

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

ADAPTACIÓN Y MONTAJE DE UN SISTEMA DE POLIMERIZACIÓN TIPO SUSPENSIÓN Y EVALUACIÓN DE DESEMPEÑO DE NUEVOS CATALIZADORES PARA LA PRODUCCIÓN DE POLIETILENO CON CONTROL DE PESO MOLECULAR

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
para optar al Título
de Ingeniero Químico
por el Br. Torres Ojeda, Humberto José

Caracas, Mayo 2003.

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

ADAPTACIÓN Y MONTAJE DE UN SISTEMA DE POLIMERIZACIÓN TIPO SUSPENSIÓN Y EVALUACIÓN DE DESEMPEÑO DE NUEVOS CATALIZADORES PARA LA PRODUCCIÓN DE POLIETILENO CON CONTROL DE PESO MOLECULAR

TUTOR ACADÉMICO: Dra. Rosalba Sciamanna

TUTOR INDUSTRIAL: Dr. Heriberto Ortega

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
para optar al Título
de Ingeniero Químico
por el Br. Torres Ojeda, Humberto José

Caracas, Mayo 2003.

APROBACIÓN DEL JURADO

Caracas, Mayo 2003.

Los Miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, de la Facultad de Ingeniería, de la Universidad Central de Venezuela, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por el Bachiller Humberto José Torres Ojeda, titulado:

“Adaptación y montaje de un sistema de polimerización tipo suspensión, y evaluación de desempeño de nuevos catalizadores para la producción de polietileno con control de peso molecular”

consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniero Químico, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el autor, lo declaran APROBADO.

Prof. Aimee Ramos
Jurado

Prof. Leonardo Oropeza
Jurado

Dra. Rosalba Sciamanna
Tutor Académico

Dr. Heriberto Ortega
Tutor Industrial

*El secreto de la felicidad no está en hacer siempre lo
que se quiere, sino en querer siempre lo que se hace*

León Tolstoi

AGRADECIMIENTOS

A DIOS y la Virgen, por protegerme en todo momento, otorgándome la fortaleza necesaria para cumplir todos mis retos, en los momentos difíciles.

A mis tesoros más preciados, mis padres, por su entrega y dedicación al criarme, por apoyarme en todas mis decisiones, por los valores que me inculcaron, que son la piedra angular de mis logros. Todo lo que soy y seré se los debo a ustedes, nunca podré retribuir todo lo que me han dado.

A mis hermanas, Mariuber por ayudarme cuando más la necesito y a Marisabel por mostrarme mis errores, a las dos gracias por aguantarme, escucharme, y quererme tanto.

A mi familia, mis Abuelos, Tíos y Primos, gracias por estar allí, y en especial gracias a mi Abuela Carmen por consentirme, por estar siempre pendiente de mí a pesar de la distancia, y por todas sus bendiciones.

Al Dr. Heriberto Ortega, por haberme dado la oportunidad de realizar mi Tesis de Grado en el área de polímeros de PDVSA-INTEVEP, y por guiarme en todo momento en la realización de este proyecto, y por transmitirme sus conocimientos con respecto a los catalizadores Z-N. Mil gracias, por todo.

Al Dr. Francisco López, por estar siempre presente en la fase experimental de este proyecto, ayudándome a resolver los problemas técnicos, por sus consejos, y por tratarme como un amigo. Gracias por enseñarme tantas cosas que no aparecen en los libros.

A Dra. Rosalba Sciamanna, por asesorarme con tanta dedicación en la metodología empleada para la realización de este Trabajo Especial de Grado, por sus sabios consejos, y por conseguir siempre tiempo para mí.

Al Ing. Pablo Joskowicz, por ayudarme en la caracterización de polímeros, y por transmitirme sus conocimientos en esta área, a Orlando Matos, por su asesoramiento en la parte experimental, por compartir su experiencia en el laboratorio, al Ing Harry Ogalde por asesorarme en las corridas de polimerización y por estar siempre pendiente, y Antonio Tenorio por su apoyo. Gracias por su buen humor a todos.

A PDVSA-INTEVEP por brindarme sus instalaciones equipos y apoyo

técnico para la realización de este trabajo.

A la máxima casa de estudios de Venezuela, la UCV, por sus excelentes profesores y por enseñarme otra visión de la vida. Sus pasillos son testigo de mi crecimiento como profesional y ser humano.

A mis amigos de la vida, mis primos Toto y Alexander, a Ana Jennifer. A los amigos que compartieron sus primeros pasos en la vida universitaria conmigo, Ernesto, Angel, y Geilhy. A mis amigos de la carrera, Ani, Eduardo, Isis, Meybelina, Jacque, Luisito, Fidel, Meche, Chile, Karina, Mari, Juan, Yolimar, Isabel, Ale, Bruno, Javier. Gracias por compartir todos esos momentos inolvidables en la carrera, por el stress, por los trasnochos, y por las celebraciones. Su amistad es uno de mis mayores logros en la universidad, es inevitable recordarlos sin que se dibuje una sonrisa en mi rostro.

A mis amigos de INTEVEP, a Heisy, por ser la entropía del laboratorio, por su alegría y preocupación hacia mi persona, Alexander por sus explicaciones y sus segundas en el laboratorio, y a todos aquellos que compartieron esos días de tanto trabajo pero tan felices, como Woenlyn, Luz, Joanne, Karmele, Guidia, Gherozka, Angel, Luis, Eduardo, Yaski, Edwin, y Mónica.

A todos aquellos que se escapan de mi mente más no de mi corazón, y han puesto un granito de arena para que yo sea quien soy.

GRACIAS A TODOS POR SIEMPRE

HTO

Torres O., Humberto J.

ADAPTACIÓN Y MONTAJE DE UN SISTEMA DE POLIMERIZACIÓN TIPO SUSPENSIÓN Y EVALUACIÓN DE DESEMPEÑO DE NUEVOS CATALIZADORES PARA LA PRODUCCIÓN DE POLIETILENO CON CONTROL DE PESO MOLECULAR

Tutor Académico: Dra. Rosalba Sciamanna, Tutor Industrial: Dr. Heriberto Ortega. Tesis. Caracas, Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química .2003, 101 Págs.

Palabras Claves: Catálisis, INPETUS®, polimerización, Ziegler-Natta, polietileno.

Resumen. En la actualidad los plásticos son ampliamente empleados. Su uso se incrementa constantemente debido principalmente a su bajo costo de producción, poco peso y elevada resistencia, así como otras propiedades que permiten su empleo en la fabricación de múltiples objetos. Por lo tanto, con el fin de satisfacer esta enorme demanda de consumo es necesario el uso de sistemas catalíticos cada vez más eficientes, que permitan sintetizar polímeros (material base de los plásticos) con determinadas propiedades mecánicas y físicas, así como un mayor control sobre dichas propiedades, todo con el fin de satisfacer los nuevos requerimientos de la industria.

Cabe destacar, que a pesar de las mejoras logradas en las últimas décadas, en cuanto al desarrollo de sistemas catalíticos de alta actividad para la polimerización de etileno, todavía son necesarios mejores catalizadores, no solamente en cuanto a su actividad, sino también una mejor capacidad de copolimerización, un mejor control del peso molecular, y mejor tamaño de partícula, así como una reducción de su sensibilidad a las impurezas.

Por ello, este trabajo tiene como objetivo principal la adaptación y montaje de un sistema de polimerización de etileno tipo suspensión y evaluación del desempeño de nuevos catalizadores para la producción de polietileno con control de peso molecular. Una vez realizado el montaje del sistema de polimerización, el mismo fue probado empleando ciertos catalizadores

patrones, a fin de establecer la reproducibilidad. Luego, se realizaron diferentes corridas de polimerización con el propósito de evaluar los efectos de la adición de ciertos compuestos orgánicos halogenados al INPETUS? (un catalizador Ziegler-Natta avanzado desarrollado en PDVSA-Intevep), sobre la actividad del catalizador y el peso molecular del polietileno obtenido, así como también se estudio la variación de la concentración del aditivo sobre el catalizador INPETUS®, la variación del orden de adición del aditivo al sistema catalítico, y finalmente el estudio del efecto del hidrógeno sobre los diferentes catalizadores con aditivos halogenados. De los resultados obtenidos, se observó una notable reducción en el valor de los pesos moleculares (aumento del índice de fluidez) cuando se empleó el catalizador con la presencia de compuestos orgánicos halogenados, en comparación con el producido en ausencia de los mismos. En general, se obtuvieron mejoras sustanciales en el control del peso molecular cuando los halógenos presentes fueron el bromo y el cloro, sin embargo se observó una mayor reducción de los valores de pesos moleculares en el primero. Con respecto a la actividad catalítica los aditivos clorados arrojaron los mejores resultados, presentando actividades entre 25-38 Kg PE/g cat, comparados con el valor de 24 Kg PE/g cat del catalizador INPETUS®. Adicionalmente los aditivos alifáticos presentaron mejoras considerables en el índice de fluidez, así como en la actividad catalítica con respecto a los aromáticos. Con respecto a las propiedades térmicas de los polietilenos obtenidos no existen variaciones apreciables. En conclusión, se logró obtener sistemas catalíticos que presentaron una mayor actividad y que permiten un mayor control del peso molecular del polietileno obtenido, los cuales son dos de los principales criterios que debe cumplir un nuevo catalizador para ser de interés industrial para la polimerización de etileno. Por último se recomienda realizar estudios de copolimerización con α -olefinas, para determinar el rango de regulación de la densidad del PEAD para los aditivos con mejor desempeño.

INDICE DE CONTENIDO

	Pág.
ÍNDICE DE FIGURAS _____	v
ÍNDICE DE TABLAS _____	ix
SIMBOLOS Y ABREVIATURAS _____	x
I. INTRODUCCIÓN _____	1
II. FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN _____	3
II.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA _____	3
II.2. OBJETIVOS _____	4
II.2.1. General _____	5
II.2.2. Específicos _____	5
III. MARCO TEORICO _____	6
III.1. POLÍMEROS _____	6
III.2. CLASIFICACIÓN DE LOS POLÍMEROS SEGÚN SU REACCIÓN DE POLIMERIZACIÓN: _____	7
III.2.1. Polímeros por adición _____	7
III.2.2. Polímeros por Condensación _____	8
III.3. ESTRUCTURA Y ESTEREOQUÍMICA DE LOS POLÍMEROS _____	9
III.4. TÉCNICAS DE POLIMERIZACIÓN _____	11
III.4.1. Polimerización en masa _____	11
III.4.2. Polimerización en solución _____	12
III.4.3. Polimerización en emulsión _____	12
III.4.4. Polimerización en suspensión _____	13
III.5. SISTEMAS CATALÍTICOS _____	13
III.5.1. Catalizadores Heterogéneos Ziegler-Natta _____	14
III.5.1.1. Primera generación _____	14
III.5.1.2. Segunda generación _____	14

	Pág.
III.5.1.3. Tercera generación (Catalizadores soportados) _____	15
III.5.2. Catalizadores Homogéneos _____	16
III.6. MECANISMO DE LA POLIMERIZACIÓN ZIEGLER-NATTA _____	17
III.7. PROPÓSITO DEL CATALIZADOR Y COMPORTAMIENTO DE LA POLIMERIZACIÓN _____	19
III.8. POLIETILENO _____	20
III.8.1. Descubrimiento del polietileno _____	21
III.8.2. Estructura molecular del polietileno _____	21
III.8.3. Procesos de polimerización de etileno _____	23
III.8.3.1. Polimerización en suspensión _____	23
II.8.3.1.1 Procesos con reactores tipo lazo _____	23
II.8.3.1.2 Procesos con reactores continuos tipo tanque agitados _____	24
III.8.3.2. Polimerización en solución _____	25
III.8.3.3. Polimerización en fase gaseosa _____	25
III.8.4. Propiedades de los Polímeros _____	25
III.8.4.1. Propiedades morfológicas _____	26
II.8.4.1.1 Densidad _____	26
II.8.4.1.2 Densidad Aparente _____	26
II.8.4.1.3 Finos _____	27
III.8.4.2. Propiedades dependientes de la estructura del polímero _____	27
II.8.4.2.1 Peso molecular promedio _____	27
II.8.4.2.2 Distribución de peso molecular _____	29
IV. MARCO METODOLÓGICO _____	31
IV.1. REACTIVOS _____	31
IV.1.1. Gases _____	31
IV.1.2. Solventes _____	31
IV.1.3. Reactivos _____	31
IV.2. MANIPULACIÓN DE COMPUESTOS SENSIBLES AL AIRE _____	32
IV.2.1. Aparatos básicos (Líneas de vacío y argón) _____	32
IV.2.2. Técnica Schlenk _____	33

	Pág.
IV.3. EQUIPOS _____	34
IV.4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL _____	35
IV.4.1. Corridas de Polimerización _____	35
IV.4.1.1. Estudio de la variación de la concentración del aditivo R ₂ Cl sobre el catalizador INPETUS® _____	36
IV.4.1.2. Estudio preliminar del efecto de diferentes aditivos halogenados sobre el catalizador INPETUS® _____	37
IV.4.1.3. Estudio de la variación del orden de adición del aditivo R ₃ Cl ₃ al sistema catalítico catalizador/cocatalizador _____	37
IV.4.1.4. Efecto de la variación de la relación hidrógeno/etileno sobre el índice de fluidez _____	38
IV.4.1.5. Efecto de la variación de la relación hidrógeno/etileno sobre la actividad de los catalizadores _____	38
IV.4.2. Procedimientos experimentales _____	38
IV.4.2.1. Procedimiento para la realización de la corrida de polimerización. _____	39
IV.4.2.2. Procedimiento para la manipulación del sistema catalítico _____	41
IV.4.2.3. Procedimiento para la utilización de la caja seca. _____	42
IV.4.2.4. Procedimiento para el montaje de los destiladores de hexano _____	43
IV.4.2.5. Procedimiento para el filtrado del polímero obtenido _____	45
IV.5. CARACTERIZACIÓN DE LOS POLÍMEROS OBTENIDOS _____	45
IV.5.1. Índice de Fluidez como indicativo del peso molecular en peso _____	46
IV.5.2. Densidad Aparente _____	48
IV.5.3. Calorimetría diferencial de barrido (DSC) _____	49
V. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS _____	51
V.1. Estudio del efecto de diferentes aditivos halogenados sobre el catalizador INPETUS? _____	51
V.1.1. Estudio de la variación de la concentración del aditivo R ₂ Cl sobre el catalizador INPETUS? _____	52
V.1.2. Estudio preliminar del efecto de diferentes aditivos halogenados sobre el catalizador INPETUS? _____	54
V.1.3. Estudio de la variación del orden de adición del aditivo R ₃ Cl ₃ Cal sistema catalítico catalizador/cocatalizador _____	60

	Pág.
V.2. Estudio del efecto del hidrógeno sobre los diferentes catalizadores con aditivos halogenados _____	62
V.2.1. Efecto de la variación de la relación hidrógeno/etileno sobre el índice de fluidez de los polietilenos obtenidos _____	63
V.2.2. Efecto de la variación de la relación hidrógeno/etileno sobre la actividad de los catalizadores _____	66
V.2.3. Balance entre la actividad/índice de fluidez de los catalizadores _____	69
V.2.4. Cambios en el índice de fluidez cuando la alimentación de hidrógeno se incrementa 1,8 veces _____	70
V.3. Análisis de las propiedades dependientes de la estructura de los polímeros _____	72
V.4. Análisis de las propiedades térmicas de los polímeros. _____	75
V.4.1. Comportamiento de las Temperaturas de Fusión y Cristalización. _____	76
V.4.2. Comportamiento de los Porcentajes de Cristalinidad. _____	77
V.5. Evaluación y selección de los aditivos más rentables que aportan mejoras a las propiedades del polietileno de alta densidad _____	78
V.6. Estudio de la variación: carta de control _____	84
VI. CONCLUSIONES _____	87
VII. RECOMENDACIONES _____	89
VIII. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS _____	90
VIII.1. Documentos en Línea: _____	93
IX. APÉNDICES _____	94
IX.1. Apéndice A. Termogramas del análisis de DSC realizador a los polímeros obtenidos. _____	94

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Relación monómero polímero _____	6
Figura 2. Estructuras poliméricas según el grado de cristalinidad _____	10
Figura 3. Los tres tipos de polímero de polipropileno _____	11
Figura 4. Mecanismo de reacción propuesto por Cosee y Arlman _____	18
Figura 5. Correlación entre el catalizador y las propiedades del polímero _____	19
Figura 6. Distribución del peso molecular típico de un polímero _____	28
Figura 7. Definición de las diferentes aplicaciones del PE por densidad e índice de fluidez _____	30
Figura 8. Línea de vacío y gas inerte estándar _____	33
Figura 9. Diferentes frascos schlenk _____	34
Figura 10. Esquema del equipo de Polimerización _____	39
Figura 11. Esquema de la caja seca _____	42
Figura 12. Esquema del equipo de destilación _____	44
Figura 13. Montaje para realizar la filtración del polímero _____	45
Figura 14. Advance Melt Flow System, marca Ray Ran, modelo 5MPCA _____	46
Figura 15. Equipo utilizado para realizar los ensayos de calorimetría diferencial de barrido(DSC) _____	49
Figura 16. Detalle de la celda del equipo de DSC _____	50
Figura 17. Variación de la concentración del aditivo halogenado R_2Cl _____	53

	Pág.
Figura 18. Evaluación del efecto de diferentes aditivos halogenados sobre el catalizador INPETUS® _____	54
Figura 19. Aditivos clorados _____	55
Figura 20. Aditivos bromados _____	56
Figura 21. Aditivos alifáticos halogenados _____	57
Figura 22. Aditivos aromáticos halogenados _____	58
Figura 23. Variación del orden de adición del aditivo halogenado R_3Cl_3 _____	61
Figura 24. Regulación del peso molecular con H_2 de los catalizadores con aditivos monoclorados _____	64
Figura 25. Regulación del peso molecular con H_2 de los catalizadores con aditivos diclorados y triclorados _____	65
Figura 26. Regulación del peso molecular con H_2 de los catalizadores con aditivos dibromados _____	66
Figura 27. Influencia de la relación H_2/C_2 en la actividad catalítica de los catalizadores con aditivos monoclorados _____	67
Figura 28. Influencia de la relación H_2/C_2 en la actividad catalítica de los catalizadores con aditivos diclorados y triclorados _____	68
Figura 29. Influencia de la relación H_2/C_2 en la actividad catalítica de los catalizadores con aditivos dibromados _____	69
Figura 30. Balance Actividad/índice de fluidez de los catalizadores _____	70
Figura 31. Propiedades dependientes de la estructura del polímero _____	74

	Pág.
Figura 32. Propiedades térmicas de los PE con mejor perfil de propiedades _____	77
Figura 33. Carta de control de la actividad catalítica _____	86
Figura 34. Termograma del proceso de enfriamiento para el PE obtenido a nivel industrial _____	94
Figura 35. Termograma del proceso de enfriamiento para el PE obtenido empleando el catalizador INPETUS® _____	94
Figura 36. Termograma del proceso de enfriamiento para el PE obtenido empleando el catalizador A-5 _____	95
Figura 37. Termograma del proceso de enfriamiento para el PE obtenido empleando el catalizador A-9 _____	95
Figura 38. Termograma del proceso de enfriamiento para el PE obtenido empleando el catalizador A-10 _____	96
Figura 39. Termograma del proceso de enfriamiento para el PE obtenido empleando el catalizador A-13 _____	96
Figura 40. Termograma del proceso de enfriamiento para el PE obtenido empleando el catalizador A-14 _____	97
Figura 41. Termograma del proceso de enfriamiento para el PE obtenido empleando el catalizador A-16 _____	97
Figura 42. Termograma del proceso de enfriamiento para el PE obtenido empleando el catalizador A-24 _____	98
Figura 43. Comparación entre los termogramas del proceso de calentamiento para los PEs obtenidos empleando el catalizador INPETUS® y el A-5 _____	98

	Pág.
Figura 44. Comparación entre los termogramas del proceso de calentamiento para los PEs obtenidos empleando el catalizador INPETUS® y el A-9 _____	99
Figura 45. Comparación entre los termogramas del proceso de calentamiento para los PEs obtenidos empleando el catalizador INPETUS® y el A-10 _____	99
Figura 46. Comparación entre los termogramas del proceso de calentamiento para los PEs obtenidos empleando el catalizador INPETUS® y el A-13 _____	100
Figura 47. Comparación entre los termogramas del proceso de calentamiento para los PEs obtenidos empleando el catalizador INPETUS® y el A-14 _____	100
Figura 48. Comparación entre los termogramas del proceso de calentamiento para los PEs obtenidos empleando el catalizador INPETUS® y el A-16 _____	101
Figura 49. Comparación entre los termogramas del proceso de calentamiento para los PEs obtenidos empleando el catalizador INPETUS® y el A-24 _____	101

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Propiedades típicas de los polietilenos _____	22
Tabla 2. Condiciones de operación del equipo de polimerización a escala laboratorio _____	36
Tabla 3. Valores de masa de catalizador ajustados a la relación H_2/C_2 _____	38
Tabla 4. Barrido de diferentes aditivos alifáticos halogenados _____	59
Tabla 5. Barrido de diferentes aditivos aromáticos halogenados _____	59
Tabla 6. Orden de adición del aditivo halogenado _____	60
Tabla 7. Índices de fluidez correspondientes a polietilenos producidos en la presencia 2,2 a 4 atm de hidrógeno _____	71
Tabla 8. Propiedades típicas de polietileno usando catalizadores Ziegler-Natta _____	74
Tabla 9. Propiedades térmicas de los PE obtenidos _____	76
Tabla 10. Matriz de distribución de pesos _____	80
Tabla 11. Nuevas formulaciones de catalizadores con mejor desempeño _____	81
Tabla 12. Parámetro 1. Actividad catalítica _____	82
Tabla 13. Parámetro 2. Peso molecular en peso _____	82
Tabla 14. Parámetro 3. Densidad aparente _____	82
Tabla 15. Parámetro 4. Precio del aditivo _____	83
Tabla 16. Resultados del Método de decisión múltiple binario _____	83
Tabla 17. Carta de control _____	85

SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

AC	Actividad catalítica
Al/Ti	Relación aluminio/titanio
ASTM	American Society for Testing and Materials
DIN	Deutsche Industrie Norm.
DSC	Differential scanning calorimetry
DPM	Distribución del peso molecular
H ₂ /C ₂	Relación hidrógeno/etileno
ICI	Imperial Chemical Industries
IF	Índice de fluidez
INPETUS [?]	Catalizador Ziegler-Natta propiedad de PDVSA-INTEVEP
LCB	Ramificaciones largas
MFI	Melt flow index
MWD	Molecular weight distribution
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de alta densidad
PEBD	Polietileno de baja densidad
PELBD	Polietileno lineal de baja densidad

PM	Peso molecular en peso
PP	Polipropileno
PVC	Polivinilcloruro
Tf	Temperatura de fusión
Tc	Temperatura de cristalización
TEA	Trietil aluminio
Z-N	Ziegler Natta

I. INTRODUCCIÓN

Los objetos que nos rodean son producidos a partir de diferentes materiales, tales como madera, metales, cerámica, vidrio, plásticos, entre otros, siendo los últimos los más utilizados actualmente.

Los plásticos están constituidos por moléculas sintéticas, producidas por el hombre, llamadas polímeros (del griego: poli – muchas, meros – partes). Los polímeros clásicos tales como el polietileno, polipropileno, poliestireno, PVC, poliéster, nylon, y PTFE (Teflón®) son ejemplos de polímeros industriales. Estos polímeros no son solo los plásticos más comúnmente usados, sino que también muestran una velocidad de crecimiento promedio como materiales.

Básicamente, la popularización de los plásticos se debe al bajo costo de producción, poco peso, elevada resistencia y a la posibilidad de empleo en la fabricación de piezas en las más variadas formas, tamaños y colores.

Adicionalmente, la revolución de los plásticos se debe en gran medida a la catálisis. En general, el uso de los catalizadores en la industria química está tan extendido, que prácticamente participan en el 90% de los procesos químicos. En el campo científico, esto ha ocasionado una incesante búsqueda de nuevos sistemas catalíticos, que permitan sintetizar polímeros con determinadas propiedades mecánicas y físicas, así como un mayor control sobre las mismas, con el fin de satisfacer los actuales y nuevos requerimientos de la industria.

Entre la familia de plásticos, las poliolefinas son las que más popularidad tienen. De hecho, en 1995 se produjeron 53.6×10^6 Ton. de poliolefinas en todo el mundo. Esta cantidad completa un 47% de toda la producción de plásticos. Por otra parte, estimaciones realizadas muestran que este desarrollo continuará, esperándose que para el año 2005 la proporción de olefinas pueda aumentar en 55%, tomando en cuenta un aumento simultáneo en la producción de plásticos [Kaminsky, 2000]. Por ende, esto significa que las poliolefinas desplazarán algunos de los plásticos comerciales actuales, que son menos fáciles de procesar, o presentan más problemas para el reciclaje. Las poliolefinas están compuestas únicamente por carbono e hidrógeno. Además, son termoplásticos que pueden ser fácilmente procesados, reciclados o quemados, con una ganancia de energía, siendo los productos únicamente dióxido de carbono y agua.

Por todas las razones antes expuestas, no queda duda de la importancia que reviste el estudio de nuevas formas para poder controlar y optimizar los procesos de producción de poliolefinas, en particular del polietileno, por ser uno de los más ampliamente utilizados. Con el fin de satisfacer esta necesidad, surge la principal motivación para la realización de este trabajo de investigación, el cual se enfoca en la evaluación y desempeño de nuevos catalizadores para la producción de polietileno con control del peso molecular.

En este trabajo se realizarán diferentes corridas de polimerización, con el fin de evaluar los efectos de diferentes aditivos halogenados sobre las propiedades del polietileno y de esta manera realizar una selección de aquellos sistemas catalíticos que presenten una mayor actividad, de la misma forma que permitan regular el peso molecular y su distribución. Esto se debe a que los principales criterios que debe cumplir un nuevo catalizador, para ser de interés industrial para la polimerización de etileno, son los dos parámetros antes mencionados.

II. FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

En este capítulo, se expondrán los argumentos que justifican la realización este trabajo de investigación, y posteriormente se listarán los objetivos planteados.

II.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En la actualidad las poliolefinas son los plásticos más ampliamente utilizados, a tal punto de ir reemplazando paulatinamente a los demás polímeros y los materiales convencionalmente utilizados. Su popularización es debida principalmente a su bajo costo de producción, poco peso y elevada resistencia, así como otras propiedades que permiten su empleo en la fabricación de múltiples objetos. Adicionalmente, las poliolefinas son termoplásticos que pueden ser fácilmente procesados, reciclados o quemados, con una ganancia de energía, siendo los únicos productos dióxido de carbón y agua. Por lo tanto, con el fin de satisfacer está enorme demanda de consumo es necesario el uso de sistemas catalíticos cada vez más eficientes, que permitan sintetizar polímeros (material base de los plásticos) con determinadas propiedades mecánicas y físicas, así como un mayor control sobre dichas propiedades, todo con el fin de satisfacer los actuales y nuevos requerimientos de la industria.

Cabe destacar, que a pesar de las mejoras logradas en las últimas décadas, en cuanto al desarrollo de sistemas catalíticos de alta actividad para la polimerización de etileno, la posibilidad de incrementar el perfil de propiedad del polímero constituye un área de investigación permanente, dirigida a la producción de materiales más atractivos. En particular para el polietileno (PE) el control del peso molecular (PM) y la distribución de peso molecular (DPM) son de fundamental importancia en la obtención del producto.

Con el propósito de regular el PM del PE, es ampliamente conocido en la polimerización de etileno el empleo de hidrógeno. En este contexto la regulación siempre se refiere a la disminución del peso molecular. Sin embargo en la práctica, la regulación con hidrógeno involucra ciertas dificultades, debido a que se requiere un consumo considerable para mantener el nivel de hidrógeno dentro de los límites necesarios, particularmente en la polimerización continua con retorno de las mezclas de etileno e hidrógeno que no reaccionaron.

