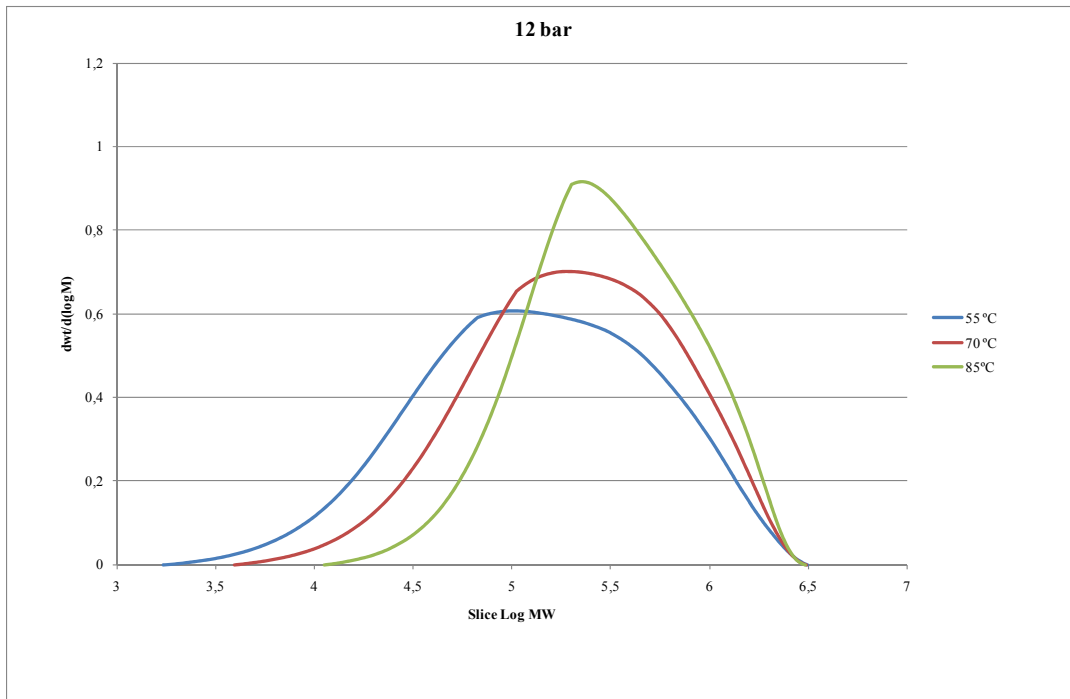


Ilustración 51: GPC 12 bar y 1 ml de TEA



Efecto del cocatalizador:

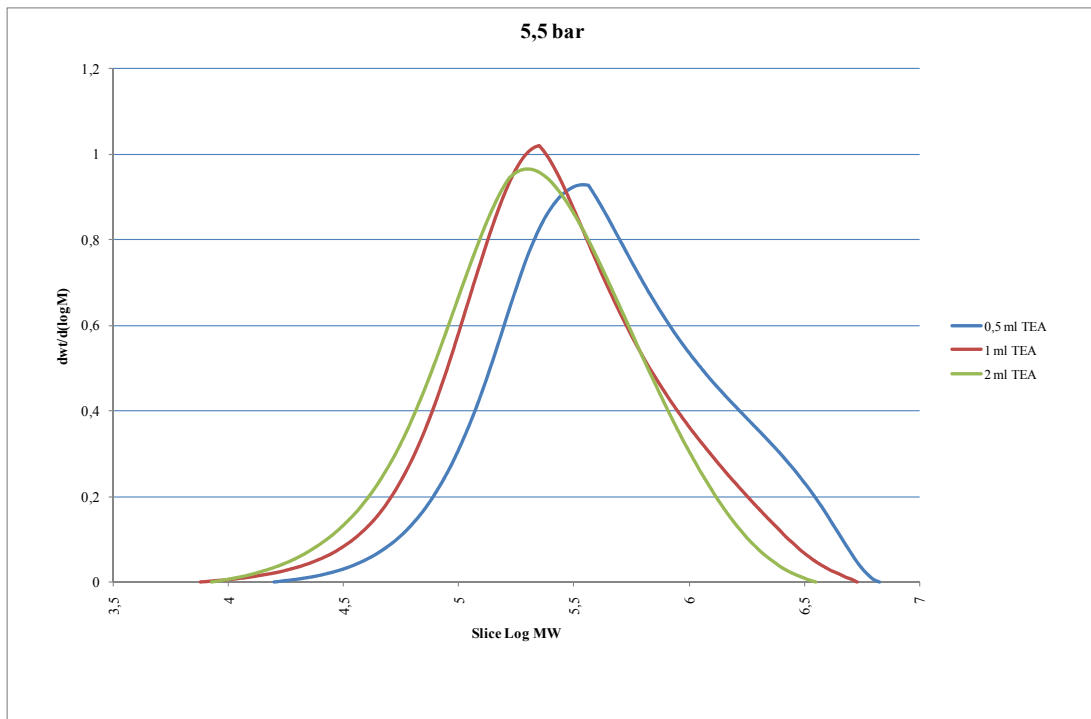


Ilustración 52: GPC 5,5 bar y 85°C

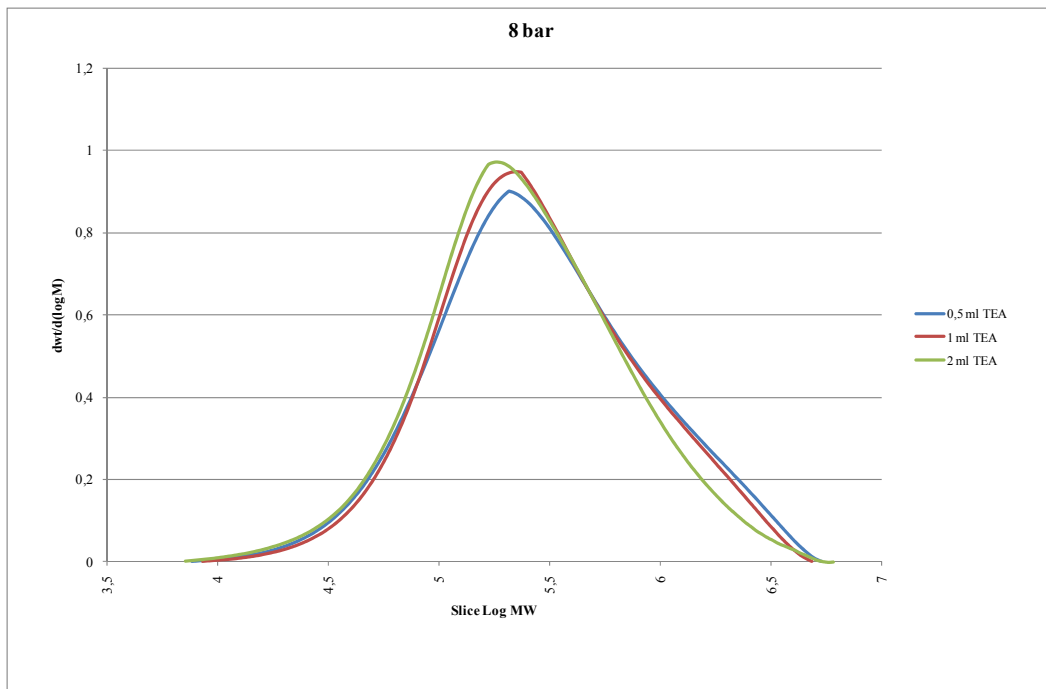


Ilustración 53: GPC 8 bar y 85 °C

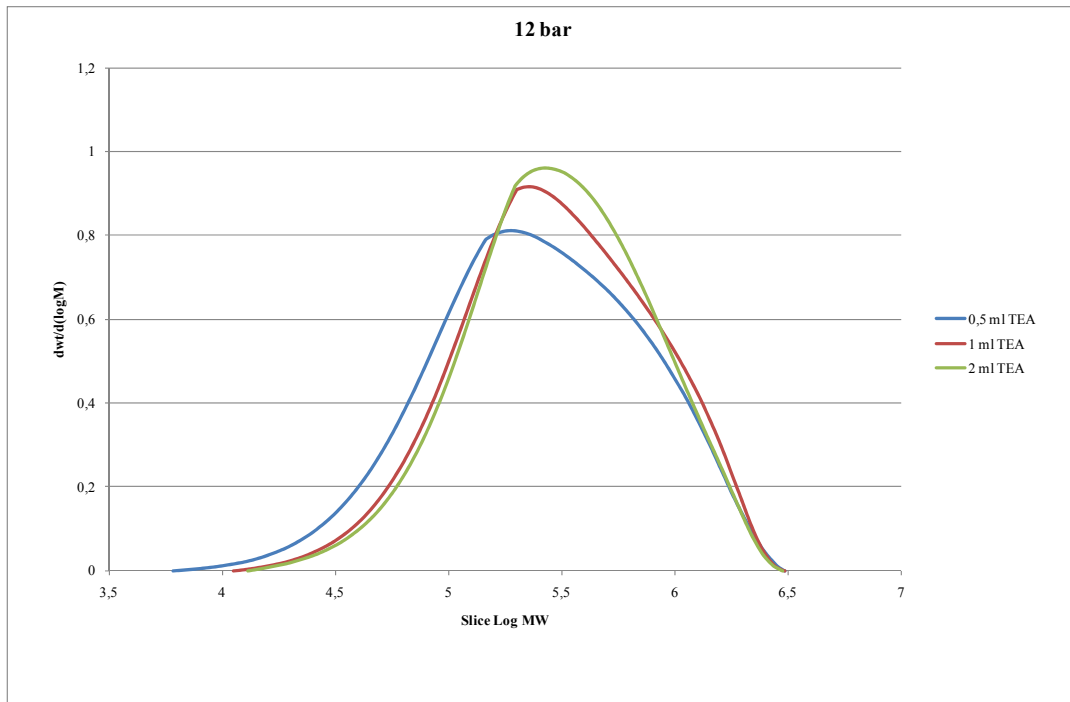


Ilustración 54: GPC 12 bar y 85 °C