Por otro lado, en la polimerización de etileno, utilizando como catalizador un compuesto a base de titanio en combinación con un alquil aluminio, el peso molecular del polímero varía con la relación Al/Ti. Para un PE con bajo peso molecular, se requiere de una baja relación Al/Ti. Sin embargo, los compuestos organometálicos empleados en este sistema catalítico son sensibles al aire y humedad, y una pequeña cantidad de impureza podría afectar severamente a la relación Al/Ti, por lo cual es preferible operar a elevadas relaciones Al/Ti.

Asimismo, a través de la combinación de diferentes reactores y la modificación de las condiciones operacionales los productos deseados pueden ser obtenidos. Sin embargo, estas son estrategias operacionales y requieren inversiones cuantiosas.

Por lo antes señalado, se investiga constantemente la forma de mejorar las propiedades del PE, de forma de minimizar costos operacionales y de inversión, por medio del uso de un solo reactor. Dichas mejoras son logradas gracias al desarrollo de nuevos sistemas catalíticos y diferentes aditivos, los cuales deben permitir la producción de PE con: alto grado de productividad (alta actividad), una distribución de peso molecular relativamente amplia, un amplio rango de índices de fluidez, tamaños de partículas fluidizables, bajo en finos, y con excelente respuesta al hidrógeno.

Todos los argumentos antes mencionados, no dejan duda de la importancia que reviste el estudio de nuevas formas para poder controlar y optimizar los procesos de producción de poliolefinas, en particular del polietileno, por ser uno de los más ampliamente utilizados. Con el fin de satisfacer esta necesidad, surge la principal motivación para la realización de este trabajo de investigación, el cual esta enfocado principalmente en la evaluación y desempeño de nuevos catalizadores para la producción de polietileno con control de peso molecular.

II.2. OBJETIVOS

A continuación se presentan el objetivo general y los específicos que se persiguen en la realización de este trabajo especial de grado.

II.2.1. General:

- ✦ Adaptación y montaje de un sistema de polimerización de etileno tipo suspensión, y evaluación del desempeño de nuevos catalizadores para la producción de polietileno con control de peso molecular.

II.2.2. Específicos:

- ✦ Adquisición de conocimientos y destrezas fundamentales relacionadas con la polimerización de etileno.
- ✦ Ensamblaje de línea de polimerización. Incluyendo montaje de líneas de vacío/gas inerte, etileno, hidrógeno. Las cuales incluyen además las correspondientes trampas de tamices moleculares para el secado de los gases mencionados.
- ✦ Entrenamiento mediante el empleo de catalizadores patrón, para establecer reproducibilidad, evaluar la respuesta al hidrógeno y caracterización de productos.
- ✦ Realizar corridas de polimerización y evaluar el desempeño de nuevas formulaciones en el catalizador empleado (al menos 20 formulaciones), dichas formulaciones se obtienen por medio de la adición de diferentes aditivos halogenados.
- ✦ Caracterización de los productos obtenidos mediante las determinaciones de índice de fluidez y densidad aparente. Adicionalmente algunas de las muestras, que se consideren como representativas, serán caracterizadas por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y/o Peso molecular Viscosimétrico.

III. MARCO TEORICO

En este capítulo se presentan los fundamentos teóricos sobre los cuales se encuentra basada la realización de esta investigación.

III.1. POLÍMEROS

Los polímeros son moléculas básicamente lineales, generalmente de origen orgánico, las cuales a su vez están constituidas por la unión de moléculas de bajo peso molecular. Estas últimas se denominan monómeros y se unen por reacciones de polimerización (Figura 1). Un ejemplo ilustrativo es una cadena (polímero) cuyos eslabones corresponden a los monómeros. Así es que los polímeros pueden ser definidos químicamente como moléculas relativamente grandes, de pesos moleculares del orden de 1.000 a 1.000.000, en cuya estructura se encuentran unidades químicas sencillas repetidas (meros) [Jornal de plásticos, 2002].

En la Figura 1, el etileno es el monómero que, después de reaccionar con varias otras moléculas iguales a él, forma el polímero polietileno, o simplemente, PE.

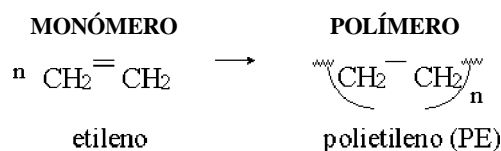


Figura 1. Relación monómero-polímero

Los polímeros pueden ser naturales o sintéticos, los naturales incluyen proteínas (tales como seda, las fibras de los músculos y las enzimas), polisacáridos (almidón y celulosa), hule o caucho y ácidos nucleicos. Los polímeros sintéticos, hechos por el hombre, son casi tan variados como los polímeros naturales. En la actualidad se utiliza ropa de poliéster, se pinta con pinturas de látex, y los automóviles pueden tener los neumáticos de hule sintético y las tapicerías de vinilo.

Un polímero sintético generalmente se nombra con el nombre de su monómero precedido por el prefijo poli. Por ejemplo, el etileno forma el polímero polietileno, el cual se utiliza entre otras aplicaciones para bolsas y tuberías de plástico.

En general, los polímeros se pueden clasificar en tres grupos generales:

- Elastómeros, aquellos polímeros que tienen propiedades elásticas, como el hule.
- Fibras, polímeros para tejer, como el algodón, la seda o el nylon.
- Plásticos que pueden ser hojas delgadas, sólidos duros y moldeables (tubería, juguetes para niños), o revestimientos (acabado de coches, barnices).

En resumen, un polímero (del griego: poli – “muchas partes”) está hecho de miles de pequeñas unidades repetidas denominados los monómeros (del griego: mono “una parte”). En una reacción de polimerización, los primeros productos son los dímeros, después los trímeros, los tetrameros, y finalmente, después de una serie de pasos de reacción se forman los polímeros. En este estudio nos enfocaremos en los polímeros de adición, debido a que se forman por la adición de un monómero a otro sin pérdida de átomos o grupos.

III.2. CLASIFICACIÓN DE LOS POLÍMEROS SEGÚN SU REACCIÓN DE POLIMERIZACIÓN:

Según el tipo de reacción química y tomando como base a las reacciones de polimerización, los polímeros son clasificados de la siguiente manera [Wade, 1993]:

- Polímeros por adición
- Polímeros por condensación

III.2.1. Polímeros por adición

Un proceso de polimerización es por adición si la molécula de monómero pasa a formar parte del polímero sin pérdida de átomos. Los polímeros de adición son el resultado de la adición rápida de una molécula a la vez, en una cadena creciente de polímero. Por lo general, la adición ocurre a través de un intermediario reactivo (catión, radical, anión o complejo coordinado). Asimismo los monómeros son, por lo general, alquenos y la polimerización implica adiciones sucesivas a dobles enlaces.

En otras palabras, las reacciones de polimerización por adición se caracterizan porque los monómeros pasan a formar parte de la cadena polimérica de uno en uno, primero se forma

un dímero, el cual luego da origen a un trímero y así sucesivamente hasta que la reacción de polimerización se vea detenida. Cabe destacar, que a pesar de que existen diferentes mecanismos, por los cuales se puede realizar un proceso de polimerización por adición, todos ellos comprenden tres etapas, siendo éstas la iniciación, la propagación y la terminación.

La adición de los monómeros puede darse de distintas maneras a saber [Wade, 1993]:

- Adición de moléculas pequeñas de un mismo tipo unas a otras por apertura del doble enlace sin eliminación de ninguna parte de la molécula (polimerización de tipo vinilo).
- Adición de pequeñas moléculas de un mismo tipo unas a otras por apertura de un anillo sin eliminación de ninguna parte de la molécula (polimerización tipo epóxido).
- Adición de pequeñas moléculas de un mismo tipo unas a otras por apertura de un doble enlace con eliminación de una parte de la molécula (polimerización alifática del tipo diazo).
- Adición de pequeñas moléculas unas a otras por ruptura del anillo con eliminación de una parte de la molécula (polimerización del tipo aminocarboxianhidro).
- Adición de birradicales formados por deshidrogenación (polimerización tipo p-xileno).

En general, los polímeros de adición se forman por reacciones de adición de alquenos, por radicales libres o iónicas, o por adición 1,4 de dienos conjugados.

III.2.2. Polímeros por Condensación

Los procesos de polimerización por condensación o también llamados por crecimiento por etapas se caracterizan, en primer lugar, por el hecho de que un oligómero reaccione con otro, es decir, que un dímero reaccione con un trímero, que un dímero reaccione con un tetrámero, etc., incrementándose así la cadena polimérica en más de un monómero; y en segundo lugar, porque en las reacciones de polimerización por condensación la molécula de

monómero pierde átomos (una molécula pequeña) cuando pasa a formar parte de la cadena polimérica. Cabe destacar que las condensaciones más comunes implican la formación de amidas y ésteres [Wade, 1993].

Por lo tanto, en la polimerización por crecimiento en etapas las cadenas de crecimiento reaccionan entre sí, para formar de esta manera cadenas de polímeros aún más largas, además de que se generan subproductos en el proceso, mientras que en la polimerización por crecimiento de cadena sólo los monómeros son los que reaccionan con la cadena polimérica, sin que se generen subproductos en el proceso.

En la polimerización por condensación, la formación de cadenas se puede dar gracias a la eliminación de diferentes grupos, como lo son [Wade, 1993]:

- Formación de poliésteres, poliamidas, poliéteres, polianhidros, etc., por eliminación de agua o alcoholes, con moléculas bifuncionales, como ácidos o glicoles, diaminas, diésteres entre otros (polimerización del tipo poliésteres y poliamidas).
- Formación de polihidrocarburos, por eliminación de halógenos o haluros de hidrógeno, con ayuda de catalizadores metálicos o de haluros metálicos (poli tópico del tipo de Friedel-Crafts y Ullmann).
- Formación de polisulfuros o poli-polisulfuros, por eliminación de cloruro de sodio, con haluros bifuncionales de alquilo o arilo y sulfuros alcalinos o polisulfuros alcalinos o por oxidación de dimercaptanos (policondensación del tipo Thiokol).

III.3. ESTRUCTURA Y ESTEREOQUÍMICA DE LOS POLÍMEROS

Los polímeros pueden tener grupos funcionales y carbonos quirales, formar puentes de hidrógeno y experimentar interacciones dipolo-dipolo. A la composición química de una cadena polimérica se le denomina estructura primaria. La disposición de la cadena en relación a sí misma y a otras cadenas se denomina estructura secundaria. Esta última puede ser tan importante para determinar las propiedades de un polímero como su composición química [Fessenden, 1983].

Un polímero puede ser una masa de cadenas ramificadas enredadas, formándose entonces un sólido suave y amorfo, tal como el hule blando. Por otra parte, un polímero puede estar compuesto por cadenas continuas mantenidas juntas por enlaces de hidrógeno o por atracciones dipolo-dipolo, dicha estructura se presta para formar fibras o plásticos duros moldeables. Dependiendo del orden de las cadenas que forman el polímero se determina su cristalinidad, por lo cual, un polímero ordenado posee un grado de cristalinidad mayor que un polímero amorfo o no cristalino (Figura 2).

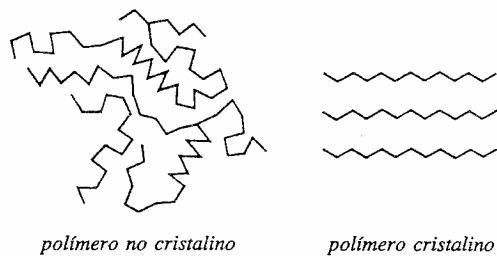


Figura 2. Estructuras poliméricas según el grado de cristalinidad

Las diferencias, en las propiedades entre polímeros cristalinos y no cristalinos, se ejemplifican con la gutapercha y el hule natural. La gutapercha es un polímero altamente cristalino, mientras el caucho natural tiene una forma molecular que no le permite una disposición cristalina ordenada.

También se pueden clasificar los polímeros, según su tacticidad en: atáctico, sindiotáctico e isotáctico. Por ejemplo de la polimerización cabeza-cola del propileno pueden resultar:

- En los átomos de carbono quirales que se forman en la polimerización, los grupos metilo podrían salir de la cadena al azar: éste es un polímero atáctico (un producto amorfo y blando).
- Los grupos metilo podrían alternar de un lado de la cadena al otro; éste es un polímero sindiotáctico.

- Los grupos metilo podrían estar todos del mismo lado; entonces se dice que el polímero es isotáctico.

Las cadenas de estos dos últimos polímeros pueden situarse más cerca unas de otras y los polímeros son más cristalinos, lo cual se aprecia en la Figura 3.

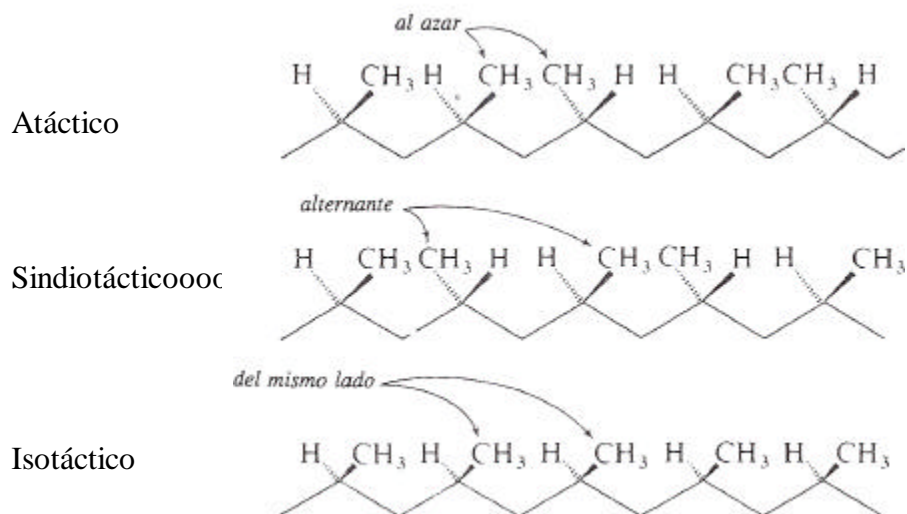


Figura 3. Los tres tipos de polímero de polipropileno

III.4. TÉCNICAS DE POLIMERIZACIÓN

Técnicamente las reacciones de polimerización pueden efectuarse de diferentes maneras según la naturaleza del monómero y la utilización que se vaya a hacer del polímero [Velasco, 1980].

III.4.1. Polimerización en masa

La polimerización en masa ocurre cuando el monómero líquido se polimeriza por la reacción del calor en presencia de un iniciador conveniente, pero en ausencia de disolvente. El medio reaccionante se hace cada vez más viscoso y puede solidificarse. Si a partir de cierto grado de polimerización el polímero es insoluble en el monómero, se precipita.

Este procedimiento proporciona polímeros muy duros, pero bastante polidispersos, ya que la masa al hacerse más viscosa dificulta la agitación y el calentamiento uniforme. Además,

las reacciones de polimerización, al ser exotérmicas, producen aceleraciones que a veces toman carácter explosivo. Sin embargo, este método se emplea para obtener directamente el polímero con la forma de un molde.

III.4.2. Polimerización en solución

Este tipo de polimerización permite realizar una reacción más regular. El polímero puede ser soluble en el disolvente o precipitar a partir de cierto grado de polimerización. En este último caso, la polimerización en solución da polímeros con buena homogeneidad desde el punto de vista de los grados de polimerización. Este método exige una gran cantidad de disolvente para limitar la viscosidad del medio. El disolvente debe ser eliminado en seguida del polímero y recuperado cuidadosamente para evitar un alto costo de fabricación.

Este método tiene la ventaja de que se limita la temperatura de reacción con el punto de ebullición del disolvente y, operando con disolventes de punto de ebullición bajo, se obtienen polímeros de pesos moleculares muy elevados en el caso de polimerizaciones muy exotérmicas.

III.4.3. Polimerización en emulsión

La polimerización en emulsión, presenta la gran ventaja de sustituir por agua los disolventes costosos utilizados como medio de dispersión. Los monómeros al ser generalmente insolubles en agua, o muy poco solubles, se emulsionan con agentes emulsificantes, eventualmente en presencia de coloides protectores, reguladores de tensión superficial, reguladores de pH y de un iniciador soluble en el medio acuoso.

La iniciación de la polimerización está localizada en el medio acuoso y no en el interior o en la superficie de las gotitas del monómero. El crecimiento de las cadenas tiene lugar, muy probablemente, en el interior de las gotitas monómero-polímero. Incluso, las reacciones de terminación se efectúan en ellas. En efecto, existe una disminución regular del volumen de las gotas del monómero mientras que aumenta el volumen de las del polímero.

La polimerización en emulsión ha tenido un gran desarrollo técnico, sobre todo para la preparación de ciertos elastómeros (copolímeros butadieno-estireno). Sin embargo, tiene el inconveniente de dar polímeros difíciles de separar de las impurezas, correspondientes a los

productos que facilitan la emulsión. Los cuales se añaden inicialmente en cantidades bastante importantes en el medio reaccionante y forman capas absorbidas sobre los granos de gran superficie específica [Velasco, 1980].

III.4.4. Polimerización en suspensión

Esta técnica, también llamada polimerización en perlas, es un proceso de polimerización heterogénea, en donde el agente iniciador y el monómero son insolubles en el medio dispersante. Aquí, la polimerización sucede en las partículas que están en suspensión, en donde se encuentran el monómero y el iniciador. Para este caso, la agitación del sistema es un parámetro primordial, pues el tamaño de las partículas que se formen va a venir determinado por la velocidad de agitación que se emplee. En ciertas ocasiones, se adicionan al sistema agentes tensoactivos, los cuales ayudan a la suspensión del polímero [Alvarez, 2001]. Esta técnica presenta la ventaja de presentar pocos problemas de viscosidad, debido a la suspensión, y pocos problemas de control de temperatura, debido a la presencia del solvente. Ahora bien, presenta la desventaja de la separación y la purificación del polímero, dada la adición de aditivos al sistema.

III.5. SISTEMAS CATALÍTICOS

Uno de los métodos para la obtención de polietileno de alta densidad (PEAD) emplea catalizadores de tipo Ziegler-Natta, estos catalizadores están formados por un derivado de un metal de transición, de los grupos IVB al VII B de la tabla periódica, y un compuesto organometálico, normalmente un derivado de un metal de los grupos IA al IIIA. Los complejos de los metales de transición que se utilizan habitualmente son haluros u oxihaluros de cromo, molibdeno, titanio, vanadio o circonio y los derivados organometálicos son aril o alquil derivados de los metales aluminio, litio, magnesio o zinc o bien hidruros de estos metales [Del Amo, 1995A] Los catalizadores Ziegler-Natta, pueden ser heterogéneos y homogéneos:

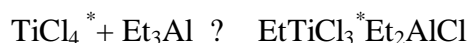
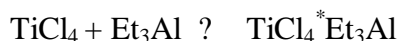
III.5.1. Catalizadores Heterogéneos Ziegler-Natta

El desarrollo de los catalizadores Ziegler-Natta ha pasado por varias etapas o generaciones con el paso de los años, y cada generación trata de superar las limitaciones de la anterior [Kaminsky y Arndt, 1995].

III.5.1.1. Primera generación

El primer catalizador empleado por Ziegler, Natta y colaboradores para la polimerización de etileno fue una mezcla de TiCl_4 y AlEt_3 . El comportamiento de la polimerización es influenciado por varios parámetros experimentales, tales como la relación Al/Ti, la temperatura, tiempo de mezclado de los componentes, y la concentración relativa y absoluta de los reactantes. El complejo TiCl_4 es reducido por un proceso que involucra la alquilación y la reducción dealquilativa del estado trivalente del titanio. El actual TiCl_3 es una aleación con pequeñas cantidades de AlCl_3 y algo de AlEt_2Cl quimisorbido [Kaminsky y Arndt, 1995].

En resumen, las reacciones para la preparación del catalizador Ziegler-Natta de la primera generación se presentan a continuación:



A nivel industrial se requiere de altas concentraciones de catalizador, debido a su baja actividad. También es necesaria la remoción de los residuos de catalizador presentes en el polímero, por medio del lavado con ácido clorhídrico (HCl) y alcoholes.

III.5.1.2. Segunda generación

El desempeño de los catalizadores basados en TiCl_3 generados del TiCl_4 , por reducción con alquil aluminio (primera generación) presenta dos limitaciones:

- Durante la reducción del TiCl_4 con Et_3Al , el AlCl_3 precipita junto al TiCl_3 ocasionando la formación de EtAlCl_2 . Grandes cantidades de EtAlCl_2 actúan

como un veneno para el catalizador por su coordinación con los sitios activos, bloqueando de esta forma el proceso de polimerización.

- El gran tamaño de los cristales TiCl_3 , formados en el proceso de reducción, provocan una disminución de los sitios activos debido a su ubicación en la superficie.

La comprensión de estos efectos llevó al desarrollo de la segunda generación de catalizadores. Las limitaciones, anteriormente mencionadas, fueron superadas por medio del lavado de los catalizadores con éter, y de esta manera el AlCl_3 coprecipitado es extraído del catalizador previniendo la formación del EtAlCl_2 . El segundo problema fue resuelto al descubrir que el TiCl_4 en exceso cataliza la transformación de fase a temperaturas inferiores a 370 K. En resumen, por medio de 4 pasos es posible obtener un catalizador TiCl_3 con mayor porosidad y actividad.

- La reducción del TiCl_4 con alquil aluminio
- El lavado del sólido marrón con éter para extraer AlCl_3
- El calentamiento de el $\beta\text{-TiCl}_3$ con exceso de TiCl_4 a una temperatura por debajo 370K
- El lavado del catalizador con hidrocarburos para remover TiCl_4 absorbido y éter.

III.5.1.3. Tercera generación (Catalizadores soportados)

A pesar de las mejoras logradas en la segunda generación de catalizadores, todavía estaba presente la principal desventaja de la primera generación, su baja actividad. Por lo cual, paralelamente al desarrollo de la segunda generación, los catalizadores soportados fueron investigados con el propósito de aumentar la cantidad de Ti activo, de 0,1% a 1% en la primera generación hasta 20%-80%, utilizando portadores inorgánicos para el TiCl_4 . Comúnmente CoCl_2 , MgCl_2 , u otras sales de Mg.

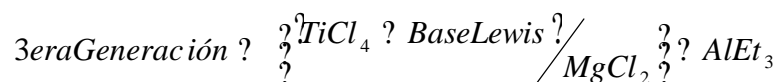
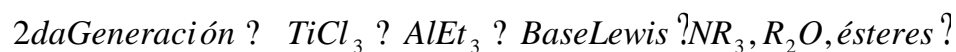
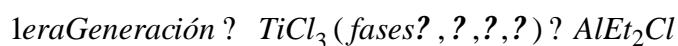
La alta actividad de los sistemas catalíticos soportados en MgCl_2 , respecto con los tradicionales, es debido a que el soporte contribuye a aumentar el número de centros activos dispersando el compuesto de transición sobre su superficie, a esto hay que añadir la formación,

en el seno del medio de reacción, de núcleos puntuales de alta concentración de monómero, y por último, debido a efectos de adsorción superficial, en las superficie de las partículas sólidas, deben existir concentraciones de monómero superiores a las existente en el resto de disolución. De hecho, el porcentaje activo de titanio en los sistemas $TiCl_3$ corresponde aproximadamente al 1%, mientras que en los sistemas de alta producción se ubica en un 10%.

La mayor ventaja de estos catalizadores son sus altas actividades, que permiten bajas concentraciones de catalizador, por lo cual los residuos del catalizador pueden permanecer en el polímero. También la tacticidad de los polipropilenos, producida por estos catalizadores, son suficientemente elevadas para utilizar los polímeros sin la extracción de los componentes atácticos [Kaminsky y Arndt, 1995].

Importantes incrementos en la productividad, control de la estereoespecificidad y morfología se han obtenido a través de mejoras en los sistemas soportados en magnesio.

En resumen, de forma esquemática se tiene:



III.5.2. Catalizadores Homogéneos

En general, los catalizadores Ziegler-Natta homogéneos (sin incluir el tipo metalloceno), se obtienen por reacción de un haluro de un metal de transición con un alquilo metálico con producción de un catalizador soluble en los hidrocarburos, comúnmente usados para este tipo de polimerización [Kaminsky y Arndt, 1995].

El uso de catalizadores solubles se ha limitado concretamente a la polimerización de dienos y copolimerización de etileno-propileno [Del Amo, 1995].

Entre los catalizadores homogéneos se tienen: los catalizadores de vanadio y los

catalizadores solubles de metaloceno.

Los catalizadores de vanadio se usan ampliamente en la industria, para fabricar copolímeros etileno-propileno y terpolímeros etileno-propileno-dienos.

Por otro lado, los metalocenos son compuestos de coordinación organometálicos, en los cuales los metales de transición tales como el hierro, manganeso, titanio, y cromo son intercalados entre dos ligandos ciclopentadienilos.

Los primeros trabajos sobre la polimerización de etileno, con bicloruro de bis-ciclopentadieniltitanio, Cp_2TiCl_2 activado con alquilaluminios datan de 1958. Estos catalizadores presentan baja actividad y no polimerizan el propileno.

Más recientemente Kaminsky y cols., desarrollaron sistemas catalíticos del tipo Cp_2ZrMe_2 o Cp_2ZrCl_2 , que activados con metilaluminoxanos polimerizaban el etileno con una elevada actividad. Este nuevo tipo de catalizadores, también es capaz de polimerizar el propileno y copolimerizar etileno con otras α -olefinas.

La estructura de estos catalizadores permite un significativo incremento en la flexibilidad para incorporar etileno, α olefinas y/o comonómeros dentro de la estructura del polímero. Basados en las virtudes de estos catalizadores se han producido nuevas familias de poliolefinas con estructuras substancialmente diferentes a las poliolefinas convencionales, para lo cual se varía el ligando o se modifican las condiciones del proceso.

III.6. MECANISMO DE LA POLIMERIZACIÓN ZIEGLER-NATTA

Tres pasos de reacción fundamentales tienen lugar durante la polimerización [Kaminsky y Arndt, 1995].

1. Formación de los centros activos: los centros activos constan de enlaces $M-C$, los cuales son generados por la reacción del haluro metálico con la especie alquil aluminio (a pesar de que se cree que los centros activos tiene una vacante de coordinación o un ligando, el cual es fácilmente reemplazado por el monómero).

2. Crecimiento de cadena: basado en un mecanismo propuesto por Cossee y Arlman (Figura 4), según el cual se cree que el monómero es coordinado al centro activo antes de su

inserción. La cadena de polímero es construida por rápida repetición del paso de inserción.

3. Terminación de cadena: los principales mecanismos para eliminar la cadena de polímero del centro activo son: eliminación de hidrógeno, transferencia en cadena al cocatalizador, y mediante reactivos de transferencia en cadena como es el caso del hidrógeno [Kaminsky y Arndt, 1995].

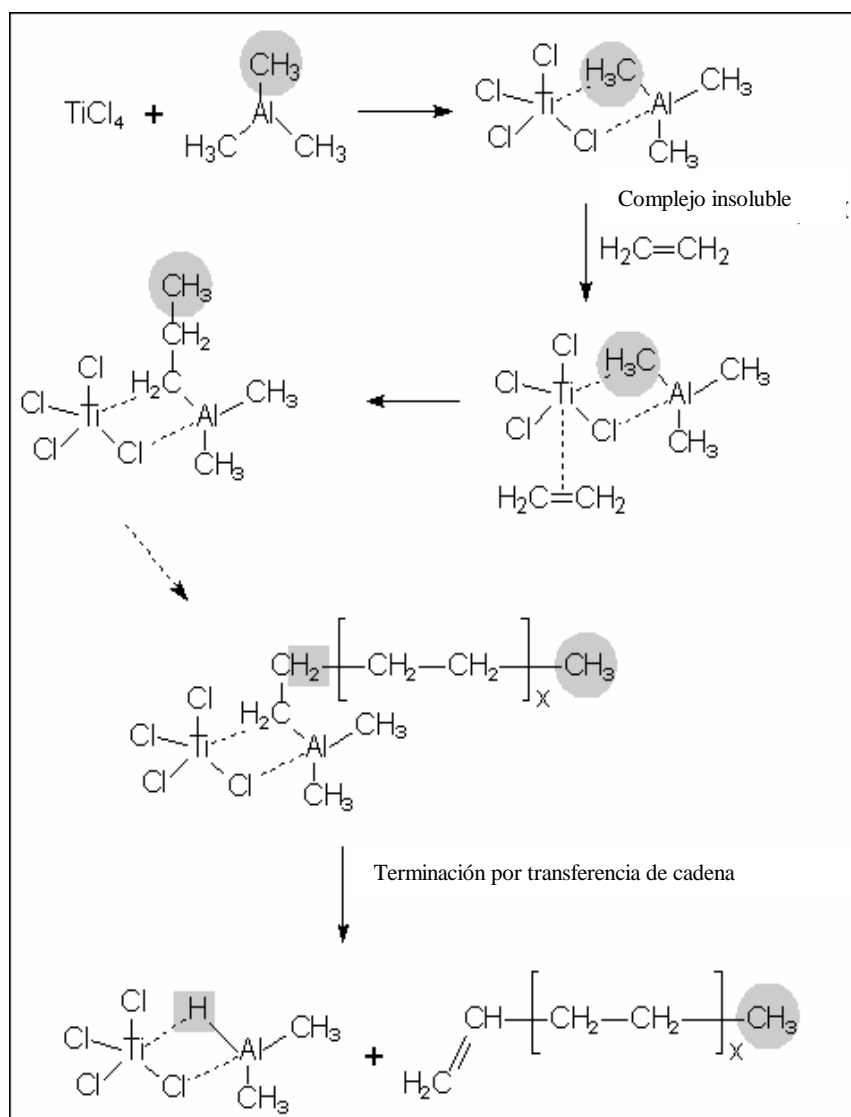


Figura 4. Mecanismo de reacción propuesto por Cossee y Arlman

III.7. PROPÓSITO DEL CATALIZADOR Y COMPORTAMIENTO DE LA POLIMERIZACIÓN

En tecnologías de polimerización en suspensión y fase gaseosa, el catalizador juega un papel clave con respecto al comportamiento de la polimerización, la morfología del polvo y la estructura/propiedades del polímero (Figura 5).

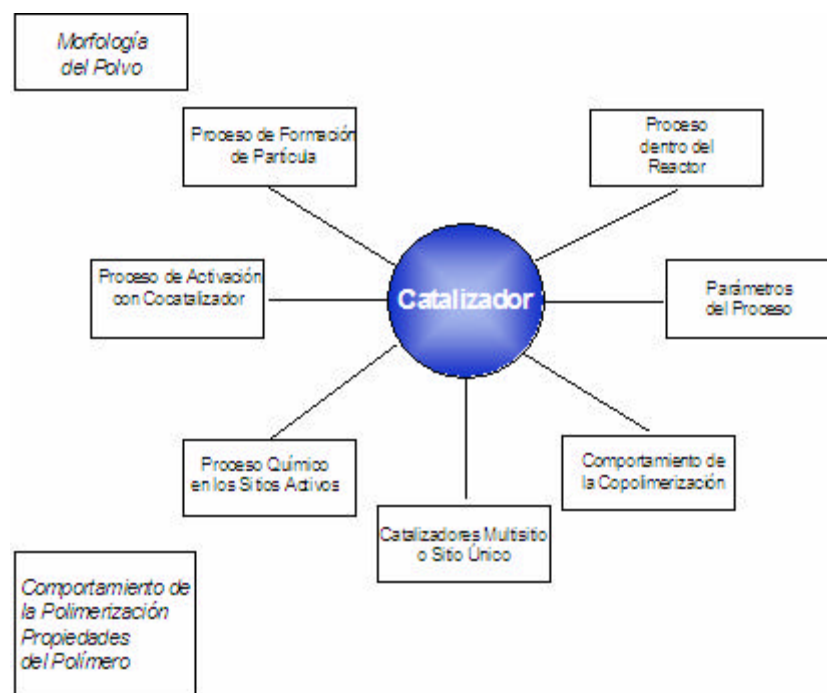


Figura 5. Correlación entre el catalizador y las propiedades del polímero [Böhm, 1995].

Existen algunos requerimientos importantes que debe cumplir un catalizador, a fin de ser introducido en un proceso en suspensión o fase gaseosa técnicamente modernos. Ésta es la razón por la cual solamente son utilizados catalizadores de alta actividad, de esta manera los residuos del mismo pueden permanecer en el polímero. Esto es posible si los diferentes componentes alcanzan un nivel de aproximadamente 10 ppm o menor en el polímero.

Las propiedades del catalizador influyen tanto la morfología del polvo como las propiedades del polímero en algunos procesos, bajo ciertas condiciones bien establecidas dentro del reactor. La morfología del polvo es fundamentalmente influenciada por el proceso de activación con el cocatalizador, (usualmente un alquil aluminio), por los parámetros establecidos en el proceso, por el proceso de formación de partícula y por los procesos dentro y fuera del reactor como transferencia de calor y masa. Las propiedades del polímero también dependen del proceso de activación, parámetros del proceso y las reacciones químicas para la homo y copolimerización en combinación de los sitios activos dentro de la partícula del catalizador [Böhm y cols, 1995].

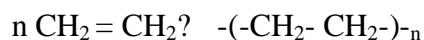
La morfología del polvo es un punto importante, pero el comportamiento de la polimerización es de la misma manera de gran importancia. Debido a que puede ser posible, cambiar el peso molecular promedio en masa bajo apropiadas condiciones del proceso por medio de transferencia en cadena con hidrógeno, regular las ramificaciones cortas por copolimerización con α -olefinas y variar la distribución del peso molecular a través de cambios en el diseño de catalizador.

El desempeño de un catalizador hacia la polimerización viene dado por su actividad, expresada por la ecuación 1, la cual es ampliamente conocida en el ámbito de los polímeros:

$$\text{Actividad} = \frac{\text{Kg de Polietileno obtenido}}{\text{g de Catalizador}} \quad (\text{Ec 1})$$

III.8. POLIETILENO

El polietileno se obtiene por la adición sucesiva de unidades de etileno. En general, sus átomos están unidos en estructuras largas lineales o poco ramificadas cuya fórmula empírica es $(\text{CH}_2)_n$ y la reacción de formación precede con la ecuación [Procesos virtuales, 2002].



Su fácil procesabilidad, bajo costo, densidad variable y excelente balance de propiedades físicas, son la razón para que se utilice en numerosas aplicaciones. Así, es fácil encontrar polietileno en películas (embalaje), envases moldeados mediante soplado (botellas), artículos moldeados por inyección (piezas automotrices), artículos extruidos (tubos, cables), etc.

III.8.1. Descubrimiento del polietileno

En 1933, el polietileno fue descubierto por Fawcett y Gibson, investigadores de la Imperial Chemical Industries (ICI) en Inglaterra, durante un experimento, en el cual intentaban hacer reaccionar etileno con benzaldehído en un autoclave. Estos investigadores descubrieron que de la introducción de pequeñas cantidades de catalizador en el etileno, a elevadas presiones, resultaba una reacción fuertemente exotérmica y la formación de un material duro termoplástico. Este nuevo material, conocido actualmente como polietileno de baja densidad, posee una estructura molecular muy ramificada, y excelentes propiedades eléctricas.




La compañía ICI comenzó la producción comercial del polietileno en 1938. Inicialmente fue empleado como material aislante para cables sumergidos en agua, este fue su único uso a gran escala hasta la Segunda Guerra Mundial, cuando se utilizaba casi en su totalidad para aplicaciones de radar [Mcketta, 1992].

III.8.2. Estructura molecular del polietileno

Como en todos los polímeros, la estructura molecular del polietileno define en gran medida las propiedades del mismo.

En la Tabla 1 se presentan algunas de las características generales de los tres tipos básicos de polietileno, no obstante, hay que tener en cuenta que las propiedades varían ampliamente para las diferentes clases o grados de cada uno de ellos. También es posible conseguir modificaciones interesantes en las propiedades, mediante mezcla con otros polímeros, cargas, fibras, etc.

Tabla 1. Propiedades típicas de los polietilenos[Del Amo, 1995A]

	PEBD	PELBD	PEAD
Estructura molecular			
Índice de fluidez (g/10 min.)	0,2-70	0,2-50	0,01-80
Densidad (Kg./m ³)	910-930	890-930	940-970
Ramifica. Cortas/1000C	15-25	15-25	0-5
Ramifica.Largas/cadena polímero (Longitud ~ 200-300 C)	3-7	0	0
Módulo elástico (MPa)	250	200	900
Resistencia a la tracción (MPa)	10	21	28
Energía de impacto			
Sin entalla KJ/m ²	70	70	190
Con entalla KJ/m ²	60	60	5

El PEBD se caracteriza por una estructura molecular ramificada, con muchas cadenas laterales de gran longitud. Esta estructura ramificada dificulta la cristalinidad molecular resultando un producto flexible de baja densidad. La cristalinidad es uno de los principales factores que determinan las propiedades físicas del polietileno, tales como rigidez, dureza, y resistencia al impacto.

Entre los comonómeros que se usan para la obtención del PELBD, el propileno presenta un efecto específico sobre la cristalinidad, ya que se acepta que las ramas metilo pueden incorporarse a los cristalitos, mientras que ramificaciones de dos o más átomos de carbono son desplazadas a la zona amorfa. Por esta razón, los copolímeros de etileno-propileno presentan en general, propiedades mecánicas inferiores a los copolímeros de etileno con α -olefinas superiores [Del Amo, 1995A].

La mayor diferencia entre el PEBD y PELBD está en la longitud de las ramificaciones de la cadena principal. Mientras que en el primero, las ramificaciones largas (LCB) son muy abundantes, debido a que un radical libre interacciona con una cadena de polímero ya formada y comienza el crecimiento de una nueva cadena por reacciones de transferencia controladas pero inevitables, en el segundo caso, estas ramificaciones están prácticamente ausentes.

III.8.3. Procesos de polimerización de etileno

En la actualidad se emplean tres tipos de procesos para la polimerización de etileno a baja presión [González y cols, 1989].

- Polimerización en suspensión (slurry)
- Polimerización en solución
- Polimerización en fase gaseosa

En la producción de polietileno lineal de baja densidad se añaden comonómeros α -olefínicos al reactor, con el objeto de regular la densidad del polietileno obtenido.

III.8.3.1. Polimerización en suspensión

Este proceso se efectúa en fase líquida, operando a temperaturas inferiores a la de solubilidad y punto de fusión del polímero, en los disolventes hidrocarbonados que comúnmente se emplean en el proceso. La mayor ventaja que presenta este proceso es el excelente control de temperatura durante el mismo. Sin embargo, cuando se produce polietileno lineal de baja densidad, mediante la copolimerización del etileno con α -olefinas, aparecen problemas de solubilidad del polímero en el medio.

En los procesos de polimerización en suspensión se utilizan reactores encamisados de tipo lazo o reactores continuos de tipo tanque agitado [Del Amo, 1995B].

II.8.3.1.1 Procesos con reactores tipo lazo

Este tipo de reactores son utilizados por las empresas Phillips Petroleum y Solvay. Con el proceso Phillips, se produce aproximadamente el 30% del polietileno de alta densidad en el mundo. Este proceso se caracteriza, por la utilización, de un hidrocarburo ligero como el isobutano, como medio de suspensión en reactores constituidos por cuatro tubos verticales encamisados.

La utilización de un catalizador de cromo soportado de elevada actividad hace innecesaria la eliminación de los restos catalíticos del polietileno. El reactor opera a 40 Kg/cm² y 90-110 °C con un tiempo de residencia medio de 1,5 horas.

El contenido del reactor se descarga continuamente en un tanque de evaporación súbita, eliminándose la mayoría del medio de suspensión y el etileno no reaccionado. El polvo de polietileno, pasa de aquel tanque a un secador transportador para eliminar las últimas trazas del medio de suspensión mediante arrastre con nitrógeno y finalmente se estabiliza, extruye y grancea.

En el proceso Solvay se utiliza un catalizador Ziegler-Natta soportado y un medio de suspensión más pesado como el n-hexano. El reactor opera a 30 Kg/cm² y 80 °C. El tiempo de residencia medio es de 2,5 horas y la conversión global del etileno es de 97%, con una actividad del catalizador de 11000 gPE/g cat.

II.8.3.1.2 Procesos con reactores continuos tipo tanque agitados

Entre las compañías que emplean este tipo de procesos con catalizadores Ziegler-Natta y utilizando hexano como medio de suspensión se encuentran: Hoechst, Mitsubishi, Montedison, Mitsui, etc.

Hoechst fue la primera compañía que utilizó catalizadores Ziegler-Natta para producir polietileno de alta densidad en 1955. En la versión más moderna de este proceso, el catalizador es un compuesto tetravalente de titanio sobre un soporte de magnesio activado por un alquilaluminio.

La reacción se lleva a cabo en cuatro reactores en serie a una presión de 7,8 Kg/cm² y 85 °C, con una conversión del 98% de etileno. El tiempo de residencia en los reactores es de 2,7 horas. Debido a la alta conversión del proceso, el etileno residual del último reactor no se recicla, sino que se quema.

En el proceso Montedison, se utilizan reactores agitados y arrastre con vapor de la suspensión de polímero, seguido por eliminación de agua y secado. El proceso Hoechst elimina el medio de suspensión por centrifugación, operación que requiere menos energía.

III.8.3.2. Polimerización en solución

Las principales ventajas de este proceso, respecto al anterior, son que permite un mayor control de la distribución de pesos moleculares en el polímero y de las variables del proceso, ya que la polimerización ocurre en una fase homogénea. La elevada temperatura de polimerización (120-150°C) conduce a altas velocidades de reacción. Sin embargo, a estas elevadas temperaturas no pueden producirse con facilidad polímeros de alto peso molecular, como en el proceso slurry. Además, el proceso requiere una mayor recuperación del diluyente.

III.8.3.3. Polimerización en fase gaseosa

La polimerización en fase gaseosa, se lleva a cabo en un reactor de lecho fluidizado, al que se alimenta de forma continua un catalizador sólido y una corriente de etileno, para retirar el polímero en forma granular. El reactor opera a temperaturas muy por debajo del punto de fusión del polímero y a bajas presiones.

La separación del polímero, recuperación del disolvente y secado del polímero no son necesarias, por lo que el proceso presenta importantes ahorros económicos. Es por ello, que en los últimos años se ha incrementado la implantación de este proceso, comprobándose que los catalizadores más adecuados son los del tipo Phillips (Cr/SiO₂), los del tipo Ziegler Natta (TiCl₄/MgCl₂), y los Metalocenos. Los Z-N son ampliamente conocidos y utilizados en polimerización de olefinas, y aunque los catalizadores de Cromo son más específicos para la polimerización de etileno tienen una penalidad, debido al impacto ambiental por la presencia de cromo [González y cols, 1989].

III.8.4. Propiedades de los Polímeros

El polietileno es un material ampliamente seleccionado para miles de aplicaciones de productos plásticos, debido a sus excelentes propiedades que combinan dureza, resistencia química, flexibilidad, procesabilidad, y sellabilidad, del mismo modo que posee propiedades ópticas, barrera de la humedad, y propiedades eléctricas. Las propiedades del polietileno pueden ser controladas y modificadas a conveniencia, cambiando la densidad, peso molecular promedio, y la distribución de peso molecular, por medio de la manipulación de las variables

del proceso.

III.8.4.1. Propiedades morfológicas

Las propiedades morfológicas deseadas en la producción de polietilenos son: densidad aparente alta, tamaño de partícula promedio alto, distribución de tamaño de partícula angosta y la ausencia de finos [Ortega, 1995] .En dicho contexto, se explicarán a continuación dichas propiedades.

II.8.4.1.1 Densidad

Hay que distinguir entre la densidad propiamente dicha y la llamada densidad aparente. La primera está basada en el volumen del material sólido, homogéneo y compacto, y la última sobre el volumen de un compuesto en forma de polvo o granza, por ejemplo. En el caso de los plásticos (povos de moldeo o productos acabados), en general, sólo tiene interés la densidad aparente. En el estudio de povos de moldeo, tiene también importancia la densidad aparente de povos normales, la densidad aparente por compresión, el factor de compresión y, en algunos casos, la densidad aparente por sacudida o vibración.

Al aumentar la densidad aumenta la cristalinidad, tenacidad, esfuerzo tensil, resistencia a la abrasión, punto de ablandamiento, propiedades límites, y dureza del producto polietileno. Disminuyendo la densidad aumenta el esfuerzo a la ruptura, claridad, permeabilidad, resistencia al impacto, y temperatura de sellado. Los grados de polietileno comercialmente disponibles poseen densidades entre 0.910 y 0.960 g/cc.

II.8.4.1.2 Densidad Aparente

La densidad aparente de un polvo de moldeo (Norma Española UNE 53.015) se define como la masa dividida por el volumen ocupado por el polvo cuando ha sido vertido de un modo determinado. Se expresa en gramos por mililitro (DIN 53 468; Din es Deutsche-Industrie-Norm, especificación Standard alemana) [Krause/Lange, 1970].

La formación de polímeros de alta densidad aparente, valores mayores a 0,350g/mL para poliolefinas, es un requerimiento fundamental en un catalizador que se utilice en una planta de polimerización en suspensión [Hermann y Böhm, 1991]. Lo anterior se debe a que a

elevados valores de densidad aparente mayores cantidades de polímeros pueden ser preparados en un volumen de solvente determinado. Esto significa que, cuanto mayor sea la densidad aparente mayor será el rendimiento de la planta [Van der Ven, 1990 y Tait, 1989].

II.8.4.1.3 Finos

Existen diferentes definiciones de finos, para algunos autores son todas aquellas partículas de polímero que tienen un diámetro menor a 100 μ m, sin embargo otros la definen como todas aquellas partículas de polímero que pasan a través de un tamiz de 120 mesh. La cantidad de finos debe ser mínima, por varias razones. Tres razones fundamentales son [Ortega, 1995]:

- ✦ El empaquetamiento de partículas pequeñas es deficiente, limitándose así la capacidad del reactor.
- ✦ Las partículas pequeñas son muy difíciles de manejar.
- ✦ Se puede presentar una explosión del polvo cuando se mantienen este tipo de partículas en forma aislada

III.8.4.2. Propiedades dependientes de la estructura del polímero

La distribución de peso molecular (Figura 6), así como otros parámetros tales como, el peso molecular promedio, la distribución y el grado de las ramificaciones, pueden influenciar fuertemente las propiedades físicas, mecánicas y reológicas de un material polimérico. El polietileno no se escapa, de dicha aseveración, ya que sus propiedades mecánicas varían ampliamente, permitiendo su utilización en aplicaciones que exigen buena flexibilidad y dureza, sin mencionar las ventajas al momento de su procesamiento [Ortega, 1995].

II.8.4.2.1 Peso molecular promedio

Los polímeros presentan un peso molecular que es heterogéneo o polidisperso, por lo que cuando se habla de peso molecular en polímeros, en este contexto, se refiere a cantidades promedio. Los promedios de peso molecular más frecuentemente utilizados son el peso molecular promedio en número, que se define como peso total de todas las moléculas dividido

por el número total de moléculas, y el peso molecular promedio en peso, que se define como la suma de las fracciones en peso de cada molécula multiplicadas por su peso molecular, ambos se muestran en la Figura 6 [Madruga, 1995].

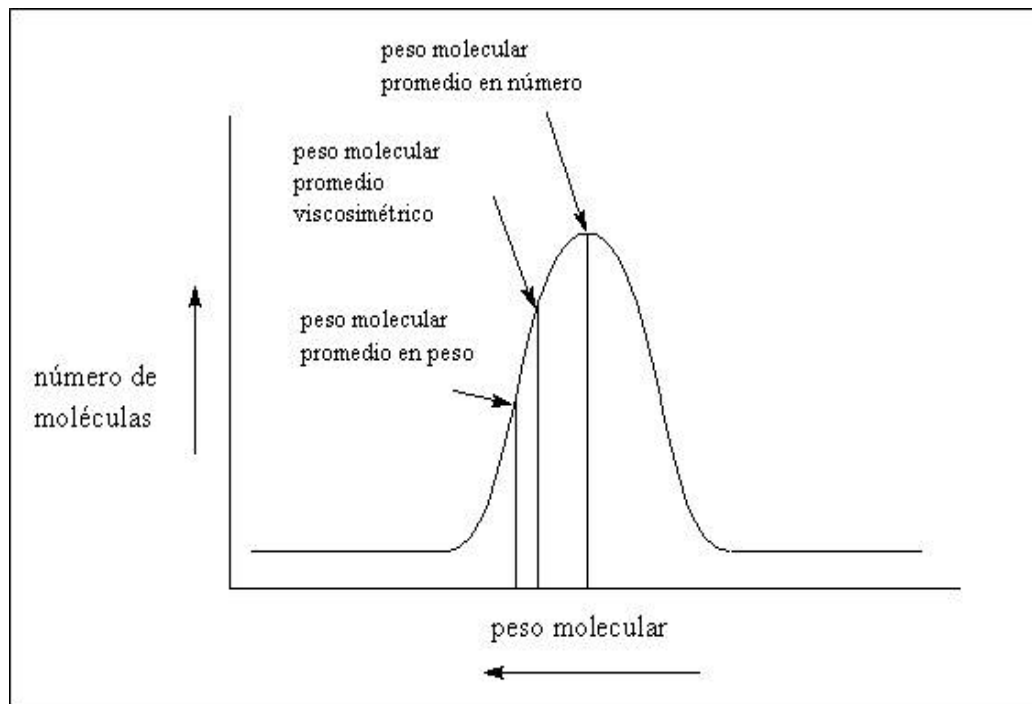


Figura 6. Distribución de peso molecular típica de un polímero

[www.pscr.usm.edu/macrog/index.htm].

El peso molecular promedio es medido a través del índice de fluidez, y es determinado mediante la medición de una cantidad de polímero fundido que fluye a través de una restricción conocida bajo unas condiciones de operación dadas. Esta medición del flujo fundido es relacionada inversamente al peso molecular promedio en peso. Los grados comerciales de polietileno tienen índices de fluidez en un rango entre 0.01 g /10 min y 100 g/10 min, representando aproximadamente un peso molecular promedio en peso entre 300.000 y 30.000. Aumentando el peso molecular (disminuyendo el índice de fluidez) aumenta la fuerza al impacto, esfuerzo a la ruptura, y resistencia a la ruptura por esfuerzo ambiental, pero reduce la temperatura vítrea. Aumentando el peso molecular también aumenta la viscosidad del fundido,

lo cual dificulta la procesabilidad de la resina [Mcketta, 1992].

II.8.4.2.2 Distribución de peso molecular

La relación entre el peso molecular promedio en peso y el peso molecular promedio en número, es conocido como el factor de polidispersidad. El valor del factor de polidispersidad da una idea de la distribución de pesos moleculares de una muestra polimérica, considerándose homodispersa cuando el valor del factor de polidispersidad es la unidad y cada vez más heterodispersa cuando el valor del factor de polidispersidad se aleje más de la unidad.

La distribución de peso molecular es una medida de la uniformidad del polímero relacionada al peso molecular (Figura 6). Los polímeros formados por moléculas con relativamente el mismo peso molecular poseen una distribución de peso molecular (MWD) angosta; mientras polímeros constituidos por moléculas que poseen pesos moleculares ampliamente variables tienen una distribución de peso molecular ancha. Resinas de polietileno con MWD angosta permite obtener productos con mayor fuerza al impacto, mayor brillo, y mejor resistencia que otros con MWD anchas; de cualquier modo, el polietileno con amplia distribución de peso molecular son generalmente más fáciles de procesar en la fabricación de equipos, debido a las bajas temperaturas y por ende menor consumo de energía requerido durante la fabricación.

Durante la fabricación del polietileno, las variables de operación son controladas para alcanzar la densidad, peso molecular promedio, y distribución de peso molecular promedio deseados. La habilidad para variar las propiedades del polietileno en un amplio rango ha resultado en una gran cantidad de aplicaciones para el material. Esta habilidad en combinación con el conocimiento de la fabricación ha resultado en un mayor mercado de usos por densidad versus peso molecular promedio, como se muestra en la Figura 7 [Mcketta, 1992].

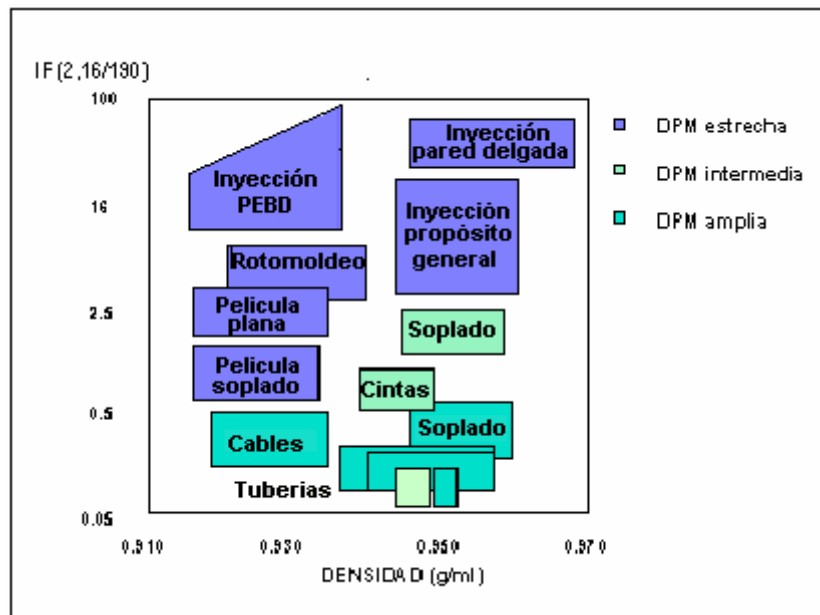


Figura 7. Definición de las aplicaciones del PE por densidad e índice de fluidez [Mcketta, 1992]

IV. MARCO METODOLÓGICO

En este capítulo, se mencionan los materiales y equipos a utilizar, así como las técnicas y el procedimiento experimental a emplear con el fin de cumplir con los objetivos propuestos en la presente investigación.

IV.1. REACTIVOS

A continuación se mencionan los gases, solventes, y reactivos empleados para la realización de la parte experimental de este trabajo de investigación:

IV.1.1. Gases

- Etileno (grado polímero), 99,9%, Matheson Tri Gas.
- Argón, 99,9985%, Praxair de Venezuela S. A.
- Hidrógeno, 99,997%, Boc Gases.

IV.1.2. Solventes

- Hexano, Complejo Petroquímico El Tablazo (Acondicionado).
- Etanol, 99,9%, J. T. Baker.

IV.1.3. Reactivos

- Trietilaluminio (TEA), 93%, Aldrich Chemical Company.
- Catalizador Ziegler Natta, INPETUS?, desarrollado por PDVSA-INTEVEP.
- Sodio, 99,9%, Aldrich Chemical Company.
- Benzofenona, 99,9%, Alfa Aesar.
- Hidróxido de potasio, 85%, Lapine Scientific Company.
- Ácido clorhídrico, 37% v/v, Fisher Scientific Company.
- Aditivos Halogenados, no pueden ser especificados por razones de

confidencialidad.

IV.2. MANIPULACIÓN DE COMPUESTOS SENSIBLES AL AIRE

Existen muchas técnicas para manipular componentes sensibles al aire y la humedad. En general son necesarios, globos, cajas o sistemas de vacío, sin embargo este problema puede ser resuelto si se utiliza un simple aparato para manejar componentes sensibles al aire ensamblado en laboratorio. La técnica mayormente utilizada es la de Schlenk, la cual hace uso de frascos equipados con una llave de paso de tres vías.