• **GPC copolimerización**

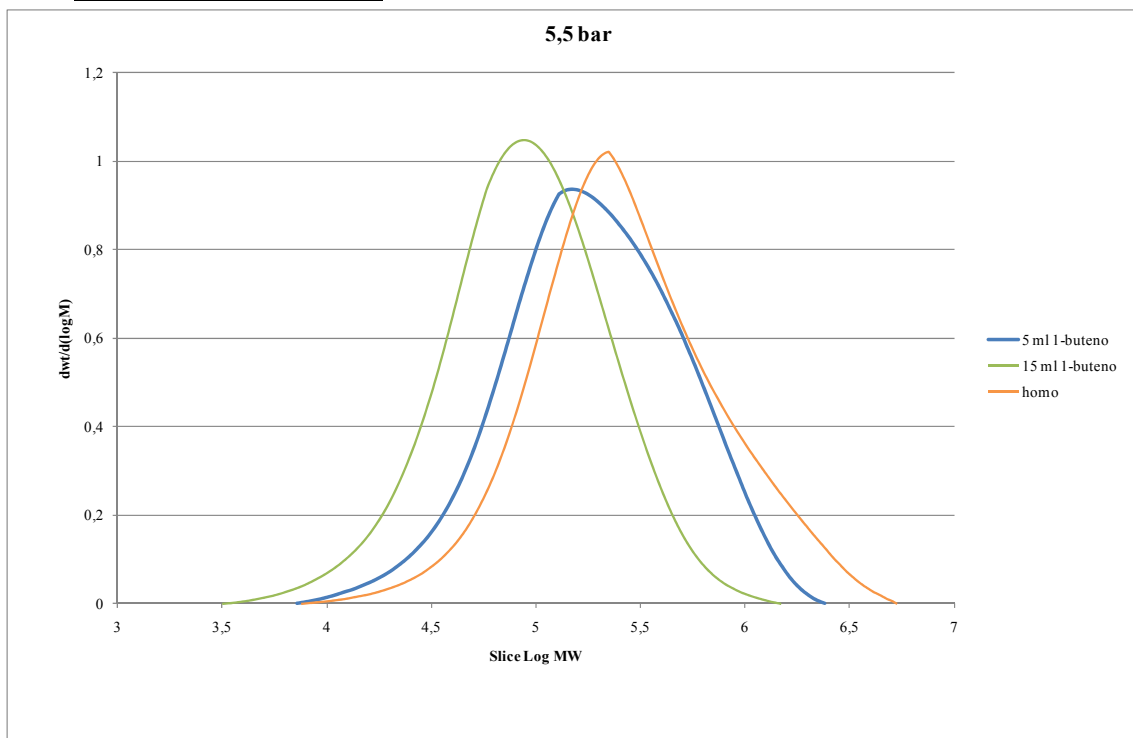


Ilustración 55: GPC copolimerización a 5,5 bar y 85 °C



- **GPC copolimerización + H₂**

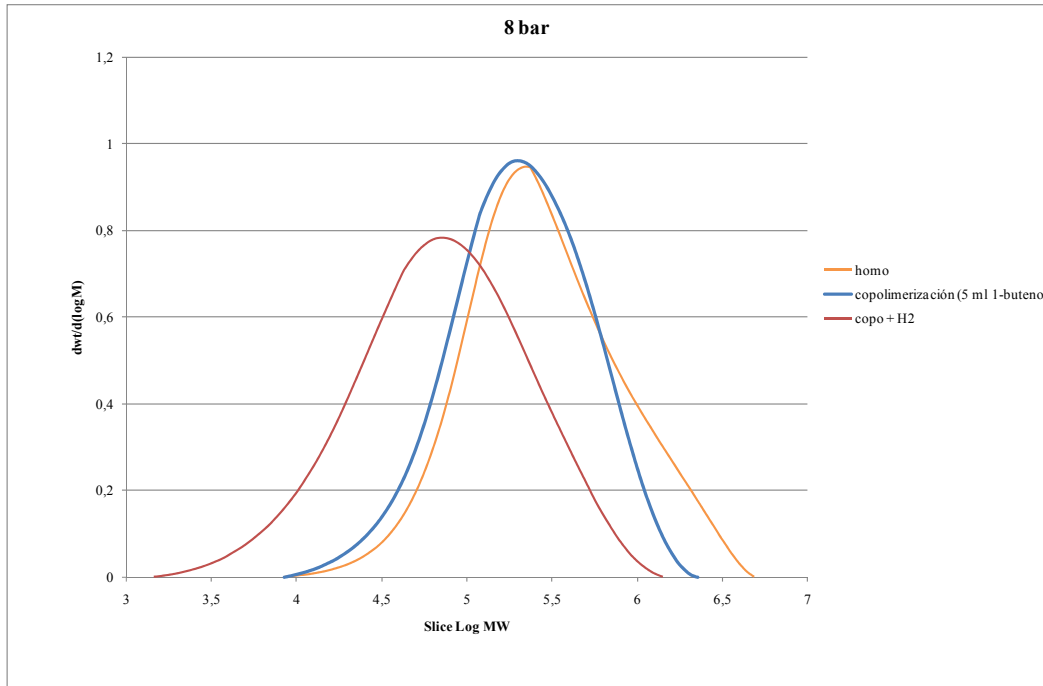


Ilustración 56: GPC 8 bar copolimerización + H₂