IV.2.1. Aparatos básicos (Líneas de vacío y argón)

Los equipos para manipular compuestos sensibles al aire varían, dependiendo de cuán estable son los compuestos en aire, cuanta pureza es requerida, la escala, y el estado físico de los componentes: sólido, líquido o gaseoso.

Las líneas de gas inerte y vacío (Figura 8) son las herramientas más fundamentales con las que se debe contar. Para obtener un buen vacío, por lo menos debe ser conectada una trampa con nitrógeno líquido entre el sistema de vacío y la bomba, la cual proporciona 10⁻³ mmHg de vacío. Para experimentos que requieren altos niveles de vacío, es recomendable mantener la línea bajo vacío tanto tiempo como sea posible, incluso cuando no está en uso. Se colocan muchas llaves de paso de tres vías, con juntas macho de vidrio a lo largo de la línea de vacío.

El nitrógeno o argón son utilizados como gas inerte, para remover alguna traza de aire en estos gases se deben utilizar columnas de deoxigenación y columnas de secado. Para el secado de estos gases, se emplean CaCl₂, P₂O₅ y tamices moleculares de 5Å. Adicionalmente se considera conveniente colocar un burbujeador de mercurio antes de las llaves de salida de gas, con el fin de obtener una presión levemente mayor de gas inerte, y para evitar las innecesarias y peligrosas altas presiones en el sistema [Komiya, 1998].

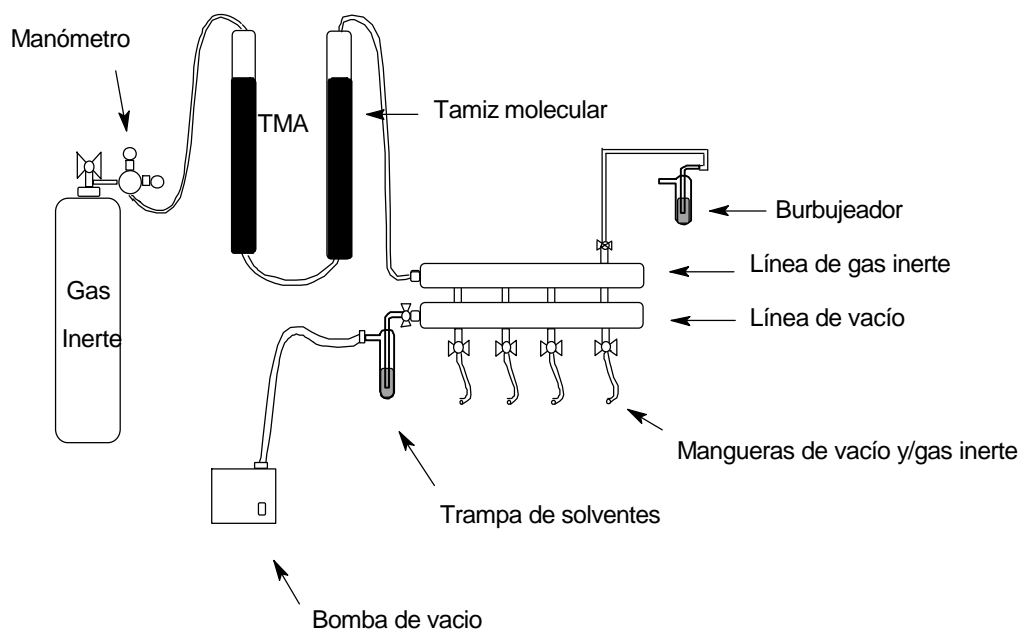


Figura 8. Línea de vacío y gas inerte estándar

IV.2.2. Técnica Schlenk

Un tubo Schlenk (Figura 9) es un frasco que posee al menos una llave, en la cual el gas inerte puede ser introducido. Una combinación de un balón con fondo redondo disponible comercialmente con una llave de paso de dos vías, tres vías o una llave de paso en forma de T pueden ser empleadas como frascos Schlenk. Cuando las líneas de gas inerte y vacío son ensambladas separadamente, es muy conveniente tener una llave de paso de tres vías en el tubo Schlenk, sin embargo una llave de paso de dos vías es suficiente cuando se utiliza una llave de dos posiciones para la línea de vacío y la de gas inerte[Komiya, 1998].

En la práctica, el aire en un frasco Schlenk debe ser reemplazado por lo menos tres veces con gas inerte, usando una bomba y un procedimiento de llenado, y cualquier manejo subsiguiente debe ser realizado bajo flujo de argón. El flujo de argón es siempre monitoreado fácilmente, observando el burbujeador de la línea de argón.

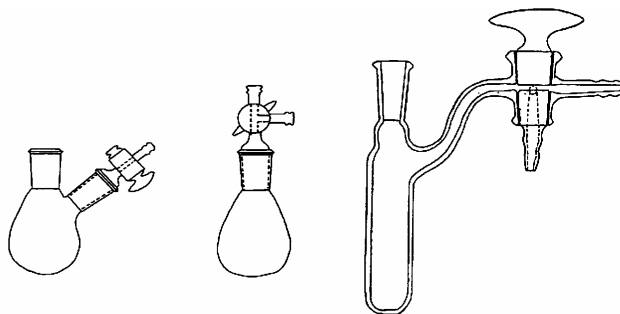


Figura 9. Diferentes frascos schlenk

Cuando un líquido es transferido por jeringa, debe realizarse con extremo cuidado, debido a que las soluciones son generalmente mucho más susceptibles a la oxidación o hidrólisis. La jeringa debe ser llenada con argón y vaciada tres veces antes de ser utilizada, entonces estará lista para ser utilizada sin contaminación de aire.

Cuando se utiliza un septum en el tubo schlenk, es muy importante remover el aire extra dentro del septum, mediante un pinchazo con una aguja tan pronto como sea posible.

IV.3. EQUIPOS

A continuación se listan los equipos a utilizar para el logro de los objetivos planteados:

- Dos reactores marca PARR, 300 ml de capacidad, con manta de calentamiento, e indicador de presión.
- Dos consolas de control marca PARR, modelo 4842.
- Dos bombas de vacío, marca LEYBOLD TRIVAC.
- Sistema de recirculación de agua marca POLYSCIENCE, modelo 9100.
- Dos destiladores de vidrio, con manta de calentamiento y su respectivo reóstato.
- Caja seca marca VAC, modelo MO 40-2c, con su bomba de vacío.
- Advance Melt Flow System, marca RAY RAN, modelo 5MPCA.

- ✦ Balanza analítica digital, marca METTLER – TOLEDO, modelo PB303.
- ✦ Balanza analítica digital, marca METTLER, modelo AE200.
- ✦ Balanza analítica digital, marca METTLER, modelo AT200.
- ✦ Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC), METTLER TOLEDO, modelo DSC821.
- ✦ Estufa, marca COLE PARMER, modelo 5015-54.
- ✦ Estufa, marca OMEGA, modelo CN7100.

IV.4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En esta sección se explicará en forma detallada la estrategia considerada para el estudio del efecto de los diferentes aditivos halogenados sobre el catalizador INPETUS®, así como los distintos procedimientos experimentales utilizados en el presente trabajo de investigación a fin de lograr los objetivos planteados:

IV.4.1. Corridas de Polimerización

Para la realización de las corridas de polimerización, existen dos factores fundamentales que deben tomarse en consideración, las condiciones de operación del proceso de polimerización y el sistema catalítico empleado.

En lo que respecta a las condiciones de operación estas fueron establecidas por medio un estudio previo, en el cual se realizó el escalamiento para reproducir, a escala laboratorio y en función de las propiedades del producto obtenido, la etapa de reacción de la Planta de PEAD del Complejo Petroquímico El Tablazo. Dichas condiciones son las indicadas en la Tabla 2 [Aguirre, 2002].

En cuanto a los sistemas catalíticos empleados estos serán explicados para cada estudio realizado, ya que en ellos se enfoca la realización del presente trabajo.

Tabla 2. Condiciones de operación del equipo de polimerización a escala laboratorio.

Condiciones de operación	
Presión (psig)	116
Temperatura (° C)	80
Tiempo de operación (h)	2
Volumen de Solvente (ml)	150
RPM	500

IV.4.1.1. Estudio de la variación de la concentración del aditivo R₂Cl sobre el catalizador INPETUS®

Este aditivo R₂Cl fue seleccionado debido a que existen estudios previos, en los cuales evidenció resultados favorables para el control del peso molecular, empleando relaciones molares entre 0,05 a 5 veces en relación a la cantidad del compuesto del metal transición empleado (Ti) [Chemische, 1967]

Para definir la relación aditivo/Ti, se realizaron algunas pruebas catalíticas variando la relación molar del aditivo R₂Cl con referencia al titanio, metal transición presente en el catalizador INPETUS®, siendo 2:2, 3:2 y 10:2 las relaciones molares seleccionadas, para evaluar su efecto en la actividad catalítica y el índice de fluidez como indicativo del peso molecular. Dichas pruebas se realizaron con una masa de catalizador de 1,3 mg, con el fin de obtener una concentración de 0,01 mmol Ti/l solvente dentro del reactor, el cocatalizador utilizado fue el trietil aluminio con una relación Al/Ti de 100, una relación H₂/C₂ de 0,45, y las condiciones de operación son las mostradas en la Tabla 2. Seguidamente, se seleccionó la concentración de aditivo en función de incrementos tanto en la actividad catalítica como en su índice de fluidez.

IV.4.1.2. Estudio preliminar del efecto de diferentes aditivos halogenados sobre el catalizador INPETUS®

Posteriormente a la selección de la concentración del aditivo, se realizaron una serie de corridas de polimerización de etileno utilizando las mismas condiciones en cuanto a: una masa del catalizador INPETUS® de 1,3 mg, como cocatalizador el trietil aluminio con una relación Al/Ti:100, diferentes compuestos orgánicos halogenados como aditivos externos en una relación molar aditivo/Ti de 3:2, una relación H_2/C_2 de 0,45, y bajo las condiciones de operación de la Tabla 2.

Lo anterior se realizó con el propósito de estudiar el comportamiento de la actividad catalítica y el índice de fluidez, en comparación a una polimerización control llevada a cabo bajo las mismas condiciones, pero en ausencia de los aditivos.

Los aditivos seleccionados para los fines de este estudio, son aquellos que mostraron una mejora notable en el índice de fluidez, conjuntamente a un incremento en la actividad catalítica superior al 20% .

IV.4.1.3. Estudio de la variación del orden de adición del aditivo R_3Cl_3 al sistema catalítico catalizador/cocatalizador

Para el estudio de la variación del orden de adición del aditivo, el R_3Cl_3 fue seleccionado por ser el catalizador más activo del barrido realizado previamente, y por lo tanto pueden apreciarse cambios de mayor magnitud. Con respecto al orden de adición de los compuestos orgánicos halogenados, empleados para controlar el grado de polimerización, no existe duda en que deben ser adicionados al catalizador y el solvente previo al contacto del etileno con el catalizador.

Sin embargo, deben estudiarse sus variaciones con respecto al catalizador y al cocatalizador (TEA), es decir, antes del cocatalizador y el catalizador, entre el cocatalizador y el catalizador, y después de ambos. Para lo cual se realizaron algunas corridas, utilizando 1,3 mg del catalizador INPETUS®, una relación Al/Ti:100, una relación H_2/C_2 de 0,45, y bajo las condiciones de operación mostradas en la Tabla 2. Luego se seleccionó el orden de adición mediante el cual, se obtiene el mejor balance entre las tres parámetros estudiados, la actividad

catalítica, el índice de fluidez y la densidad aparente.

IV.4.1.4. Efecto de la variación de la relación hidrógeno/etileno sobre el índice de fluidez

Los aditivos que cumplieron con los criterios antes mencionados en cuanto a actividad catalítica e índice de fluidez, fueron a los que se les realizó el estudio de la variación de la relación H_2/C_2 , siendo los valores de las variaciones de 0,45, 1,25 y 5. Es importante destacar, que con fines de mantener la misma cantidad de polímero en el reactor, se aumenta la concentración del catalizador suministrada al reactor, los valores son mostrados en la Tabla 3, pero la relación Al/Ti se mantiene en 100, así como las condiciones de operación que se muestran en la Tabla 2.

Tabla 3. Valores de masa de catalizador ajustados a la relación H_2/C_2

Relación H_2/C_2	Masa de Catalizador (mg)
0,45	1,3
1,25	2
5	5

IV.4.1.5. Efecto de la variación de la relación hidrógeno/etileno sobre la actividad de los catalizadores

Una vez estudiado el efecto de la adición de hidrógeno al sistema de polimerización, se debe estudiar su efecto sobre la actividad catalítica porque el hidrógeno inhibe el proceso de polimerización. Por lo tanto los sistemas catalizador/cocatalizador/Aditivo halogenado, se trataron en forma análoga al estudio anterior, solamente se variaron las concentraciones de catalizador y la relación H_2/C_2 , y el resto se mantuvieron constantes.

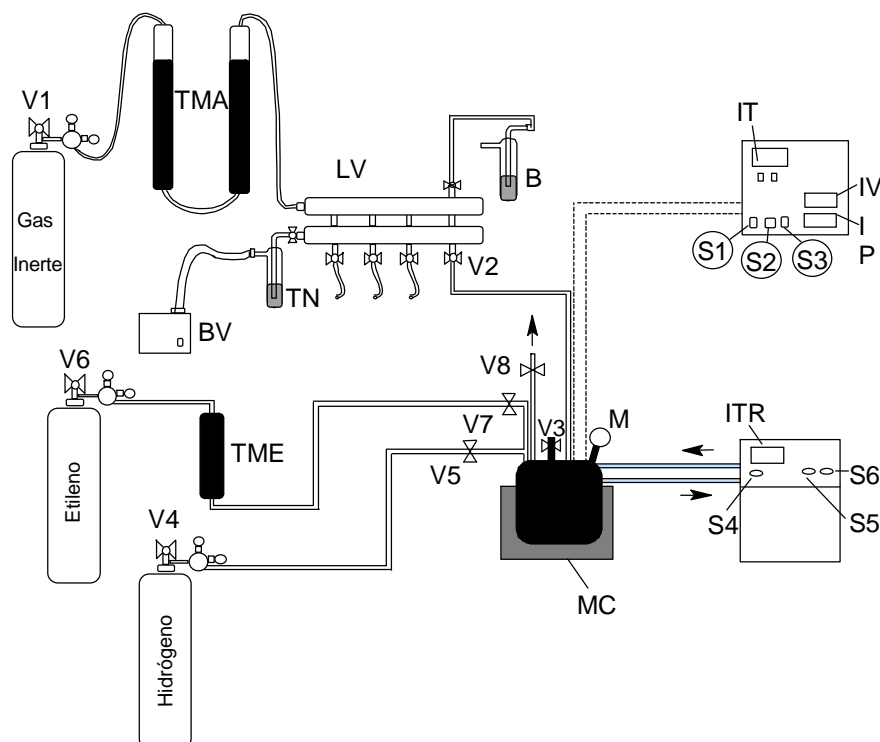
IV.4.2. Procedimientos experimentales

A continuación, se explican en forma detallada los procedimientos utilizados en el laboratorio, para la realización de la corrida de polimerización, los cuales involucran todos los procedimientos que se deben realizar durante antes y después de la corrida de polimerización.

Entre los procedimientos previos se tiene la manipulación del sistema catalítico y el acondicionamiento del solvente utilizado para la polimerización (hexano), y como procedimiento posterior a la reacción el filtrado del polímero obtenido.

IV.4.2.1. Procedimiento para la realización de la corrida de polimerización.

De acuerdo a la Figura 10, a continuación se explican los pasos a seguir para realizar las corridas de polimerización:



Leyenda:

- | | |
|--|--|
| S1: Interruptor de encendido consola | ITR: Indicador de temperatura del baño |
| S2: Interruptor de manta de calentamiento | M: Manómetro |
| S3: Interruptor de agitación | MC: manta de calentamiento |
| S4: Interruptor set point de temperatura | TME: Tamiz molecular etileno |
| S5: Interruptor encendido refrigeración | TMA: Tamiz molecular del argón |
| S6: Interruptor encendido recirculación | BV: Bomba de vacío |
| IT: Indicador de temperatura | B: Burbujeador con mercurio |
| IV: Indicador de la velocidad de agitación | TN: Trampa de nitrógeno |
| IP: Indicador de presión interna del reactor | V: válvula |
| LV: Línea de vacío | |

Figura 10. Esquema del equipo de Polimerización

Las reacciones de polimerización se llevaron a cabo en un reactor PARR de 300 ml, al cual se adiciona 150 ml de hexano previamente acondicionado, por medio de destilación con sodio metálico antes de ser utilizado, luego se alimentan al reactor con la ayuda de una jeringa previamente purgada, la solución de TEA al 10 %, la suspensión (*slurry*) del catalizador, y el aditivo halogenado. Todo los reactivos se introducen bajo atmósfera de argón a una temperatura inferior a 60 °C, para evitar que vaporice el solvente, luego se enciende la manta de calentamiento hasta alcanzar un set point de 80 °C. Al momento de alcanzar la temperatura de reacción, se adiciona al reactor el hidrógeno, como regulador del peso molecular e inmediatamente se adiciona el monómero (etileno) a una temperatura de 75 °C, hasta que se alcanza una presión de 116 psig, en este momento se enciende la agitación del reactor la cual se mantiene por 2 hora. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se detiene el ingreso de etileno al reactor, se retira la manta de calentamiento y se apaga, hasta que la temperatura baje a 50 °C, para purgar el exceso de etileno, y se desmonta el reactor para proceder a retirar el polietileno obtenido, y se limpia cuidadosamente para dejarlo listo para una próxima reacción.

Cabe destacar, que en el proceso de polimerización el orden de adición de los diferentes reactivos utilizados debe ser respetado, ya que alterar el orden de dichos reactivos puede ocasionar efectos desfavorables en el proceso de polimerización.

Debido a lo antes expuesto, en primer lugar se debe agregar el solvente al reactor, ya que este es el medio dispersante de la reacción. Seguidamente se agrega el trietil aluminio (TEA), el cual funciona como cocatalizador de la reacción. Dicho cocatalizador es agregado antes del catalizador, para que reaccione con las trazas de humedad presentes en el solvente o en el reactor, y de esta manera desaparezcan. Mediante este procedimiento se garantiza, que al agregar el catalizador este no se desactive por la presencia de la humedad. El volumen de TEA necesario va a venir dado por la relación Al/Ti y por la concentración de Ti que se debe mantener en el reactor. Se trabajará con una solución al 10% de TEA en hexano debido a la naturaleza pirofórica del mismo, con el fin de realizar la polimerización lo más segura posible.

Posteriormente, se introduce el hidrógeno, dado que la cantidad de este gas se mide mediante la presión interna del reactor, y solamente de esta forma se podrá mantener una relación hidrógeno/etileno deseada en una corrida de polimerización. Finalmente se adiciona el monómero (etileno), y en ese momento es cuando empieza el proceso de polimerización de

forma inmediata. Una forma de verificar si la reacción en proceso se está realizando adecuadamente es cerrando la válvula de alimentación de etileno, y observando la disminución de presión en el reactor de forma rápida, de forma contraria, algo está fallando en la reacción, otra sería mediante la variación de la temperatura, ya que la reacción es exotérmica.

IV.4.2.2. Procedimiento para la manipulación del sistema catalítico

El sistema catalítico, empleado para la realización de las corridas de polimerización, consta de tres partes fundamentales; el cocatalizador, el catalizador INPETUS®, y el aditivo halogenado. Como cocatalizador se utiliza una solución de (TEA) al 10%, la cual fue preparada en la caja seca (Figura 11), agregando 5 ml de TEA y 45 ml de solvente seco (hexano destilado) a un frasco shlenk. En lo que se refiere al catalizador, se debe preparar una suspensión (*slurry*) para ser utilizada en la reacción de polimerización, para lo cual se pesa la cantidad de catalizador deseada, dentro de la caja seca, luego se coloca dentro de una botella de muestra, la cual debe ser tapada con un septum y un sello metálico antes de retirarla de la caja seca. El solvente necesario para formar la suspensión se adiciona al momento de la reacción, en una cantidad tal que pueda ser posible tomar con facilidad una alícuota de la suspensión. Por último, para la adición de los compuestos orgánicos halogenados, utilizados como aditivos externos, fue necesario realizar la dilución de 0,5 ml del aditivo en 500 ml de solvente (hexano seco), debido a los reducidos volúmenes manejados para cada reacción de polimerización, para luego tomar la alícuota correspondiente a cada aditivo, en función de la relación aditivo/Ti empleada en la corrida de polimerización.

Precauciones:

A continuación se mencionan una serie de precauciones, que deben ser tomadas al momento de manipular el sistema catalítico:

- La botella para muestras debe encontrarse seca, para asegurarse de ello, se debe primero lavar con agua y jabón, luego con etanol y seguidamente se coloca en una estufa a 120 °C por 2 horas. Dicha botella debe de introducirse caliente a la ante-cámara de la caja seca.
- El solvente debe ser tomado directamente del destilador (Figura 12), con el fin

de garantizar la pureza de la alícuota en cuanto a humedad se refiere.

- El frasco shlenk para preparar la solución de TEA debe hallarse seco, para asegurarse de ello primero se lava con agua y jabón y luego con etanol, y seguidamente se coloca en una estufa a 120 °C por 2 horas. Dicho frasco debe de introducirse caliente a la ante-cámara de la caja seca.
- Se debe manipular con mucho cuidado, la solución de TEA debido a la naturaleza pirofórica de este compuesto.

IV.4.2.3. Procedimiento para la utilización de la caja seca.

La caja seca (Figura 11) es un dispositivo que se utiliza para la manipulación de compuestos sensibles al aire, ya que permite trabajar con estos sin el riesgo de que se deterioren. El procedimiento seguido se indica a continuación:

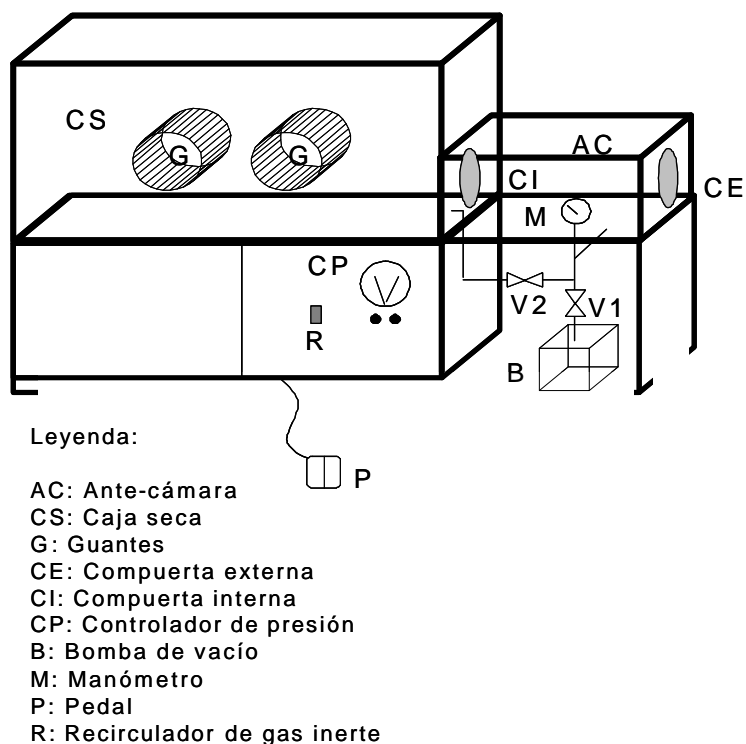


Figura 11. Esquema de una caja seca.

1. Se abre la compuerta externa (CE) y se colocan los materiales y reactivos

necesarios dentro de la ante-cámara (AC).

2. Se abre la válvula (V1), para hacer vacío dentro de la antecámara (AC), y de esta manera retirar la humedad y el oxígeno del aire.
3. Después de transcurridos 30 min, se cierra la válvula (V1), y seguidamente se abre la válvula (V2), para permitir el paso de gas inerte de la caja seca (CS) a la ante-cámara (AC). Tener la precaución de compensar la presión dentro de la (CS), con la ayuda del pedal (P) o activar el control automático.
4. Verificar que las presiones en ambas cámaras se hayan igualado, observando el manómetro (M) en 0, luego se cierra la válvula (V2), y se puede abrir la compuerta interna (CI), para introducir los materiales para trabajar. Una vez que los materiales se encuentran en la caja seca se cierra la compuerta interna (CI).
5. Al terminar el trabajo, se abre la compuerta interna (CI), se colocan los materiales que se deseen sacar en la ante-cámara y se vuelve a cerrar la compuerta interna (CI).
6. Verificar que la válvula (V2) se encuentra cerrada, para abrir la compuerta externa (CE), y finalmente salir de la caja seca.

IV.4.2.4. Procedimiento para el montaje de los destiladores de hexano

El hexano que será utilizado como solvente en la polimerización, debe hallarse con la mínima humedad posible. El procedimiento seguido para su acondicionamiento es el siguiente (Ver Figura 12):

1. Se procede a cargar un balón de destilación, de 4 litros de capacidad, con hexano presecado con pastillas de hidróxido de potasio (KOH). Esto debe realizarse bajo atmósfera inerte.
2. Con extrema precaución, se procede a cortar pequeños trozos de sodio (aprox. 1 g por litro de solvente). Se recomienda tener un beaker con hexano cerca, para colocar los trozos de sodio a medida que se corten.
3. Con flujo de gas inerte en contracorriente, se introducen los trozos de sodio

previamente cortados dentro del balón.

4. Se agrega benzofenona, (aprox 2 g por litro de solvente) al balón, siempre con flujo de gas inerte, este reactivo funciona como indicador del nivel de humedad del solvente.
5. Se conecta el balón de destilación con la columna de destilación, luego se enciende la manta de calentamiento y se permite el flujo de agua en los condensadores.

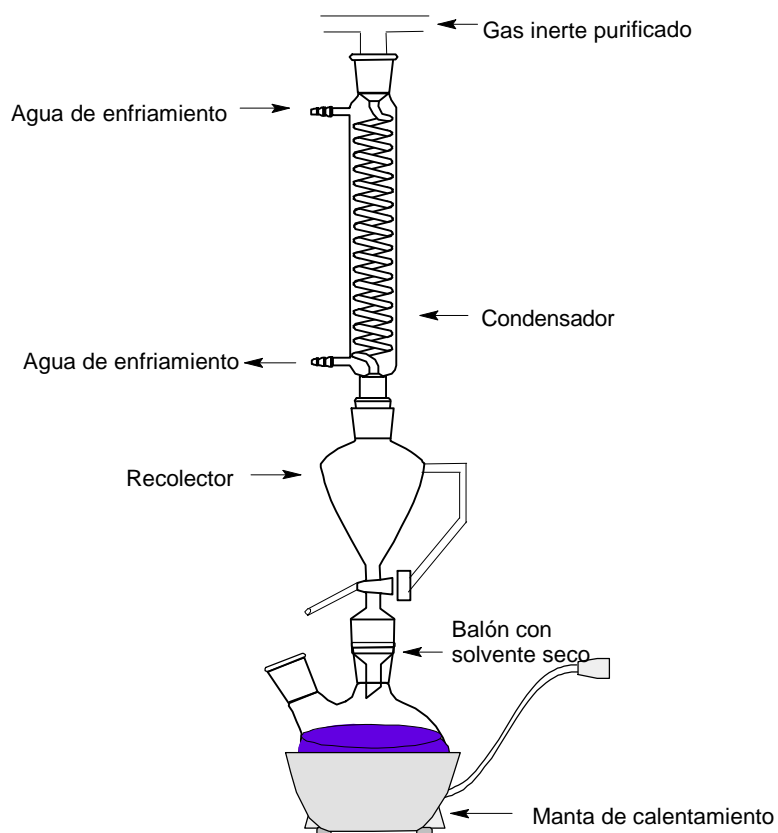


Figura 12. Esquema del equipo de destilación.

Precauciones:

Algunas de las precauciones que deben ser tomadas son las siguientes:

- Se debe verificar, que el burbujeo dentro del balón no sea excesivo, para evitar el arrastre de la humedad al recolector.
- Nunca dejar secar por completo el balón de destilación, ya que esto puede ocasionar explosiones.

- Tomar el solvente del destilador, con flujo de gas inerte, de la misma manera que cuando se retorna el hexano del recolector al balón.
- Verificar el nivel de líquido en el balón, para detectar fugas en el sistema.

IV.4.2.5. Procedimiento para el filtrado del polímero obtenido

Una vez realizada la polimerización se debe filtrar y secar el polímero obtenido, para ello se siguen los siguientes pasos:

1. Colocar un papel de filtro en el embudo buchner, y empaquetar bien con papel de filtro.
2. Traspasar el polímero suspendido en el solvente al embudo buchner y aplicar vacío (Ver Figura 13).
3. Dejar filtrando por 15 min. aproximadamente.
4. Retirar el polímero filtrado a un envase de vidrio y colocarlo en una estufa con una temperatura de 60°C, dejarlo secar por 3 horas.

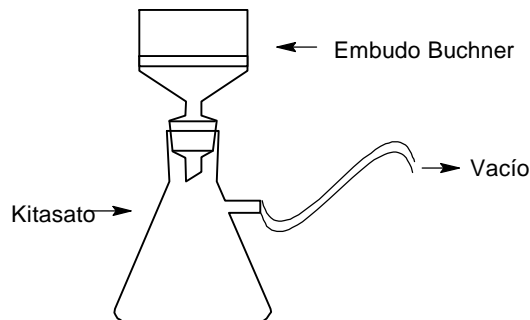


Figura 13. Montaje para realizar la filtración del polímero

IV.5. CARACTERIZACIÓN DE LOS POLÍMEROS OBTENIDOS

Las propiedades del polietileno pueden ser controladas y modificadas a conveniencia, cambiando la densidad, peso molecular promedio y la distribución de peso molecular, por medio de la manipulación de las variables del proceso o por la adición de ciertos aditivos, que es lo que se desea comprobar en esta investigación. Mediante la caracterización de los

diferentes polímeros obtenidos, se pretende comprobar en que medida pueden ser modificadas las propiedades del polímero, para de esta forma satisfacer los requerimientos de la industria para los polietilenos de alta densidad.

IV.5.1. Índice de Fluidez como indicativo del peso molecular en peso

La medición del índice de fluidez (IF) se rige por el estándar ASTM D1238 o su equivalente, la prueba ISO 1133. Esta es una prueba relativamente simple que mide la cantidad de resina fundida que fluye a través del equipo, que en el argot de la industria recibe el nombre de plastómetro (Figura 14). Esta medición se hace en términos de volumen y se hace en una unidad de tiempo de 10 minutos, con una carga y temperatura determinadas. Para el polietileno la prueba es corrida de acuerdo a las siguientes condiciones: Temperatura: 190°C, Masa: 2,160 Kg., la cual produce un presión aprox. de 0,30 MPa. Sin embargo existen otras 12 condiciones de prueba especificadas con T en un rango 125 a 275°C y presiones entre 0,045MPa y 3,0 MPa. En términos generales puede afirmarse que la cantidad de resina que pasa por el plastómetro en las condiciones fijadas, es inversamente proporcional al peso molecular del polímero [Escobar, 2003].



Figura 14. Advance Melt Flow System, marca Ray Ran, modelo 5MPCA

El Advance melt flow system, marca Ray-Ran, modelo 5 MPCA (Figura 14), es operado totalmente en el modo automático con la ayuda de un microprocesador controlador. Este equipo permite realizar pruebas simples o con varios materiales hasta en un número de 20, determina la densidad a la temperatura de la prueba, mide la viscosidad, el esfuerzo cortante, realiza los

análisis estadísticos como promedios y desviaciones estándar. Es operado por un motor que carga las pesas y purga el equipo. Los resultados se pueden imprimir vía una impresora integrada, cuenta con una salida RS232 que permite conexión a un computador externo.

A continuación se presenta el procedimiento a seguir:

1. Se pesan aproximadamente 10 gramos de la muestra de polietileno.
2. Se le agrega a la muestra el 0,2% de su peso en irganox y el 0,15% de su peso de estearato de calcio.
3. Se enciende el equipo y se espera hasta que éste alcance una temperatura de 190°C.
4. Una vez alcanzada dicha temperatura, se introduce en el barril la boquilla, luego la cantidad de polímero antes pesada, y se compacta bien, para evitar burbujas de aire en el polímero que pueden afectar la confiabilidad de la medición.
5. Se introducen al equipo los datos de la muestra. El software del equipo pide los siguientes datos:
 - Identificación del operador
 - Identificación del material
 - Número del batch
 - Temperatura de la prueba (T:190°C).
 - Peso al que será sometida la muestra (M: 2,160Kg).
 - Tiempo de precalentamiento (t:360s).
 - Prueba que se va realizar (IF Test).
 - Densidad del material fundido (? : 0,7916 g/al).
 - Seleccionar el tipo de prueba (Multi-slice).
 - Seleccionar tipo de prueba slice (20 slices en 5mm).
6. Una vez que el equipo comienza a contar el tiempo de precalentamiento, se introduce a la cámara el pistón y sobre este se coloca la carga a la cual será sometida la muestra.

7. El resto de la prueba la realiza el equipo de forma automática, sin embargo se debe estar atento a la presencia de burbujas en el polímero, debido a una compactación inadecuada. En dicho caso la prueba debe ser repetida.
8. Cuando la prueba se ha terminado, se le pide al equipo que imprima el reporte y se procede entonces a extraer el polímero que pueda quedar en el equipo. Aún caliente, se limpia el pistón, la boquilla y el barril, con la ayuda de un poco de estopa y un paño limpio.

IV.5.2. Densidad Aparente

Esta medición se realiza según la norma PLASTILAGO MPTG-POL-202. Ahora bien, en este caso no se podía aplicar el procedimiento de la norma, debido a que la cantidad de polímero que se obtiene en cada corrida es insuficiente.

La medición se realizará según un procedimiento cuyos resultados fueron correlacionados con los resultados de densidad aparente obtenidos mediante el método PLASTILAGO [Aguirre, 2002].

El procedimiento se describe a continuación:

1. Se toma un cilindro graduado de 25 mL de capacidad y se tara una balanza.
2. Con la ayuda de un embudo, se agrega una muestra del polímero a analizar al cilindro graduado
3. Se determina el volumen que ocupa esta muestra dentro del cilindro graduado.
4. Con la ayuda de la balanza, se determina la masa de la muestra.
5. Se determina el valor de la densidad aparente dividiendo la masa de la muestra entre el volumen que ocupa la misma.

Para garantizar la confiabilidad de la medición este procedimiento se lleva a cabo por duplicado y se toma como valor de la densidad aparente el promedio de todas las mediciones.

IV.5.3. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Se emplea calorimetría diferencial de barrido (DSC) (Figura 15) para obtener las temperaturas de fusión, cristalización y el porcentaje de cristalinidad del polímero, a continuación se presenta la metodología utilizada para realizar los ensayos:



Figura 15. Equipo utilizado para realizar los ensayos de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

1. Para verificar la confiabilidad de las mediciones posteriores, se realizó la calibración del instrumento utilizando para esto un elemento conocido, en este caso Indio y una secuencia de calentamiento estándar, registrada en el manual del equipo.
2. Se pesó la masa del polímero extruido, y luego se introdujo en una cápsula de aluminio perforada, la cual es cerrada con la ayuda de un troquel.
3. Se introdujeron las cápsulas de la muestra y la referencia (vacía) en la celda del DSC, como se indica en la Figura 16, luego de lo cual se abre la alimentación de nitrógeno gaseoso al sistema para tener atmósfera inerte (para evitar la

termoxidación de la muestra durante el ensayo) y se inicia la medición.

4. Se estableció la secuencia del tratamiento térmico, la cual consta de tres períodos:
 - a) Eliminación de la historia térmica, para lo cual se calienta la muestra desde 30 °C hasta 190 °C a una rata de 10 °C/minuto, luego se mantiene isotérmico a 190 °C durante 3 minutos y tener así un mismo punto de partida para la determinación de las propiedades, b) Etapa de enfriamiento, en este se enfría desde el fundido a 190°C hasta 30 °C a -10 °C/minuto, para establecer el punto de cristalización y el porcentaje de cristalinidad, c) Etapa de calentamiento se calienta nuevamente desde 30°C hasta 190 °C a la misma velocidad para obtener la temperatura de fusión del polietileno.
5. Los valores de la temperatura de cristalización y el porcentaje de cristalinidad se obtienen de la curva de enfriamiento, mientras que la temperatura de fusión se obtiene de la generada durante el calentamiento.



Figura 16. Detalle de la celda del DSC

V. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos en el estudio realizado: del efecto de los diferentes compuestos orgánicos halogenados utilizados como aditivos externos al sistema catalítico sobre el PEAD obtenido, del efecto del hidrógeno sobre los diferentes catalizadores con aditivos halogenados, del análisis de las propiedades dependientes de la estructura del polímero, así como del análisis de las propiedades térmicas de los polímeros, evaluación y selección de los aditivos más rentables que aportan mejoras a las propiedades de PEAD y del estudio de la variación por medio de la carta de control.

V.1. ESTUDIO DEL EFECTO DE DIFERENTES ADITIVOS HALOGENADOS SOBRE EL CATALIZADOR INPETUS?

Es bien conocido, que en la polimerización de olefinas mediante el empleo de catalizadores Ziegler-Natta (componentes de metales de transición por un lado, y metales, hidruros metálicos, o compuestos organometálicos de los grupos I al III de la tabla periódica de los elementos por otro lado), se regula el peso molecular de las poliolefinas obtenidas, llevando a cabo la polimerización en presencia de hidrógeno. Cuando se habla de regulación en este contexto siempre significa una disminución en el peso molecular. En la práctica, la regulación con hidrógeno involucra ciertas dificultades, ya que esta requiere de un consumo considerable del mismo, con el fin de mantener el nivel de hidrógeno dentro de los límites necesarios, particularmente en el proceso de polimerización continuo con retorno de la mezcla de la olefina e hidrógeno que no reaccionaron [Chemische, 1967].

Especialmente para el polietileno (PE), el control del peso molecular (PM) y la distribución del peso molecular (DPM) son de fundamental importancia en la realización del producto final. De este modo, mezclas de PE con diferentes PM y DPM ayudan a mejorar tanto las propiedades mecánicas como la procesabilidad del producto final.

Por esta razón, surge la necesidad de investigar sobre otras alternativas, para regular el peso molecular del polietileno obtenido mediante el proceso de polimerización en suspensión, utilizando catalizadores tipo Ziegler-Natta, en particular el INPETUS? (catalizador de última generación para la polimerización de α -olefinas, específicamente para la producción de

polietileno de alta densidad)[Díaz, 2001] conjuntamente con ciertos compuestos orgánicos halogenados que en adelante se mencionaran como aditivos halogenados.

El alcance de esta investigación en lo que respecta a estudiar el efecto de diferentes aditivos halogenados sobre el catalizador INPETUS®, se enfocará en: el estudio de la variación de la concentración del aditivo R_2Cl , el estudio preliminar del efecto de diferentes aditivos halogenados sobre el catalizador INPETUS®, el estudio de la variación del orden de adición del aditivo R_3Cl_3 , y por último se realizará una selección de los aditivos más rentables que aportan mejoras a las propiedades del PEAD. Es importante destacar, que por razones de confidencialidad, no es posible identificar los aditivos halogenados, sin embargo los clasificaremos según el halógeno presente en el mismo, así como según su estructura en alifáticos (R) y aromáticos (Ar).

V.1.1. Estudio de la variación de la concentración del aditivo R_2Cl sobre el catalizador INPETUS?

Existen antecedentes a este estudio [Chemische, 1967], en los cuales se utilizó el aditivo R_2Cl obteniéndose buenos resultados, empleando relaciones molares entre 0,05 a 5 veces con referencia a la cantidad del compuesto del metal transición empleado [Vandenberg y cols, 1967]. Sin embargo, no se tenía una idea clara de la cantidad de aditivo halogenado necesaria para lograr beneficios significativos, en cuanto a actividad catalítica y capacidad de regulación del peso molecular sobre el catalizador INPETUS?. Con el fin de aclarar esta interrogante, se realizaron algunas pruebas catalíticas variando la relación molar del aditivo R_2Cl con referencia al contenido de titanio presente en INPETUS®, siendo 2:2, 3:2 y 10:2 las relaciones molares seleccionadas, para evaluar su efecto en la actividad catalítica y el índice de fluidez como indicativo del peso molecular, dicha selección fue realizada en base a que son relaciones molares más cercanas al límite superior, del rango entre 0,05 y 5 estudiado en estudios anteriores.

En la Figura 17, se observa el efecto de la variación de la cantidad de aditivo tanto en la actividad catalítica, como en el índice de fluidez, en comparación con una polimerización control llevada a cabo bajo iguales condiciones pero en ausencia del aditivo. Los resultados obtenidos fueron muy satisfactorios, ya que el menor incremento de la actividad fue de 38 %

para la mayor relación molar de 10:2, mientras que en el índice de fluidez el comportamiento fue inverso, el menor incremento fue de 58% para la menor relación molar de 2:2.

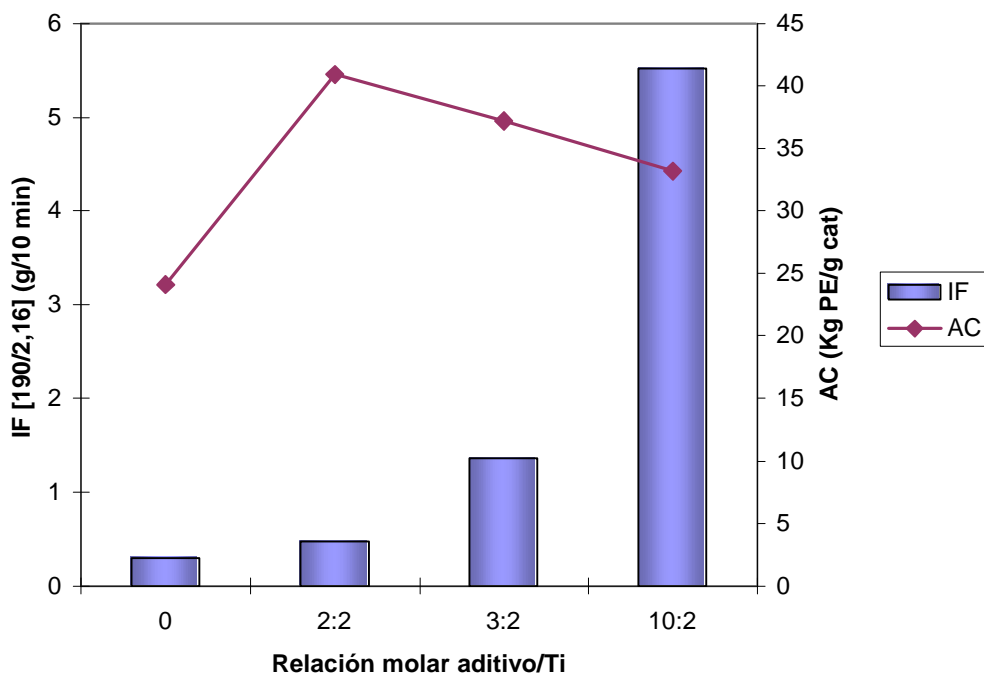


Figura 17. Variación de la concentración del aditivo halogenado R_2Cl

En general, se podría decir que existe cierta proporcionalidad entre la cantidad de aditivo y la disminución del peso molecular. Se puede inferir que cuanto mayor sea la cantidad de aditivo utilizada más acentuada será la disminución del peso molecular (aumento del índice de fluidez). Mientras que con respecto con respecto a la actividad catalítica se observó un mayor incremento del valor a menor cantidad de aditivo, por lo cual se podría decir que, para el caso de este aditivo en particular, que la relación entre la actividad y la cantidad de aditivo es inversa.

En función de equilibrar ambos factores, la actividad catalítica y el índice de fluidez, se decidió realizar el estudio de los otros compuestos orgánicos halogenados, utilizando una relación molar aditivo/Ti de 3:2. Esto se debe a que un nuevo catalizador de interés a nivel industrial, debe cumplir ambos requisitos, tomando en cuenta que una alta actividad, es requisito indispensable y predominante con respecto a cualquier otro factor.

V.1.2. Estudio preliminar del efecto de diferentes aditivos halogenados sobre el catalizador INPETUS?

A continuación se realizaron una serie de corridas de polimerización de etileno, utilizando como aditivos externos ciertos compuestos orgánicos halogenados en una relación molar aditivo/Ti de 3:2, con el propósito de estudiar el comportamiento de la actividad catalítica y el índice de fluidez, en comparación a una polimerización control llevada a cabo bajo las mismas condiciones, pero en ausencia de los aditivos con el catalizador INPETUS®.

Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 18, los cuales muestran claramente que de los veintidós aditivos utilizados catorce de ellos presentan mejoras en la actividad catalítica.

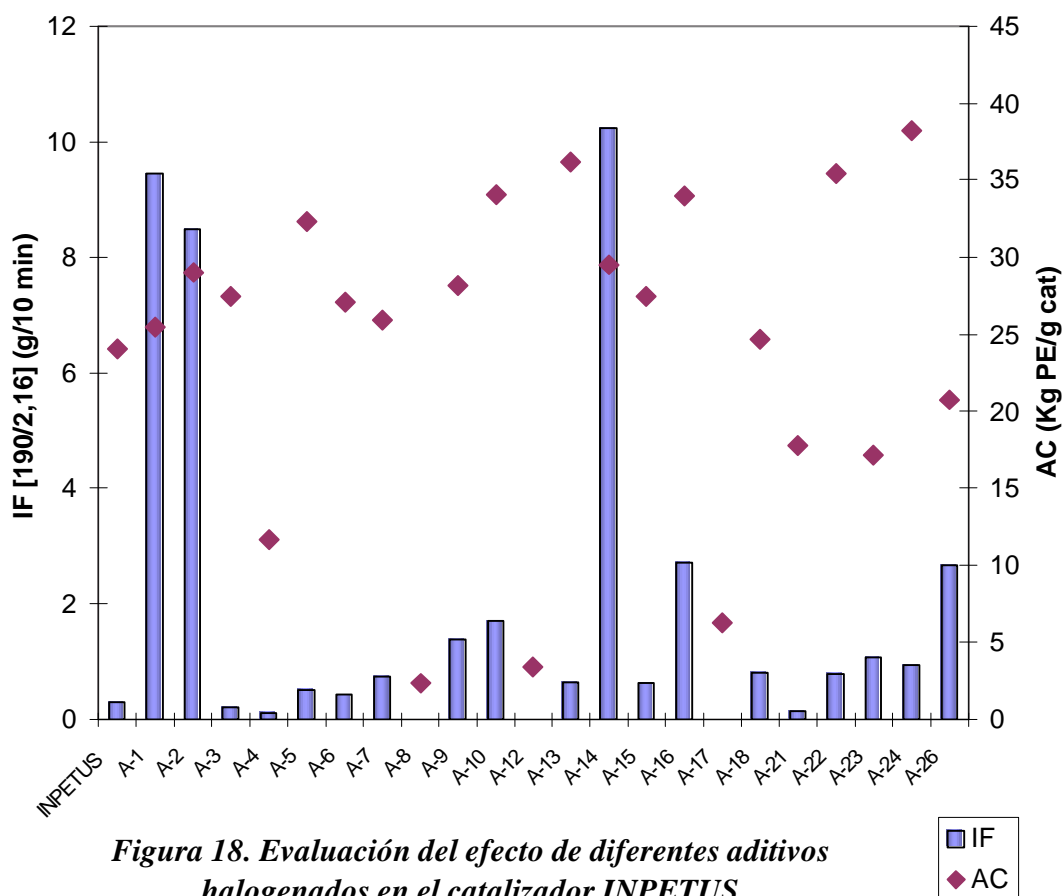


Figura 18. Evaluación del efecto de diferentes aditivos halogenados en el catalizador INPETUS

No obstante, para los fines de esta investigación los aditivos que revisten mayor interés son aquellos que presentan una disminución considerable del peso molecular, indicado por un notable incremento del índice de fluidez y condicionado a un incremento en la actividad catalítica superior al 20 % en comparación al catalizador control, ya que incrementos inferiores no serían suficientemente significativos para los efectos de este estudio.

Con el propósito de profundizar un poco en la naturaleza química de los compuestos orgánicos halogenados estudiados, estos fueron clasificados según el tipo de halógeno presente en el aditivo, dividiéndose en clorados y bromados, ya que son los mayormente utilizados. Con respecto a los primeros, los aditivos clorados presentados en la Figura 19, se observó que alcanzan mayores actividades catalíticas en relación a los aditivos bromados (Figura 20).

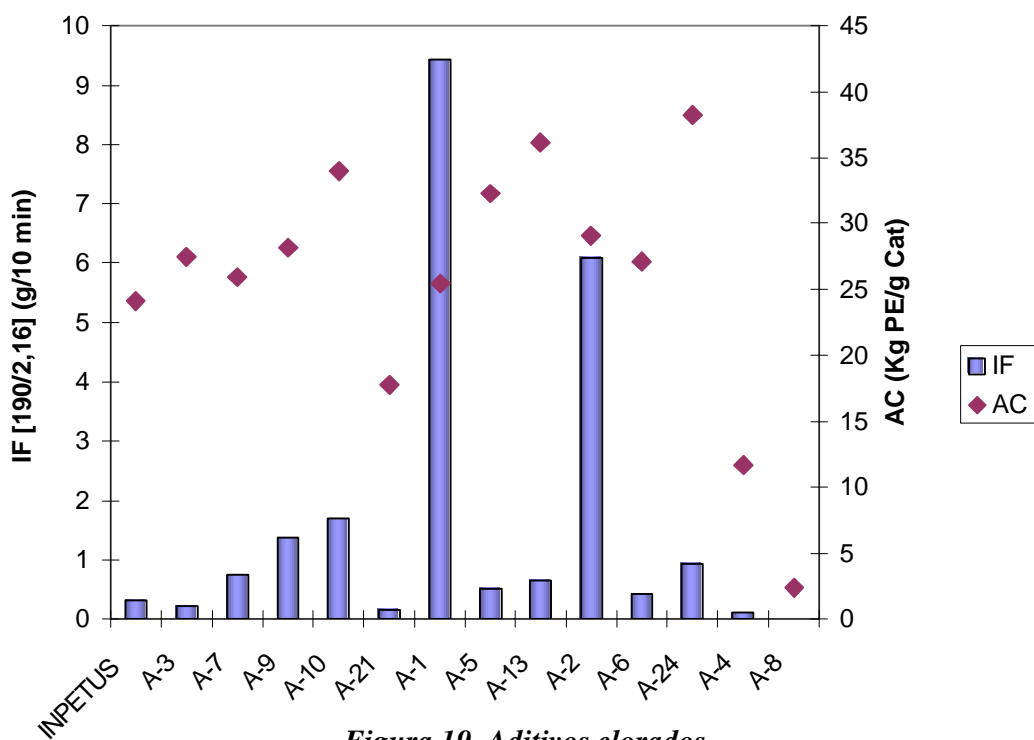


Figura 19. Aditivos clorados

Cabe resaltar que en la Figura 19, se muestran los aditivos clorados en orden creciente con respecto a los átomos de cloro presentes en los mismos, siendo: del A-3 al A-21 aditivos monoclорados, del A-1 al A-13 diclorados, del A-2 al A-24 triclorados, y el resto tetraclorados. Observándose que cuando el aditivo posee uno, dos y hasta tres átomos de cloro en su

estructura, pueden ser utilizados para controlar el peso molecular del polietileno, ya que presentan actividades catalíticas superiores al catalizador control, así como sus índices de fluidez, con excepción del A-3 y el A-21, ambos compuestos aromáticos monoclorados Pero, aquellos compuestos con 4 átomos de cloro disminuyeron drásticamente tanto la actividad catalítica como el índice de fluidez, por lo cual son descartables. También es importante destacar, que tanto el A-1 como el A-2, que poseen el mismo grupo alifático presentan destacados incrementos, en cuanto al índice de fluidez (Ver Figura 19), siendo 30 y 20 veces mayores al catalizador control.

Cuando el halógeno presente en el aditivo es el bromo, se observaron en algunos casos mejoras considerables en cuanto a actividad catalítica e índice de fluidez, como se evidencia en la Figura 20, en particular si el aditivo es alifático y contiene dos átomos de bromo, como el A-14 y A-16, destacando el primero, ya que presentó el mayor incremento en el índice de fluidez de los aditivos estudiados. Es importante aclarar, que cuando se obtuvieron actividades muy por debajo del catalizador control (INPETUS®) como el A-12 y A-17, los valores correspondientes del índice de fluidez no son cero, sino que no fueron determinados, ya que mediante el empleo de dichos catalizadores no se obtuvo suficiente cantidad de polímero como para realizar los ensayos.

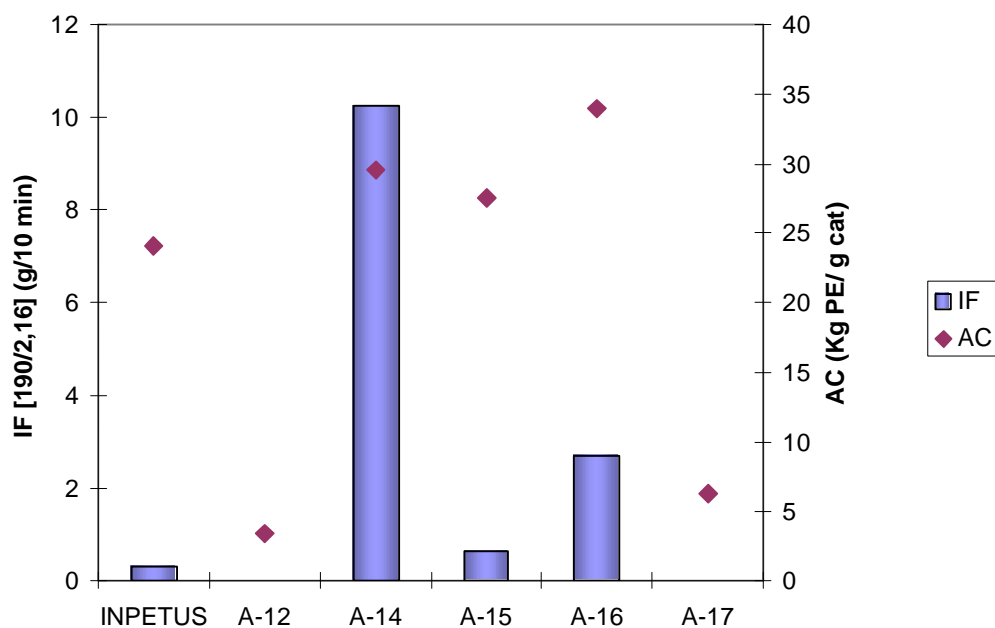


Figura 20. Aditivos bromados

Asimismo, los compuestos orgánicos halogenados fueron clasificados por su estructura en alifáticos y aromáticos, estos resultados se muestran en las Figuras 21 y 22 respectivamente, donde se aprecia que los aditivos alifáticos presentaron mayores actividades catalíticas e índices de fluidez en comparación a los aromáticos, ya que seis de los diez catalizadores con aditivos alifáticos cumplieron con el requisito de superar en un 20 % la actividad del catalizador control, y los valores de índices de fluidez superaron en más de un 100 % al control. A excepción del A-4 un aditivo tetraclorado, y el A-23 un aditivo tetrafluorado que disminuyeron drásticamente la actividad catalítica del catalizador.