- **CRYSTAF copolimerización:**

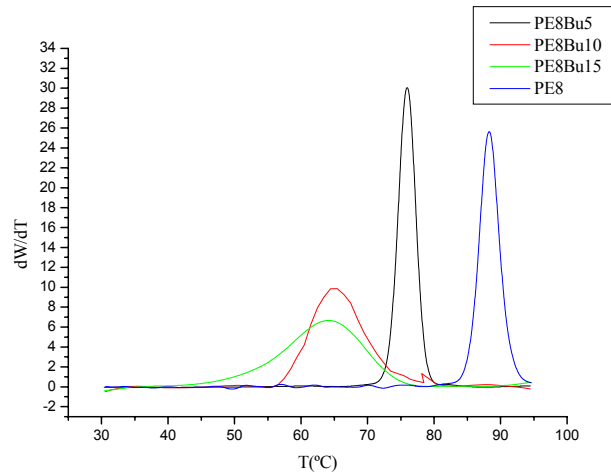


Ilustración 57: CRYSTAF copolimerización a 8 bar

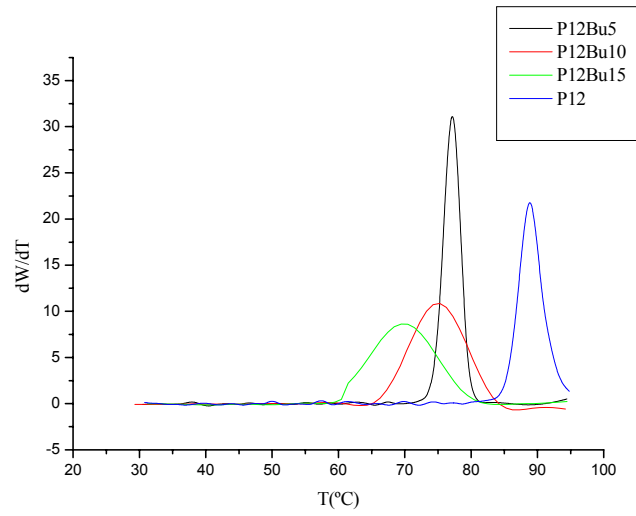


Ilustración 58: CRYSTAF copolimerización a 12 bar