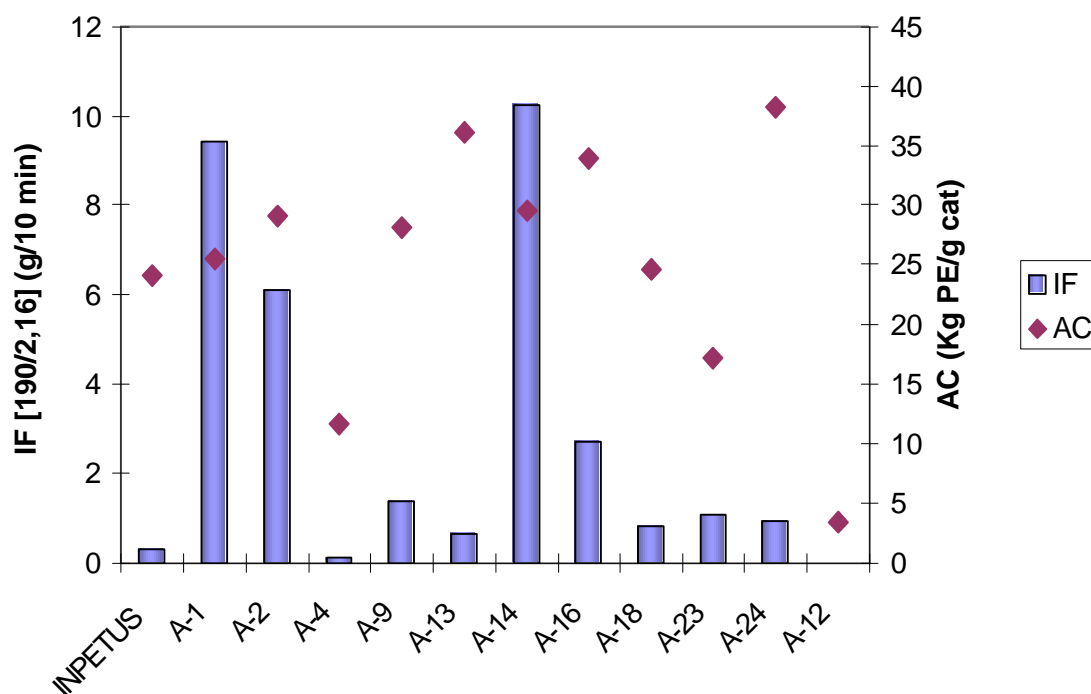


Figura 21. Aditivos alifáticos halogenados

Con respecto a los aditivos aromáticos, solamente destacaron tres de los diez aditivos aromáticos, los aditivos A-5, A-10 y A-22 que superaron por lo menos en 30 % la actividad catalítica del catalizador control, y presentaron mejoras considerables en los valores de los índices de fluidez obtenidos superiores al 70 %, mientras que el resto de los aditivos no se observan mejoras apreciables en cuanto a la actividad catalítica, ni en el índice de fluidez, lo

que se distingue con claridad en la Figura 22.

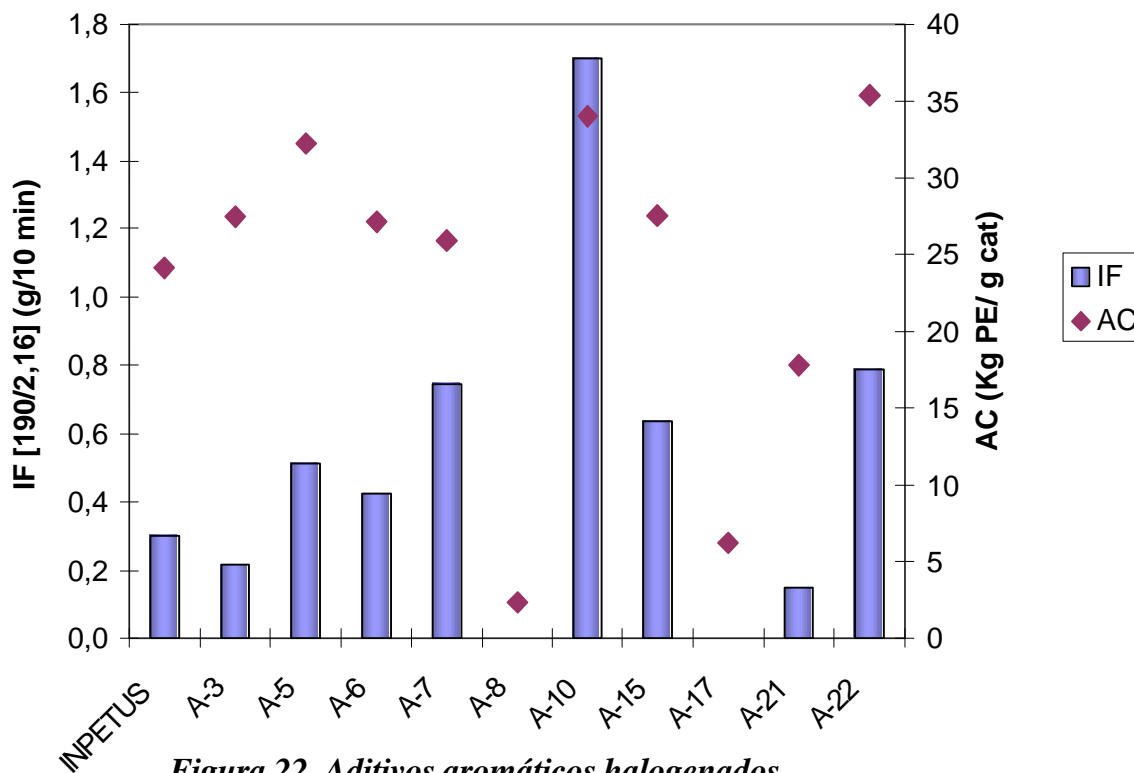


Figura 22. Aditivos aromáticos halogenados

En relación a la densidad aparente de los polietilenos obtenidos, los valores se muestran en la Tabla 4, mediante los cuales se evidencia que los aditivos alifáticos y clorados como el A-1, A-9, A-13 y el A-24, permiten obtener polietilenos con altos valores de densidad aparente iguales a 25 g/ml, y esto es un indicativo de dichos polietilenos son bajos en finos, una característica deseable al momento de procesar el polímero a nivel industrial [Cann y cols, 1990].

Cuando se adicionan aditivos aromáticos (Tabla 5), los valores de densidad aparente varían entre 0,13 y 0,27 g/ml, resultando este último el más alto en el estudio de los diferentes aditivos halogenados, como se aprecia en la Tabla 5.

Tabla 4. Barrido de diferentes aditivos alifáticos halogenados

Catalizador	Aditivo Halogenado	Actividad (AC ? 0,01) Kg PE/ g Cat	Densidad Aparente (DAP ? 0,01) g/ml	Índice de Fluidez (IF ? 0,01) g/ 10 min
A-1	R ₁ Cl ₂	25,45	0,25	9,43
A-2	R ₁ Cl ₃	29,04	0,22	6,08
A-4	R ₁ Cl ₄	11,68	0,21	0,11
A-9	R ₂ Cl	28,15	0,25	1,38
A-12	R ₂ Br	3,38	0,15	-
A-13	R ₃ Cl ₂	36,13	0,25	0,65
A-14	R ₃ Br ₂	29,51	0,24	10,25
A-16	R ₄ Br ₂	33,98	0,23	2,71
A-18	R ₁ I	24,64	0,19	0,81
A-23	R ₄ F ₅ I	17,15	0,18	1,07
A-24	R ₃ Cl ₃	38,25	0,25	0,94

Condiciones de polimerización: Presión de etileno: 116 psi; Temperatura: 80 ° C; Tiempo de reacción: 2 h; rpm: 400; Relación H₂/C₂: 0,45; Al/Ti: 100.

Tabla 5. Barrido de los diferente aditivos aromáticos halogenados

Catalizador	Aditivo Halogenado	Actividad (AC? 0,01) Kg PE/ g Cat	Densidad Aparente (DAP ? 0,01) g/mL	Índice de Fluidez (IF ? 0,01) g/ 10 min
A-3	Ar ₁ Cl	27,46	0,17	0,22
A-5	Ar ₁ Cl ₂	32,28	0,24	0,51
A-6	Ar ₁ Cl ₃	27,10	0,21	0,43
A-7	Ar ₂ Cl	25,90	0,17	0,75
A-8	Ar ₂ Cl ₄	2,35	0,13	-
A-10	Ar ₃ Cl	34,02	0,27	1,70
A-15	Ar ₁ Br ₂	27,48	0,20	0,64
A-17	Ar ₄ Br ₂	6,25	0,14	-
A-21	Ar ₅ Cl	17,79	0,16	0,15
A-22	Ar ₆ F ₅ OH	35,40	0,24	0,79

Condiciones de polimerización: Presión de etileno: 116 psi; Temperatura: 80 ° C; Tiempo de reacción: 2 h; rpm: 400; Relación H₂/C₂: 0,45; Al/Ti: 100.

En general, se puede concluir que el grado de reducción o control del peso molecular del polietileno depende del compuesto orgánico halogenado utilizado para modificar el sistema catalítico, y de la cantidad incluida en la polimerización. Adicionalmente, los resultados sugieren que los aditivos alifáticos que contienen 2 átomos de cloro o bromo son los más efectivos para controlar el peso molecular del polietileno obtenido bajo las condiciones estudiadas. En adelante, se trabajará solo con los catalizadores seleccionados, por su actividad catalítica superior en un 20% al catalizador control y que además presentan mejoras considerables en el incremento del índice de fluidez, estos son: A-2, A-5, A-9, A-10, A-13, A-14, A-16, A-22 y el A-24.

V.1.3. Estudio de la variación del orden de adición del aditivo R_3Cl_3 Cal sistema catalítico catalizador/cocatalizador

Los compuestos orgánicos halogenados empleados, para controlar el grado de polimerización, deben ser adicionados al catalizador así como el solvente, previo al contacto del etileno con el catalizador [Vandenberg, 1967] Sin embargo, no se conocía, a ciencia cierta, que efecto podría tener la variación del orden de adición del aditivo al sistema sobre la actividad catalítica, el índice de fluidez y la densidad aparente. Dichos resultados se muestran tabulados en la Tabla 6, primero se adicionó el aditivo después del cocatalizador y el catalizador (TEA+Cat+A), luego antes del cocatalizador y el catalizador (A+TEA+Cat) y finalmente entre el cocatalizador y el catalizador (TEA+A+Cat).

Tabla 6. Orden de adición del aditivo halogenado

Aditivo Halogenado	Orden de Adición	Actividad (AC? 0,01) KgPE/gCat	Densidad Aparente (DAP? 0,01) g/mL	Índice de Fluidez (IF? 0,01) g/ 10 min
Sin Aditivo	TEA+Cat	24,08	0,21	0,30
R_3Cl_3	TEA+Cat+A	38,25	0,25	0,94
R_3Cl_3	A+TEA+Cat	31,35	0,24	1,88
R_3Cl_3	TEA+A+Cat	39,66	0,20	1,18

Condiciones de polimerización: Presión de etileno: 116 psi; Temperatura: 80 ° C; Tiempo de reacción: 2 h; rpm: 400; Relación H2/C2: 0,45; Al/Ti: 100.

Donde: TEA: Trietil Aluminio; Cat: Catalizador Z-N; A: Aditivo halogenado.

Al evaluar el efecto de la variación del orden de adición del aditivo R_3Cl_3 que se presenta en la Figura N° 20, se observó un incremento de la actividad catalítica desde un 30 % hasta un 65% en el mejor de los casos, en comparación al catalizador control (INPETUS®). Con respecto al valor del índice de fluidez se superó ampliamente al catalizador control, debido a la destacada capacidad de regular el peso molecular de este aditivo en particular. Los incrementos estuvieron por el orden del 213 % hasta un 527 % (Figura 23), siendo está la razón por la cual se seleccionó este aditivo para visualizar con mayor facilidad cualquier tendencia al variar el orden de adición del aditivo.

Cuando se adicionó el aditivo antes del catalizador/cocatalizador, el incremento de la actividad catalítica fue solamente de 30 %, un porcentaje inferior al de los otros dos casos estudiados. Sin embargo, el índice de fluidez fue el máximo valor alcanzado con un incremento de 527 %. Este resultado confirma el hecho, de que el cocatalizador debe ser incorporado al reactor antes del catalizador y el aditivo. Lo anterior se podría deber a que el cocatalizador, específicamente el trietil aluminio por ser un compuesto organometálico, cumple con dos funciones fundamentales; la activación del catalizador, y la eliminación de cualquier impureza que pueda desactivar el catalizador [Choi y cols, 1997], ya que este se combinan con facilidad con numerosas sustancias inorgánicas como el agua, dióxido de carbono y oxígeno, que son los principales venenos de estos sistemas de polimerización.

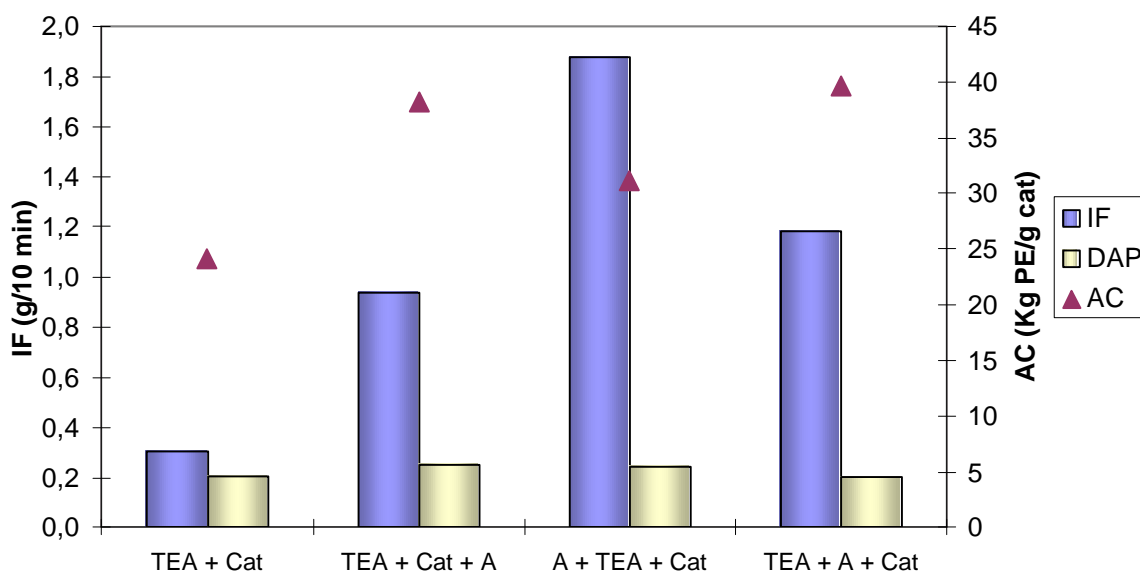


Figura 23. Variación del orden de adición del aditivo R_3Cl_3

Otro hecho interesante, es que al adicionar el aditivo luego del cocatalizador y antes del catalizador se observa un incremento considerable de la actividad catalítica en un 65 % en comparación al catalizador control. Este resultado le confiere mayor importancia a la hipótesis, de que el aditivo se coordina al átomo de aluminio del trietil aluminio, causando una mayor reducción del titanio, y por lo tanto se incrementaría la actividad del catalizador [Fregonese y cols, 2001].

En último lugar, en la Figura 23 se observa que cuando el orden es TEA+Cat+A se obtiene el mejor balance entre las tres parámetros estudiados, la actividad catalítica, el índice de fluidez y la densidad aparente.

V.2. ESTUDIO DEL EFECTO DEL HIDRÓGENO SOBRE LOS DIFERENTES CATALIZADORES CON ADITIVOS HALOGENADOS

El comportamiento de la polimerización es de tanta importancia como la morfología de la partícula. Puede ser posible cambiar el peso molecular promedio en peso por transferencia en cadena con hidrógeno bajo condiciones apropiadas del proceso, regular las ramificaciones cortas de las cadenas obtenidas por copolimerización con α -olefinas y variar la distribución del peso molecular, por ejemplo cambiando el diseño del catalizador [Böhm, 1995].

Cuando se habla de regulación del peso molecular, el hidrógeno es comúnmente utilizado como agente de transferencia en cadena para ajustar el peso molecular y de ese modo la procesabilidad del material.

El índice de fluidez IF (190/2,16) (los valores dentro del paréntesis indican la temperatura y el peso utilizado en el ensayo respectivamente), como indicativo del peso molecular, depende de la relación entre el hidrógeno y etileno (H_2/C_2) tanto en el solvente como en la fase gaseosa presente en el reactor, cuando se polimeriza en suspensión. Existe una correlación entre ambos valores:

$$\log MFI_{190/2,16} = A + \log \frac{P_{H_2}}{P_{C_2}} \quad (\text{Ec 3})$$

donde la constante A depende del catalizador, temperatura y otros parámetros, P_{H_2} y P_{C_2} son las presiones parciales de hidrógeno y el etileno respectivamente [Böhm, 1995].

A continuación se discutirán los resultados obtenidos, en cuanto al efecto de la variación hidrógeno/etileno sobre el índice de fluidez y la actividad catalítica de los PE obtenidos, también se estudiará el balance entre la actividad catalítica/índice de fluidez de los catalizadores, y por último se estudiarán los cambios en el índice de fluidez cuando la alimentación del hidrógeno se incrementa 1,5 veces. Es importante destacar que este estudio fue realizado a los catalizadores seleccionados previamente, en función de las mejoras con respecto a su actividad catalítica e índice de fluidez, también fueron descartados algunos catalizadores por los elevados costos de sus aditivos, que no proporcionan rentabilidad a nivel industrial.

V.2.1. Efecto de la variación de la relación hidrógeno/etileno sobre el índice de fluidez de los polietilenos obtenidos

En la Figura 24, se observa que los catalizadores en los cuales los aditivos utilizados tienen un solo átomo de cloro tienen una respuesta al hidrógeno similar y muy superior al catalizador INPETUS, sin embargo el catalizador A-9 presenta una respuesta al hidrógeno levemente superior al catalizador A-10.

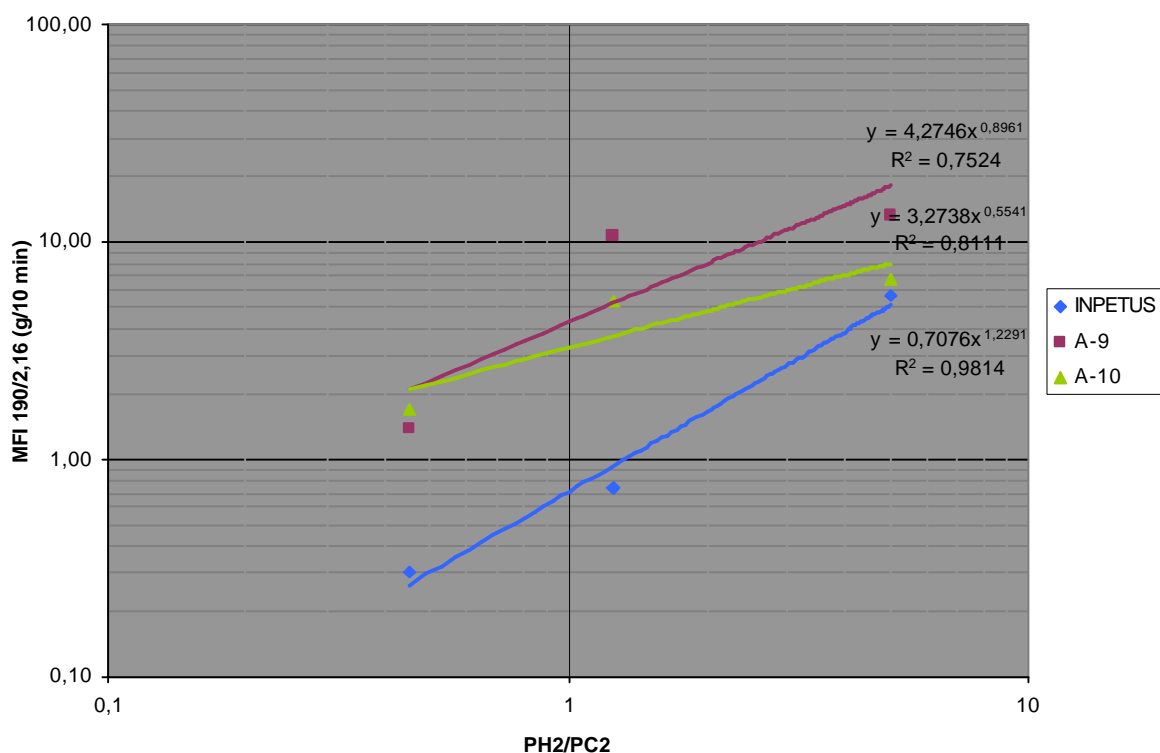


Figura N° 24. Regulación del peso molecular con hidrógeno de los catalizadores con aditivos monoclorados

Con respecto a los catalizadores, en los cuales el aditivo presente posee más de un átomo de cloro, se puede apreciar en la Figura 25 que todos presentan una respuesta al hidrógeno superior al catalizador control (INPETUS?), sin embargo destacan del grupo los catalizadores A-13 y A-24, que poseen aditivos alifáticos.

Un punto importante a destacar, es que los catalizadores A-5 y A-13 en los cuales los aditivos empleados tienen dos átomos de cloro, así como el catalizador control, presentan un amplio rango de valores de índice de fluidez o peso molecular por la adición de hidrógeno al sistema, mientras que en el catalizador A-24 se observa un rango menor.

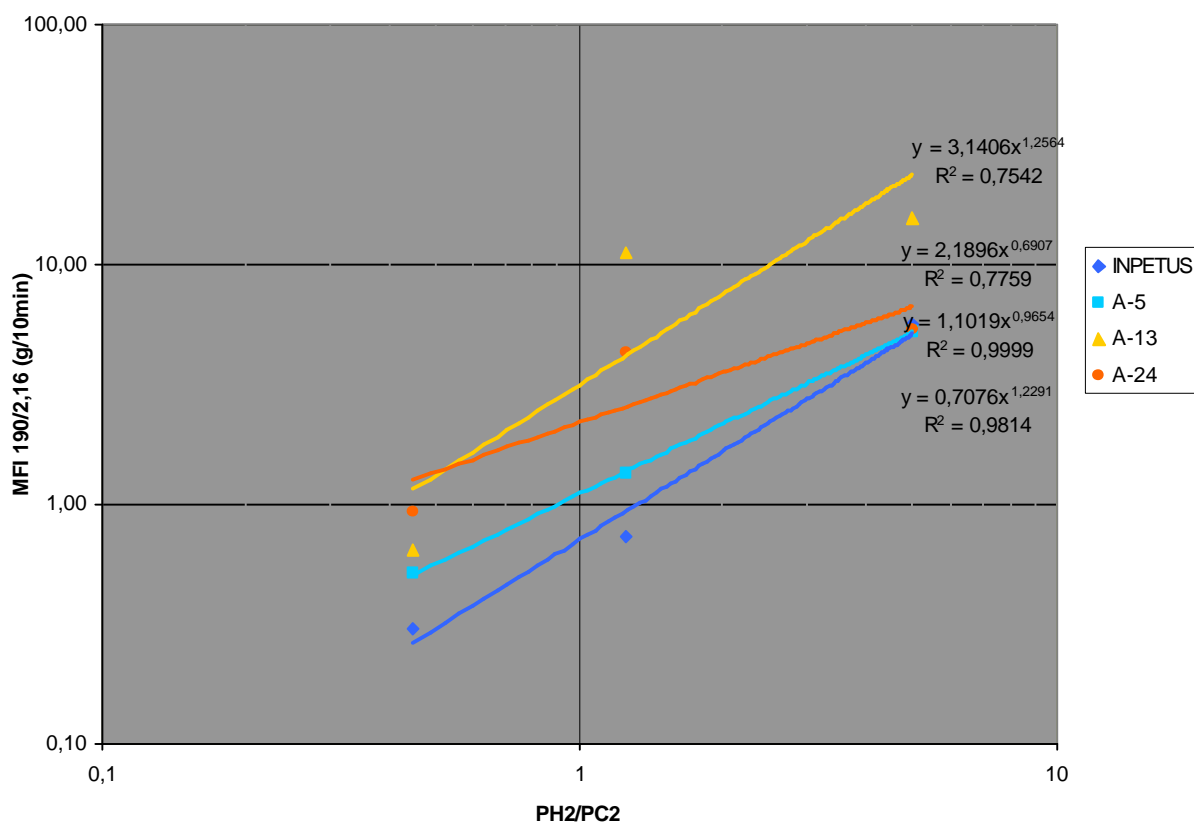


Figura N° 25. Regulación del peso molecular con hidrógeno de los catalizadores aditivos diclorados y triclorados

Cuando se cambia el tipo de halógeno presente en el aditivo de cloro a bromo, se aprecia una mejora considerable en la respuesta al hidrógeno, en la Figura 26, se distingue con claridad que los catalizadores A-14 y A-16 presentan un respuesta al hidrógeno similar, aunque el catalizador A-16 presenta un mayor rango en los valores de índice de fluidez por la adición de hidrógeno. Ambos catalizadores tienen aditivos dibromados y alifáticos.

En resumen, los resultados del comportamiento del índice de fluidez al variar la relación hidrógeno/etileno de los diferentes catalizadores estudiados, sugieren que este parámetro se ve altamente influenciado por el tipo de halógeno presente en el aditivo, así como por la cantidad de átomos del mismo.

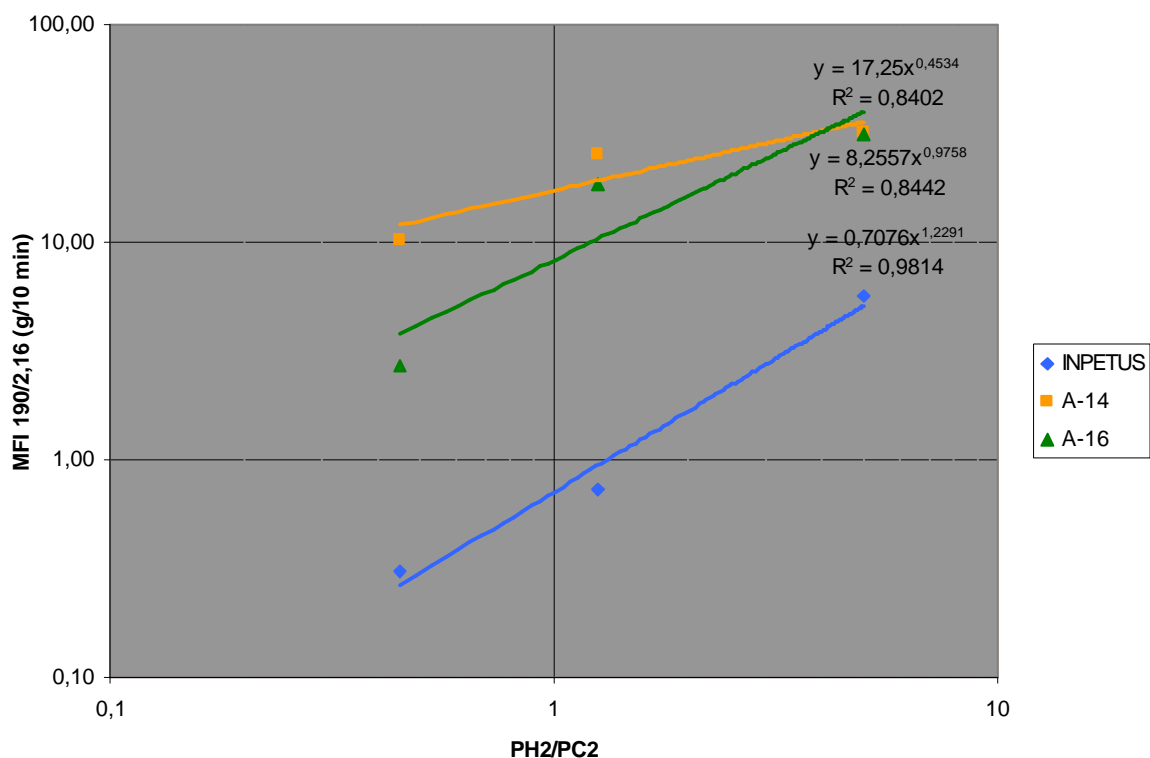


Figura 26. Regulación del peso molecular con hidrógeno de los catalizadores con aditivos dibromados

V.2.2. Efecto de la variación de la relación hidrógeno/etileno sobre la actividad de los catalizadores

Los resultados experimentales anteriores, muestran que los catalizadores seleccionados presentan un amplio rango de valores de índice de fluidez o peso molecular con la adición de hidrógeno al sistema de polimerización, pero esto es sólo un aspecto porque el hidrógeno inhibe el proceso de polimerización. Por lo tanto, los sistemas catalizador/cocatalizador/Aditivo halogenado, solamente pueden ser utilizados industrialmente si los valores de índice de fluidez pueden variar en un amplio rango y la actividad de los catalizadores permanezcan altas, bajo condiciones operacionales de planta, entre 25-35 Kg. PE/g cat para catalizadores tipo Ziegler-Natta de alta actividad.

En la Figura 27, los catalizadores presentan actividades muy similares, los tres catalizadores muestran altas actividades para una baja relación de hidrógeno/etileno, aunque el catalizador A-10 destaca con respecto al resto, con actividades superiores con relaciones

hidrógeno/etileno inferiores a 3. La Figura 27 también muestra que, para relaciones hidrógeno/etileno altas de 5 o mayores, no existe una diferencia apreciable entre los catalizadores, en los cuales el aditivo empleado contiene un átomo de cloro.

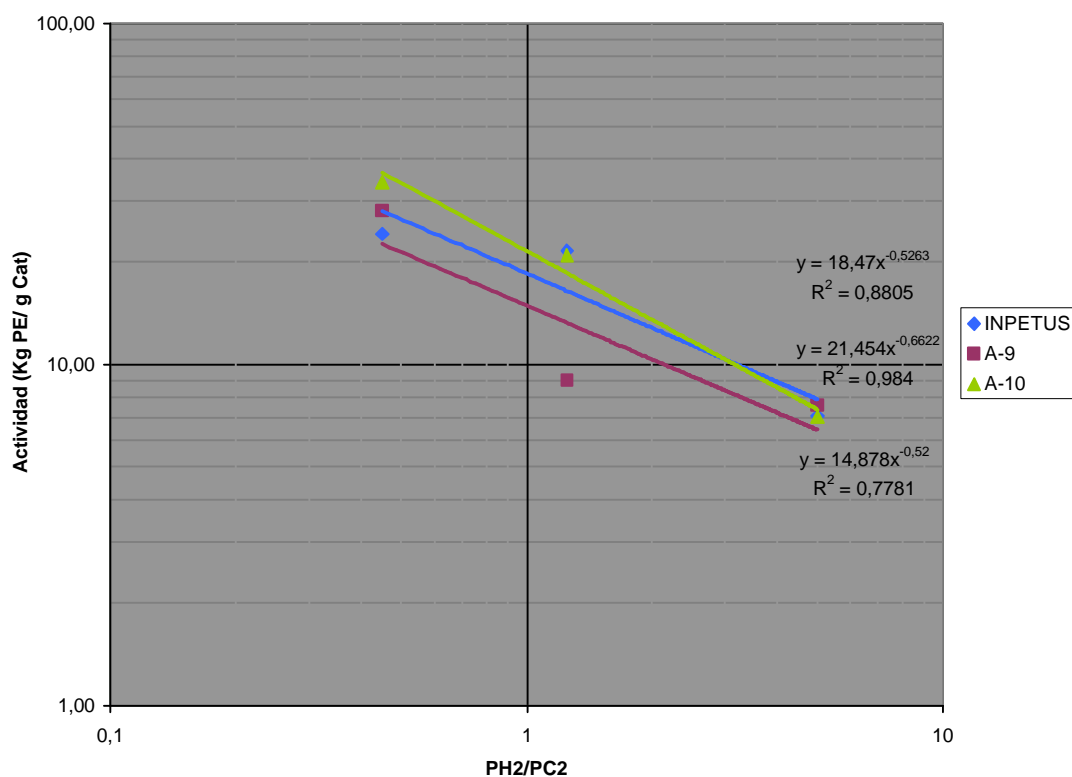


Figura N° 27. Influencia de la relación H_2/C_2 en la actividad catalítica de los catalizadores con aditivos monoclорados

Cuando el aditivo adicionado al catalizador tiene más de un átomo de cloro casi no existe diferencia en la actividad de los catalizadores, esto se aprecia claramente en la Figura 28, donde la actividad catalítica, al variar la relación hidrógeno/etileno de los catalizadores A-5, A-13 y A-24, se encuentran representados por rectas de pendientes idénticas, a tal punto de que se encuentran prácticamente superpuestas. También se puede observar que para bajas relaciones hidrógeno/etileno, los catalizadores clorados, superan en actividad al catalizador INPETUS?, mientras que a relaciones mayores a 1,6 aproximadamente este supera a los catalizadores con aditivos clorados.

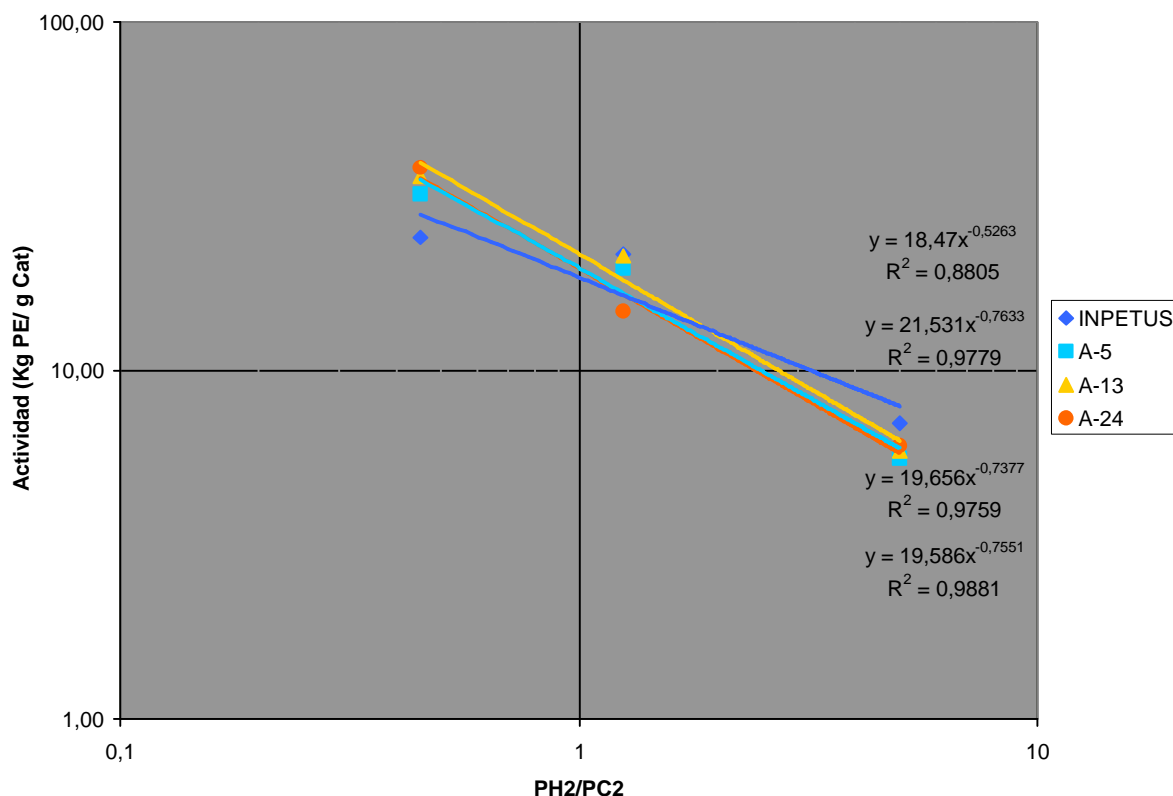


Figura N°28 Influencia de la relación H_2/C_2 en la actividad catalítica de los catalizadores con aditivos diclorados y triclorados

En general el catalizador INPETUS?, presentó mayores actividades a altas relaciones hidrógeno/etileno, como se puede observar en las Figuras 27, 28 y 29. En cuanto a esta última, es importante destacar que aún cuando el catalizador A-16 muestra mayores actividades al variar la relación hidrógeno/etileno que el catalizador A-14, ambas curvas tienen pendientes casi paralelas. El análisis de la actividad de los catalizadores con diferentes aditivos halogenados, muestra que para relaciones de hidrógeno altas (específicamente para una relación de 5) no existe diferencia considerable en la actividad de todos los catalizadores, la cual es aproximadamente 6 Kg. PE/g cat. Sin embargo a bajas relaciones hidrógeno/etileno destacan los catalizadores en los cuales los aditivos tienen más de un átomo de cloro, con actividades cercanas a 40Kg PE/gcat.

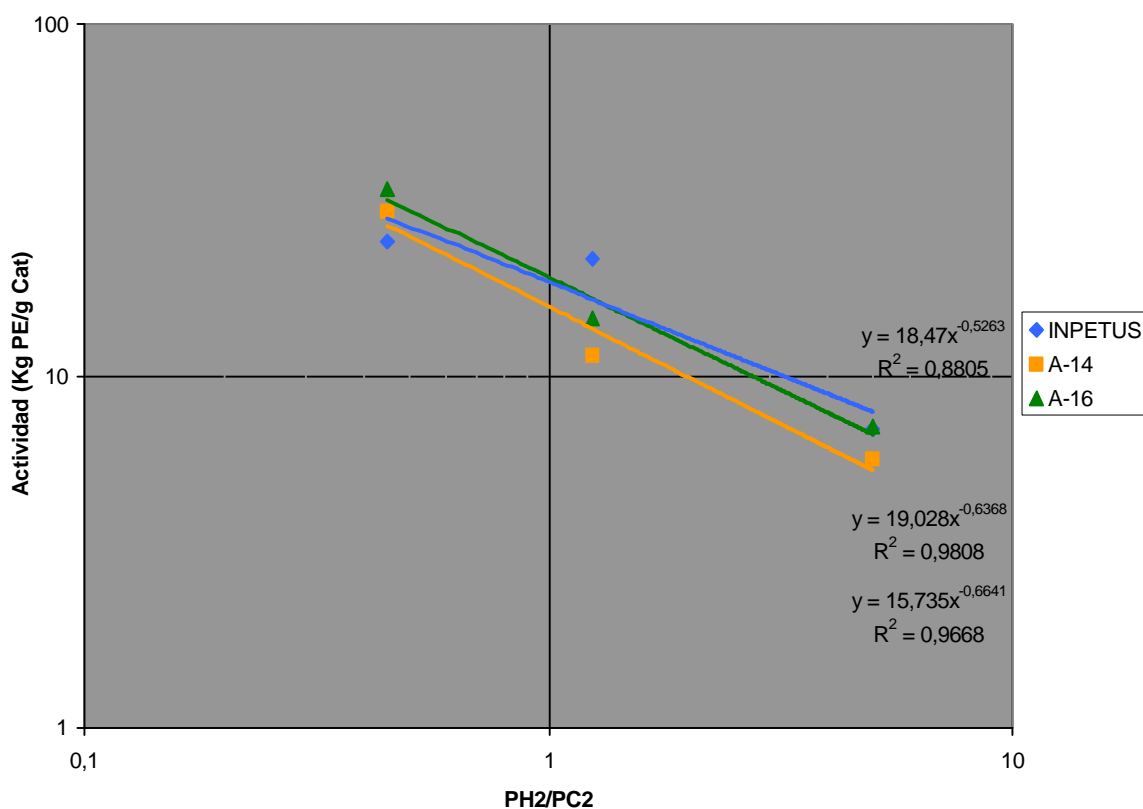


Figura N° 29 Influencia de la relación H2/C2 en la actividad catalítica de los catalizadores con aditivos dibromados

V.2.3. Balance entre la actividad/índice de fluidez de los catalizadores

La Figura 30 muestra la relación entre la actividad catalítica y el índice de fluidez de aquellos catalizadores cuyo desempeño es superior al resto de los estudiados. En general, es importante destacar que el balance actividad/índice de fluidez se ajusta muy bien a una ecuación exponencial, con coeficientes de correlación cuadrática superiores a 0,97 en la mayoría de los catalizadores, esto proporcionaría una herramienta muy eficiente para estimar tanto los valores de la actividad como del índice de fluidez según sea el caso, con la determinación previa de solamente tres puntos de la curva. Por otro lado, los resultados muestran claramente que los catalizadores A-5, A-10, A-13, A-16 y A-24 son los que muestran mayores actividades, las cuales son superiores a 30, destacándose del resto. Con respecto al índice de fluidez, se observa un grupo distintivo formado por los catalizadores A-13, A-14 y A-16.

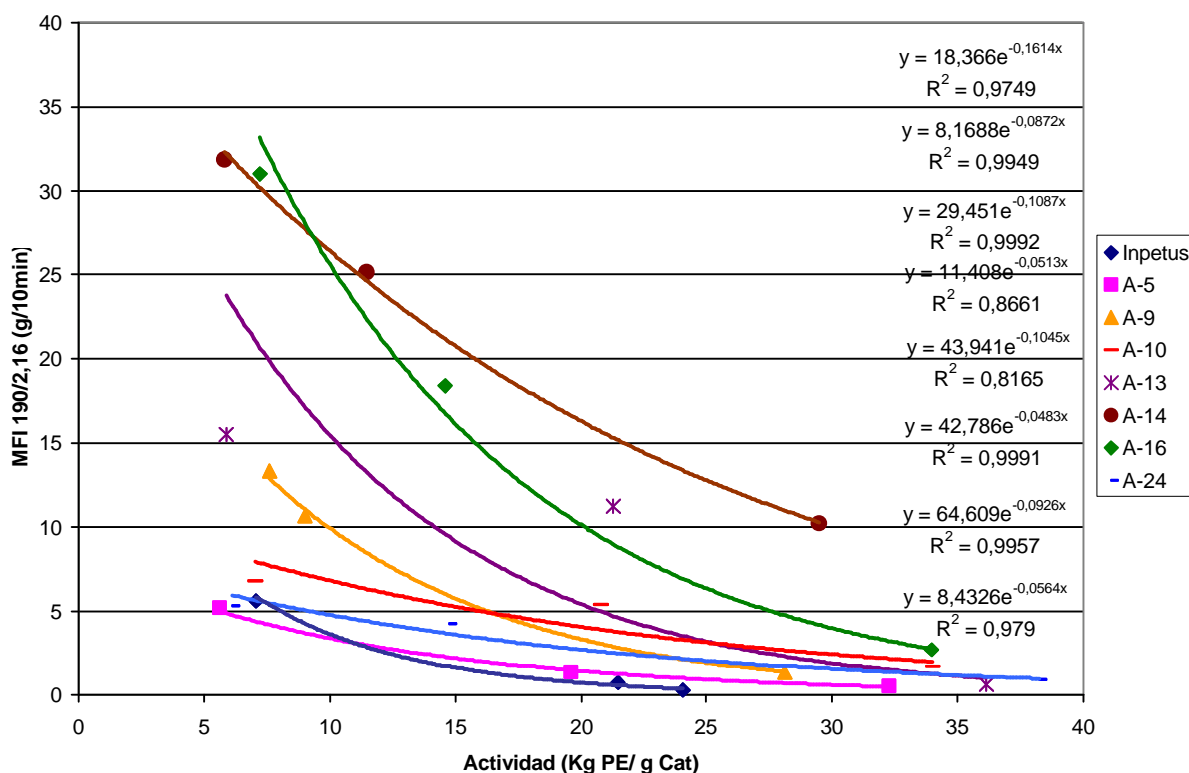


Figura N° 30. Balance actividad/índice de fluidez de los catalizadores

V.2.4. Cambios en el índice de fluidez cuando la alimentación de hidrógeno se incrementa 1,8 veces

Por medio de la comparación de los valores de los índices de fluidez, es posible observar si todos los catalizadores estudiados muestran un tipo similar de respuesta al hidrógeno, por ejemplo si el mismo incremento en la cantidad de hidrógeno alimentado al reactor produce un incremento similar en los valores del índice de fluidez de los polímeros. Normalmente, en la homopolimerización de etileno, el índice de fluidez se hace diez veces mayor si el incremento en la alimentación de hidrógeno a la polimerización se duplica lo que implica que el peso molecular disminuye simultáneamente a la mitad de su valor original [Garoff, 2002].

Siguiendo el principio anteriormente expuesto, si la cantidad de hidrógeno alimentado al

sistema se incrementa 1,8 veces, (de 2,2 a 4 atm), entonces el incremento esperado en el índice de fluidez debería ser menor a 10.

En la Tabla 7, se observa una tendencia variable en la forma en que los catalizadores responden al incremento en la alimentación de hidrógeno de 1,8 veces. Sin embargo los catalizadores A-9, A-16 y A-24 muestran un incremento dentro del orden de lo esperado, según la regla empírica antes mencionada, mientras los catalizadores INPETUS?, A-5, A-10 y A-14 muestran un incremento leve, muy por debajo de lo esperado. Cabe destacar que la mejor respuesta al hidrógeno fue mostrada por el catalizador A-13, dando un incremento del índice de fluidez casi 20 veces mayor.

Tabla 7. Índices de fluidez correspondientes a polietilenos producidos en la presencia de 2,2 y 4 atm de H₂

Catalizador	Aditivo Halogenado	A (IF 190/5) a 2,2 atm de H₂	B (IF 190/5) a 4 atm de H₂	B/A
INPETUS?	Sin Aditivo	0,3036	0,7359	2,4
A-5	Ar ₁ Cl ₂	0,5145	1,3450	2,6
A-9	R ₂ Cl	1,3850	10,6689	7,7
A-10	Ar ₃ Cl	1,6980	5,3727	3,2
A-13	R ₃ Cl ₂	0,6486	11,2682	17,4
A-14	R ₃ Br ₂	10,2520	25,1247	2,5
A-16	R ₄ Br ₂	2,7080	18,3818	6,8
A-24	R ₃ Cl ₃	0,9372	4,2795	4,6

Otro punto interesante mostrado en la Tabla7, es que los catalizadores cuyos aditivos son los halogenados alifáticos mostraron las mejores respuestas al hidrógeno, siendo estos los catalizadores, A-9, A-13, A-16 y A-24, respectivamente, sin embargo hubo una excepción el catalizador A-14, cuyo comportamiento puede ser explicado debido a que el valor del IF(A) se encuentra en un orden de magnitud muy por encima de los demás, es decir, a condiciones

iniciales diferentes del resto de los catalizadores, y en el caso del estudio referenciado todos los PE presentan IF inferiores a 2.

V.3. ANÁLISIS DE LAS PROPIEDADES DEPENDIENTES DE LA ESTRUCTURA DE LOS POLÍMEROS

Existen numerosos tipos o grados de polietilenos en el mercado, con diferentes propiedades y características. Estas diferencias se deben básicamente a alguna de las siguientes razones:

1. Variación en el grado de ramificación
2. Variación del grado de ramificaciones largas
3. Variación en el peso molecular
4. Variación de la distribución del peso molecular (que puede depender en parte del grado de ramificación).

Ahora bien, en el caso particular del PEAD, la formación de ramificaciones es despreciable en los polímeros obtenidos. Por otro lado diferencias en el peso molecular también se traducen en cambios de propiedades, debido a que cuanto mayor es el peso molecular mayor es el número de puntos de atracción entre las moléculas, y esto afecta principalmente a las propiedades que implican grandes deformaciones, como la viscosidad del fundido entre otras.

Es bien conocida, la caracterización tecnológica del peso molecular mediante la determinación del índice de fluidez (I.F) en el caso de polímeros poco ramificados como el PEAD, esto es el peso en gramos extruidos con una carga standard en un plastómetro normalizado a 190°C en el tiempo de 10 minutos. Este ensayo tiene gran utilidad para controlar cualitativamente el peso molecular y es una guía de importancia en cuanto a las propiedades de procesabilidad del polímero. Como puede deducirse de lo antes mencionado, cuanto mayor es

el índice de fluidez menor es el peso molecular [Brydson, 1977].

Adicionalmente, ha sido demostrado que la distribución del peso molecular (DPM) de los polímeros afecta las propiedades mecánicas y la procesabilidad de muchos polímeros, en particular de las poliolefinas. Ambas propiedades tanto, PM como la DPM, son propiedades muy importantes a nivel industrial, razón por la cual son necesarias para la caracterización de un polímero, sin embargo para la determinación de estas propiedades, son necesarios ciertos procedimientos analíticos relativamente sofisticados [Millar, 2002].

En función de lo anteriormente expuesto, para la determinación de estas propiedades, Millar [Millar, 2002] realizó un procedimiento simple, en el cual mediante la determinación del índice de fluidez es posible estimar el PM y el DPM de un polímero. Los resultados de este estudio mostraron una directa correlación, entre la relación de índice de fluidez (para determinar esta relación se mide el índice de fluidez con dos pesos diferentes (6,20/2,16), este MFRR fue calculado para cada uno de los PE obtenidos) y la distribución del peso molecular, medido por medio de cromatografía de permación de geles y también se encontró una correlación directa entre el peso molecular en peso y el índice de fluidez, dichas correlaciones siguen las siguientes ecuaciones [Millar, 2002]:

$$\text{MWD} = (2,34 \times \text{MFRR}) - 5,14 \quad (\text{Ec. 4})$$

$$\text{PM} = 1,09 \times 10^5 \times \text{IF}^{-0,26} \quad (\text{Ec. 5})$$

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 31, en la cual se aprecia que los valores obtenidos para la polidispersidad, como indicativo de la distribución del peso molecular, se encuentran dentro del rango característico de los PE obtenidos empleando catalizadores Z-N, es decir entre 4 y 8, los cuales son mostrados en la Tabla 8. Adicionalmente, cabe resaltar que no presentaron variaciones apreciables al compararlos con el catalizador INPETUS®.

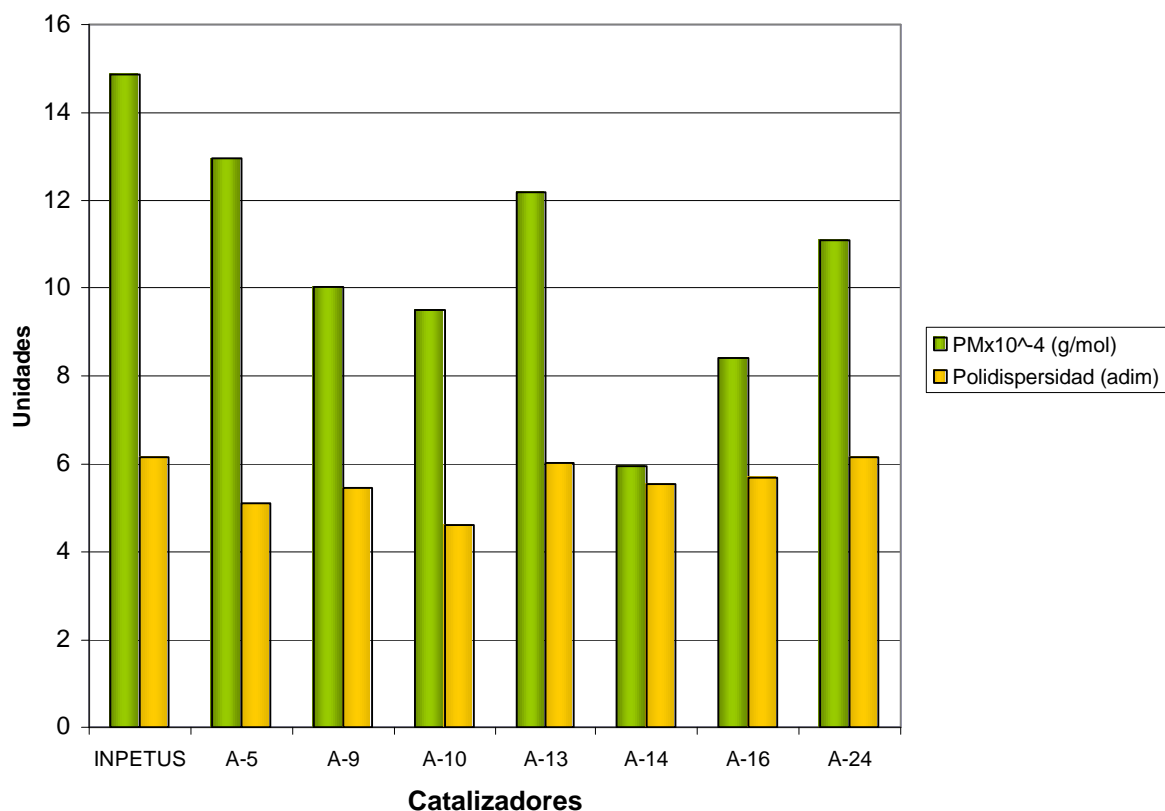


Figura 31. Propiedades dependientes de la estructura del polímero

Con respecto a los valores de los pesos moleculares en peso, correspondientes a los PE obtenidos al adicionar los aditivos halogenados, se observa claramente en la Figura 31, una marcada disminución de esta propiedad, los valores del PM obtenidos varían entre 12 y 6×10^{-4} g/mol en el mejor de los casos para el aditivo A-14, como se esperaba debido al notable incremento de los valores del índice de fluidez, como indicativo del peso molecular en peso.

Tabla 8. Propiedades típicas de polietileno usando catalizadores Z-N [Seymour, 1996]

Propiedad	Catalizador Z-N
Densidad (g/cm ³)	0,964
Índice de fluidez(g/10 min)	1,1
Polidispersidad (adim)	4-8

V.4. ANÁLISIS DE LAS PROPIEDADES TÉRMICAS DE LOS POLÍMEROS.

Como en todos los polímeros, la estructura molecular del polietileno define en gran medida las propiedades del polímero. Así se tiene que la estructura del polietileno, se adapta al modelo de lamelas o laminillas cristalinas separadas por una interfase amorfa y una zona amorfa, en las cuales se agrupan las irregularidades de la cadena, ramificaciones laterales, pliegues y terminaciones.

La cohesión de esta estructura está determinada por la frecuencia de las uniones entre lamelas o cristalitas. La densidad y cristalinidad son proporcionales a la relación ponderal de las fases existentes, que pueden variar según las condiciones de polimerización [Del Amo, 1995A].

Como se mencionó anteriormente, existen muchos polímeros que contienen porciones de material cristalino y porciones de material amorfo, como es el caso del polietileno. El método de calorimetría diferencial de barrido (DSC), permite mediante un análisis térmico la determinación del punto de fusión, la temperatura de cristalización y el porcentaje de cristalinidad del polímero y fue utilizado para comprobar si los compuestos orgánicos halogenados utilizados como aditivos, originan alguna variación sobre dichas propiedades .

La calorimetría diferencial de barrido permite el cálculo o la determinación de la temperatura de fusión de dos maneras. Una es la temperatura de fusión onset, la cual representa la temperatura a la cual se funden las primeras y más pequeñas moléculas que conforman al polímero o las moléculas más ramificadas, ya que son estas las que presentan la menor temperatura de fusión. La segunda determinación de la temperatura de fusión es la temperatura de fusión pico, aquí se representa la temperatura a la cual funden la mayor cantidad de cristales que conforman el polímero, siendo una temperatura promedio de la temperatura de fusión. La temperatura a la cual se tomará como referencia para el análisis de las propiedades del polímero será la temperatura pico de fusión, ya que esta representa a la mayor parte de los cristales que forman el polímero. Lo mismo sucede con la temperatura de cristalización, solo que esta última ocurre en el proceso de enfriamiento. En cuanto al porcentaje de cristalinidad, este es estimado a partir de la curva de cristalización.