- **CRYSTAF copolimerización + H₂:**

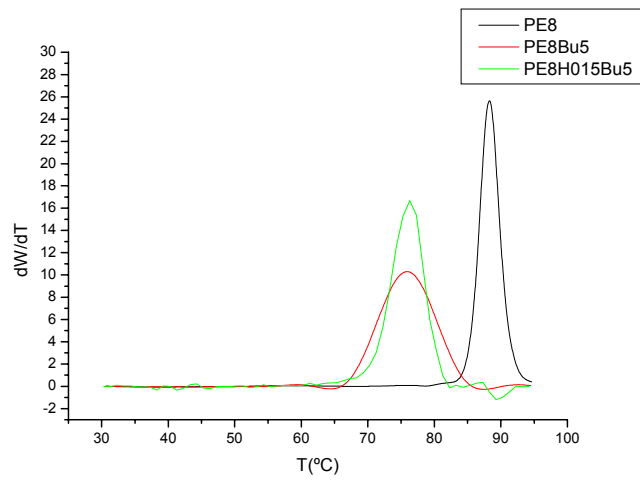


Ilustración 59: : CRYSTAF copolimerización + H₂ a 8 bar

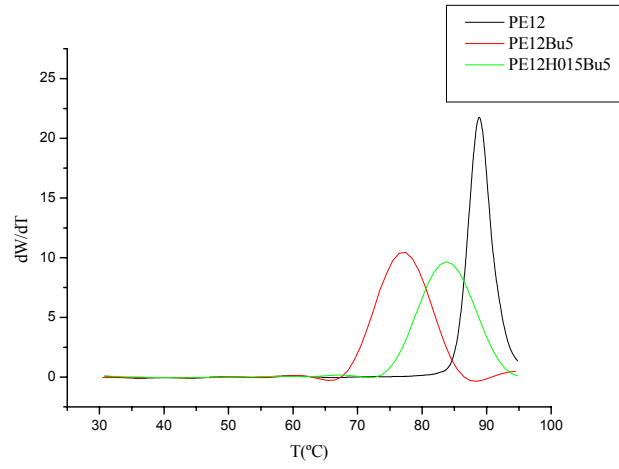


Ilustración 60: CRYSTAF copolimerización + H₂ a 12 bar