A continuación se explicará el comportamiento de las temperaturas de fusión y

cristalización, y posteriormente el comportamientos de los porcentajes de cristalinidad.

V.4.1. Comportamiento de las Temperaturas de Fusión y Cristalización.

La temperatura de cristalización es la temperatura a la cual se forman los cristales de polímero que posteriormente conformará su morfología, y refleja la temperatura a la cual cristalizan aquellas moléculas que pueden hacerlo. La perfección de un cristal se observa en la temperatura de cristalización, ya que cuando más compacto, lineal y de cadenas más largas es el polímero, se forman cristales más perfectos (mayor espesor lamelar), y por lo tanto se obtiene una mayor temperatura de cristalización [www.pscr.usm.edu/macrog/index.htm].

La Tabla 9 muestra los resultados obtenidos para el PE resultante de la polimerización con los diferentes catalizadores empleados.

Tabla 9. Propiedades térmicas de los PE obtenidos

Aditivo	Tf (°C)	T c(°C)	% Cristalinidad
S-A	143,50	110,90	64,10
A-5	143,30	110,80	66,50
A-9	142,10	112,20	66,50
A-10	143,80	110,60	63,60
A-13	143,30	111,20	60,50
A-14	139,00	114,30	66,70
A-16	141,30	112,00	66,50
A-24	139,00	114,30	61,80

De los resultados se observa que los polímeros obtenidos presentan una Tf y una Tc dentro del rango de los PEAD [Brandrup y cols, 1975]. Las variaciones son muy leves, lo cual se observa en la Figura 32, solo con los A-14 y A-24 en los cuales se aprecia una leve disminución de la Tf y un pequeño aumento de la Tc. Estos aditivos tienen el mismo radical alifático.

De hecho, no se observa un cambio considerable en las dimensiones de los termogramas (Apéndice A), por lo cual son casi superponibles al comparar el catalizador sin aditivo con

aquellos en los cuales se adicionaron, a excepción de los A-14, A-16 y A-24 en los cuales se aprecia un leve desplazamiento de los termogramas hacia una menor temperatura, siendo la diferencia máxima de 4,5 °C.

V.4.2. Comportamiento de los Porcentajes de Cristalinidad.

La capacidad o facilidad con que un material cristaliza viene determinada por la regularidad de su estructura molecular. Una estructura regular es potencialmente capaz de cristalizar, mientras que una estructura irregular origina siempre polímeros amorfos. Las irregularidades en un polímero se deben a una de las siguientes causas: a) copolimerización, b) introducción de grupos de una forma irregular, c) ramificaciones, d) falta de estéreo regularidad [Brydson, 1977]. El porcentaje de cristalinidad se refiere a la cantidad de polímero que cristalizó.

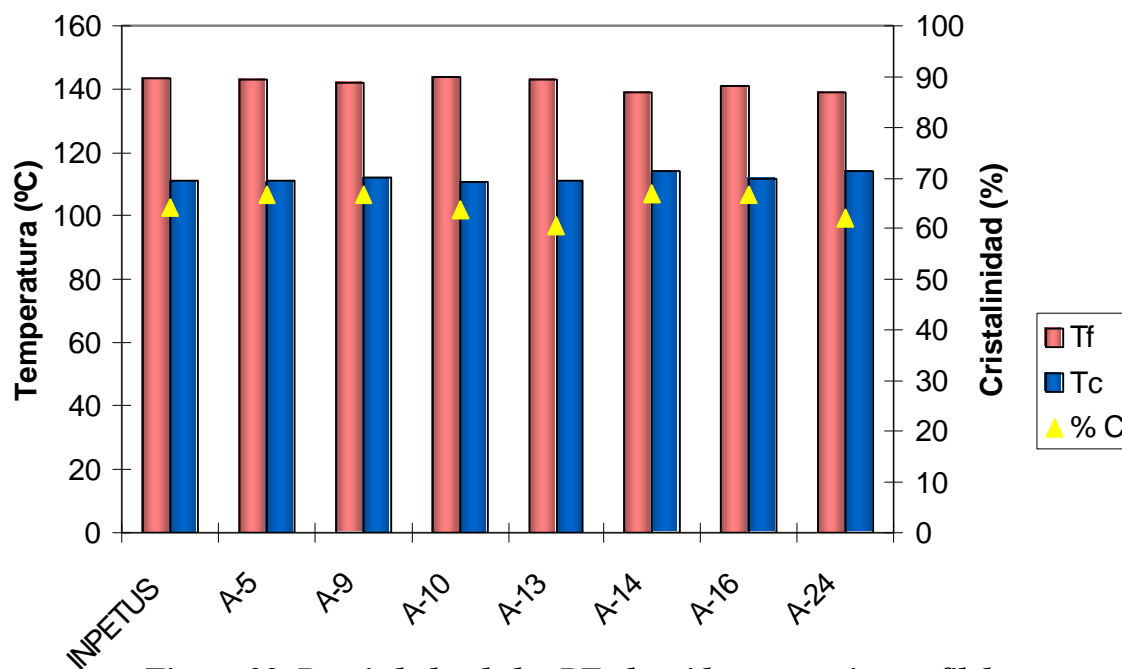


Figura 32. Propiedades de los PE obtenidos con mejor perfil de propiedades

Los resultados obtenidos (Tabla 9) para los % de cristalinidad, varían entre 60-66%, correspondientes a PEAD [Brandrup y cols, 1975]. La disminución del porcentaje de

cristalinidad del A-13, puede deberse a ramificaciones en la cadena del polímero, ya que este presenta un alto peso molecular en peso de 121987 g/mol. Para ratificar un poco más esto, se comparó el porcentaje de cristalinidad con el valor de la temperatura de cristalización, observando que el valor de la temperatura de cristalización también es de las menores de los aditivos estudiados [Brydson, 1977].

Al estudiar el efecto de los diferentes aditivos halogenados sobre los sistemas catalíticos, se observa que tanto el A-13 como el A-24, presentan los menores valores del porcentaje de cristalinidad, y ambos son aditivos alifáticos clorados, con más de un átomo de cloro. Lo anterior sugiere que la presencia de los átomos de cloro pudieran afectar el empaquetamiento cristalino del polímero, debido a la presencia de irregularidades en las cadenas poliméricas. Sin embargo, es importante destacar que estos aditivo mostraron una alta actividad catalítica superior a 36 Kg PE/g cat.

Finalmente, se tiene que dadas las características de los polímeros obtenidos podemos clasificarlos como polietileno de alta densidad (PEAD). Lo cual corrobora lo que se esperaba que la presencia de los aditivos en sistema catalítico no altera apreciablemente el grado de cristalinidad de los polietilenos.

V.5. EVALUACIÓN Y SELECCIÓN DE LOS ADITIVOS MÁS RENTABLES QUE APORTAN MEJORAS A LAS PROPIEDADES DEL POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD

El propósito fundamental de este trabajo es la investigación de aquellos aditivos halogenados que ocasionan efectos favorables sobre el catalizador INPETUS?, los cuales se evidencian a través de mejoras en las propiedades del polietileno obtenido. No obstante, un catalizador debe satisfacer ciertos requerimientos con respecto a la morfología del polvo, productividad, regulación del peso molecular y el comportamiento de la copolimerización, para ser utilizado en procesos de polimerización en suspensión a nivel industrial.

Ahora bien, todos los requerimientos antes mencionados, son de gran importancia para

la obtención de un PE con un buen perfil de propiedades, pero existe otro factor muy importante en la producción del producto final, el costo del aditivo, en este sentido, si un aditivo proporciona excelentes resultados a nivel de las propiedades del PE obtenido, pero su precio es excesivo, no resulta rentable su uso a nivel industrial. En función de lo anteriormente expuesto, los criterios que se podrían tomar en consideración, dentro de los alcances de esta investigación, para la selección del aditivo son los siguientes:

- Actividad catalítica
- Regulación del peso molecular
- Densidad aparente, como indicativo de la morfología del polvo.
- Distribución del peso molecular
- El porcentaje de cristalinidad
- Precio del aditivo, en base a un litro (\$/l).

Todos los criterios antes mencionados, son importantes, sin embargo, algunos de ellos no mostraron cambios significativos al ser comparados con el catalizador INPETUS?, como es el caso del porcentaje de la cristalinidad y la distribución del peso molecular, por lo cual no serán tomados en cuenta como criterios de selección. Los cuatro criterios restantes revisten mayor importancia, debido a que una alta actividad implica pocos residuos de catalizador en el producto, obviándose la necesidad de ser removidos. Luego una buena capacidad de regulación del peso molecular permite mejoras en la respuesta al hidrógeno, y por lo tanto la obtención de polietilenos con muy bajos niveles de insaturaciones, del mismo modo que permite la obtención de polietilenos con un amplio rango de peso molecular, que favorecen la incorporación de diferentes comonomeros, facilitando la producción de un amplio rango de densidades. Finalmente, polietilenos con altos valores de densidad aparente, como indicativo de pocos finos, optimizan el proceso [Cann y cols, 1990].

Cuando se desea evaluar varias alternativas, como es el caso de la selección del mejor aditivo, se recurre a métodos de selección que generalmente implican la generación de una

matriz de evaluación, razón por la cual se utiliza un método que permite minimizar la subjetividad en la asignación de los factores de peso que tienen las matrices de evaluación. El mismo se conoce como “Método de Decisión Múltiple Binario”.

Este método se utiliza para asignar los factores de peso a los diferentes parámetros que comprende una matriz de evaluación, así como también se usa para seleccionar, entre diferentes alternativas propuestas, la más favorable de acuerdo a una puntuación obtenida a través del método. El procedimiento se describe a continuación [Nisi, 1986]:

En primer lugar, se seleccionan los parámetros que interesan para las alternativas propuestas, luego se les asigna un peso. La técnica consiste en comparar cada parámetro con los demás, se le asigna 1 al más importante, 0 al menos importante, y es posible asignarle 0,5 cuando se encuentran en igualdad de condiciones. Los resultados se presentan en una matriz de distribución de pesos como se muestra en la Tabla 10 y tomando en cuenta que para dicha matriz de distribución de pesos, los siguientes parámetros:

1. Actividad catalítica
2. Peso molecular en peso
3. Densidad aparente
4. Precio del aditivo

Tabla 10. Matriz de distribución de pesos

	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>SP</i>	<i>Peso %</i>
1	0	1	1	0	2	33,3
2	0	0	1	1	2	33,3
3	0	0	0	1	1	16,7
4	1	0	0	0	1	16,7
				ST	6	

Una vez obtenidos los factores de peso correspondientes a los parámetros de la matriz,

se evalúan los diferentes aditivos entre sí. Las comparaciones se miden por su carácter objetivo, es decir cual es más alta/baja, o más cara/barata.

$$Peso = \frac{SP}{ST} \cdot 100 \quad (\text{Ec } 2)$$

Aplicando la fórmula anterior de los pesos, el proceso se repite para cada uno de los parámetros. En las Tablas 12 a la 15 se ilustra como se reflejan estas puntuaciones:

La Tabla 11 refleja los aditivos disponibles con sus parámetros respectivos. Es importante destacar, que los aditivos presentes en la Tabla 11, son aquellos que tienen una actividad catalítica, superior al 20% del catalizador control, no obstante el A-2, y el A-22, fueron descartados por su excesivo precio, en el caso del A-22, de 5756 \$/Kg.

Tabla 11. Nuevas formulaciones de catalizadores con mejor desempeño

Catalizador	Aditivo	Actividad, AC (Kg PE/g Cat)	Peso Molecular, PMx(10 ⁻⁴) (g/mol)	Densidad Aparente, DA (g/ml)	Precio del Aditivo, P (\$/l)
INPETUS®	Sin aditivo	24,08	14,9	0,21	0
A-2	R ₁ Cl ₃	29,04	6,8	0,22	252,90
A-5	Ar ₁ Cl ₂	32,28	13,0	0,24	24,55
A-9	R ₂ Cl	28,15	10,0	0,25	18,40
A-10	Ar ₃ Cl	34,02	9,5	0,27	23,05
A-13	R ₃ Cl ₂	36,13	12,2	0,25	43,70
A-14	R ₃ Br ₂	29,51	6,0	0,24	31,83
A-16	R ₄ Br ₂	33,98	8,4	0,23	186,95
A-22	Ar ₆ F ₅ OH	35,40	11,6	0,24	5756 *
A-24	R ₃ Cl ₃	38,25	11,1	0,25	92,40

* Nota: el A-22 es el único aditivo sólido empleado, por lo cual su precio viene dado en \$/Kg

Tabla 12. Parámetro 1: Actividad catalítica

	5	9	10	13	14	16	24	SP	Peso %
5	0	1	0	0	1	0	0	2	9,5
9	0	0	0	0	0	0	0	0	0,0
10	1	1	0	0	1	1	0	4	19,0
13	1	1	1	0	1	1	0	5	23,8
14	0	1	0	0	0	0	0	1	4,8
16	1	1	0	0	1	0	0	3	14,3
24	1	1	1	1	1	1	0	6	28,6
							ST	21	

Tabla 13. Parámetro 2: Peso molecular en peso

	5	9	10	13	14	16	24	SP	Peso %
5	0	0	0	0	0	0	0	0	0,0
9	1	0	0	1	0	0	1	3	14,3
10	1	1	0	1	0	0	1	4	19,0
13	1	0	0	0	0	0	0	1	4,8
14	1	1	1	1	0	1	1	6	28,6
16	1	1	1	1	0	0	1	5	23,8
24	1	0	0	1	0	0	0	2	9,5
							ST	21	

Tabla 14. Parámetro 3: Densidad aparente

	5	9	10	13	14	16	24	SP	Peso %
5	0	0	0	0	0,5	1	0	1,5	7,1
9	1	0	0	0,5	1	1	0,5	4	19,0
10	1	1	0	1	1	1	1	6	28,6
13	1	0,5	0	0	1	1	0,5	4	19,0
14	0,5	0	0	0	0	1	0	1,5	7,1
16	0	0	0	0	0	0	0	0	0,0
24	1	0,5	0	0,5	1	1	0	4	19,0
							ST	21	

Tabla 15. Parámetro 4: Precio del aditivo

	5	9	10	13	14	16	24	SP	Peso %
5	0	0	0	1	1	1	1	4	19,0
9	1	0	1	1	1	1	1	6	28,6
10	1	0	0	1	1	1	1	5	23,8
13	0	0	0	0	0	1	1	2	9,5
14	0	0	0	1	0	1	1	3	14,3
16	0	0	0	0	0	0	0	0	0,0
24	0	0	0	0	0	1	0	1	4,8
							ST	21	

Ahora se tiene la puntuación parcial por aditivo para cada parámetro. Seguidamente se pondera la puntuación obtenida por el peso que tiene cada parámetro dentro de la matriz de evaluación.

Esta puntuación se agrupa y se suma para así obtener la puntuación de cada alternativa (Ver Tabla 16). La alternativa que obtenga mayor puntaje será la más recomendable.

Tabla 16. Resultados del Método de Decisión Múltiple Binario

	Peso %	5	9	10	13	14	16	24
Parámetro 1	33,3	3,17	0,00	6,35	7,94	1,59	4,76	9,52
Parámetro 2	33,3	0,00	4,76	6,35	1,59	9,52	7,94	3,17
Parámetro 3	16,7	1,19	3,17	4,76	3,17	1,19	0,00	3,17
Parámetro 4	16,7	3,17	4,76	3,97	1,59	2,38	0,00	0,79
Puntuación	100	7,5	12,7	21,4	14,3	14,7	12,7	16,7

De los valores reflejados en la matriz, se observa que la alternativa más favorable, es decir la que presenta el mejor balance entre los parámetros estudiados, es la A-10; seguida de tres alternativas con porcentajes similares que son la A-24, A-14 y A-13.

V.6. ESTUDIO DE LA VARIACIÓN: CARTA DE CONTROL

Es de gran importancia ubicar, estimar y controlar la mayoría de las fuentes de variación. Una de las técnicas directas para el estudio de la variación son las cartas de control, ya que permiten detectar las causas de la variación y puede proporcionar vigilancia y retroalimentación para el control de sistemas en operación.

De todos los mecanismos para analizar datos, quizás el más valioso es el simple gráfico, ya que no solo es importante la recolección de los datos sino también que está sea bien comprendida por los responsables de tomar acciones. Los datos para ser informativos deben ser registrados, para poder comparar experiencias presentes y pasadas.

La Carta de Control Shewhart es una importante aplicación de la representación gráfica de datos, las cuales son utilizadas para vigilar operaciones repetitivas en plantas industriales y laboratorios científicos. Estas consisten en la representación de datos ordenados en el tiempo y su propósito más importante es asegurarse que la adecuada visualización de los datos. Además, permiten indicar cuanta variación alrededor del valor T (el promedio de las mediciones cuando el sistema se encuentra libre de perturbaciones), pueden ser considerados correctos [Box G y cols, 1978]. En efecto se puede considerar la representación gráfica como una distribución de referencia que representa el funcionamiento esperado cuando la planta está operando correctamente.

Asumiendo que las mediciones varían normalmente con la desviación estándar s , las líneas de control están centradas en el valor T y se dibujan a $T \pm 3s$, dentro de estas líneas se encuentran normalmente el 99,9% de los datos, y en la línea de control que se dibuja a $T \pm 2s$, se deben encontrar el 95 % de los datos. El valor de s utilizado para el trazado de las líneas de control es la desviación estándar del proceso cuando está en “control”, que es cuando está variando libre de perturbaciones conocidas [Box, G y cols, 1978].

A nivel del laboratorio, es de suma importancia que exista reproducibilidad en las pruebas realizadas, y en el caso particular de este trabajo se realizaron muchas pruebas, pero a diferentes condiciones debido a la presencia de diferentes aditivos halogenados adicionados al

sistema, así como el estudio del efecto del hidrógeno en los PE obtenidos, por lo cual fue necesario realizar algunas corridas adicionales con un catalizador patrón y a iguales condiciones de polimerización (Ver Tabla 17), del cual ya se tenían sus propiedades tabuladas, para así verificar la actividad del sistema en el tiempo en el cual se realizaron las pruebas catalíticas.

Tabla 17. Carta de control

Corrida	Fecha	Masa de PE (M ? 0,01) g	Actividad (AC ? 0,01) Kg PE/ g Cat	Densidad Aparente (DAP ? 0,01) g/mL
1	22-Jul	31,61	24,32	0,23
7	29-Jul	28,06	21,58	0,20
10	30-Jul	28,01	21,55	0,19
12	05-Ago	37,77	29,05	0,26
15	07-Ago	45,35	34,88	0,25
16	19-Ago	36,43	28,02	0,26
18	21-Ago	46,09	35,45	0,26
19	02-Sep	38,50	29,62	0,24
20	15-Sep	12,80	9,85	0,21
22	19-Sep	14,00	10,77	0,18
23	11-Oct	36,05	27,73	0,22
25	14-Nov	32,36	24,89	0,24

Condiciones de polimerización: Presión de etileno: 116 psi; Temperatura: 80 ° C; Tiempo de reacción: 2 h; rpm: 400; Relación H₂/C₂: 0,45; Al/Ti: 100.

Por medio de esta carta de control (Figura 33), fue posible determinar que entre el 16 y el 23 de Septiembre, el sistema arrojó resultados fuera del rango de las líneas de control, así que se realizó una evaluación minuciosa de todos los componentes del sistema, como: el estado del cocatalizador, el catalizador, si el solvente utilizado se encontraba suficientemente seco, así como el estado de las inyectadoras utilizadas y los tamices moleculares de los diferentes gases utilizados, para finalmente determinar que los tamices moleculares del etileno necesitaban ser regenerados, se aplicaron las acciones correctivas del caso, para poner el sistema a punto nuevamente.

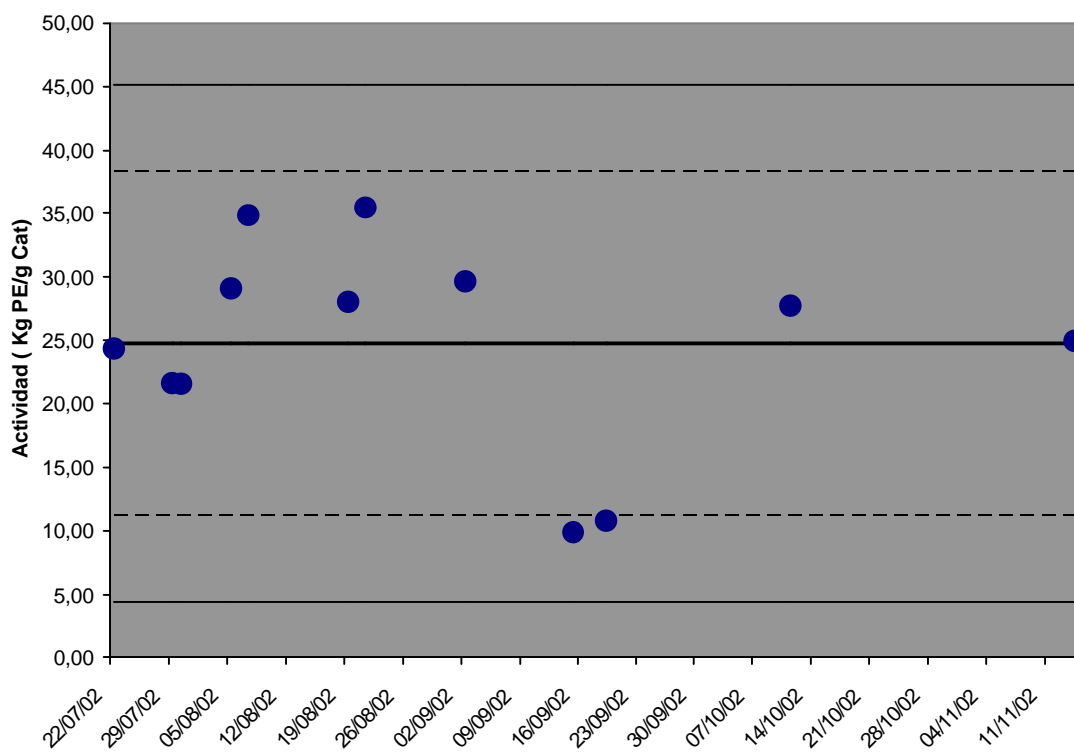


Figura 33. Carta de Control de la Actividad Catalítica

VI. CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos y analizados en este trabajo se puede llegar a las siguientes conclusiones:

- Al aumentar la relación molar R_2Cl/Ti se incrementa el índice de fluidez, mientras que la actividad catalítica disminuye.
- El empleo de los aditivos clorados en general conllevan a la obtención de mayores actividades catalíticas en relación al empleo de aditivos bromados.
- Cuando el aditivo clorado posee uno, dos o hasta tres átomos de cloro en su estructura, puede ser utilizado eficientemente para controlar el peso molecular del PE.
- Los aditivos clorados con 4 átomos de cloro disminuyen drásticamente la actividad catalítica.
- Los aditivos alifáticos presentaron mejoras considerables en el índice de fluidez, así como en la actividad catalítica con respecto a los aromáticos.
- Los aditivos alifáticos que contienen dos átomos de cloro o bromo son los más efectivos para controlar el peso molecular del PE.
- Cuando el orden de adición del aditivo al sistema catalítico cocatalizador/catalizador es TEA+cat+A, se obtuvo el mejor balance en actividad catalítica, índice de fluidez y densidad aparente.
- Mediante el “Método de decisión múltiple binario”, fueron seleccionados los aditivos más rentables que aportan mejoras a las propiedades del PE obtenido, siendo los de mayor puntuación el A-10, A-24, A-14 y A-13.
- Los aditivos alifáticos dibromados muestran una mejora considerable en la respuesta al hidrógeno comparados al catalizador control.
- Para relaciones H_2/C_2 altas no existe diferencia considerable en la actividad catalítica de los catalizadores formados con los diferentes aditivos halogenados.

- Para bajas relaciones H_2/C_2 destacan los catalizadores cuyos aditivos tienen dos o tres átomos de cloro por sus altas actividades catalíticas.
- Los catalizadores que muestran un mejor balance actividad/IF son el A-13 y A-16.
- Las variaciones en cuanto a temperatura de fusión y cristalización son muy leves, a excepción del A-14, y A-24.
- Los porcentajes de cristalinidad obtenidos corroboran que los PE obtenidos son PEAD.
- La presencia de los aditivos halogenados en el sistema catalítico no altera apreciablemente el grado de cristalinidad de los polietilenos obtenidos.
- La carta de control Shewart es una herramienta eficiente para el estudio de la variación del comportamiento de la actividad catalítica de los reactores, y permite detectar las posibles causas de la variación.

VII. RECOMENDACIONES

A continuación se presentan algunas recomendaciones para estudios posteriores, relacionados al tema que nos ocupa en la realización de este trabajo, y son las siguientes:

- Realizar estudios que involucren la selección de la temperatura y presión óptimas de operación, en el proceso de polimerización y para los aditivos con mejor desempeño, en función de optimizar aún más la actividad catalítica.
- Realizar estudios del efecto de la concentración del TEA, y el etileno sobre el peso molecular para los aditivos con mejor desempeño.
- Realizar estudios de copolimerización con α -olefinas, para determinar el rango de regulación de la densidad del PEAD, para los aditivos con mejor desempeño.
- Realizar pruebas de polimerización con otros aditivos alifáticos dibromados y diclorados, basado en los buenos resultados obtenidos en este trabajo.

VIII. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- ASTM, Designation: D 1238-95. Standard Test Method for flow rates of thermoplastics by extrusion plastomer
- AGUIRRE, L.(2002). Desarrollo y adaptación a nivel laboratorio del proceso de polimerización de etileno tipo suspensión que se lleva a cabo en el Complejo Petroquímico El Tablazo. Trabajo Especial de grado, Ingeniería Química, Universidad Simón Bolívar, Caracas.
- ALVAREZ, K.(2001). Influencia del Mg y Zn en la polimerización de etileno empleando como precursores catalíticos complejos metalocénicos. Trabajo especial de grado. Universidad Metropolitana. Caracas.
- BÖHM L. L., BILDA D., BREUERS W., ENDERLE H. F., LECHT R. .(1995). The microreactor model- guideline for PE-HD process and product development. Frankfurt: Verlas Berlín Heidelberg.
- BOX G., HUNTER W, HUNTER J. S.(1978). Statistics for experimenters. An introduction to design, Data Analysis, and Model Building. Ediciones John Wiley&Sons, Inc. New York/United States of America.
- BRYDSON, J. A.,(1977). Materiales Plásticos. Madrid/ España.
- CANN K., KAROL F.,(1990) Union Carbide Chemical and Plastics Company Inc, US Patent Office, 4,892,853.
- CHEMISCHE WERKE HÜLS ARTIENGESELLSCHAFT, London Patent Office, 1,061,190, 1967.
- CHOI H., KIM J., KO Y., WOO S.(1997). Prediction of the molecular weight of polyethylene produced in a semibath slurry reactor by computer simulation. Ind. Eng. Chem .American Chemical Society (1337-1342).
- DEL AMO FERNANDEZ B.(1995A). Polietileno (I): Propiedades y Sistemas Catalíticos. Revista de Plásticos Modernos, Número 467, 442-447.

- DEL AMO FERNANDEZ B.(1995B). Polietileno (III): Procesos de Polimerización. Revista de Plásticos Modernos, Número 469, 42-43.
- DIAZ A., ORTEGA H., LÓPEZ F., MATOS O., Y COLS.(2001) INPETUS®: catalizador Ziegler-Natta avanzado para la producción de polietileno. Un ejemplo exitoso de desarrollo y comercialización. XVIII Simposio Iberoamericano de Catálisis. Margarita/Venezuela.
- FESSENDEN JOAN S. Y FESSENDEN RALPH J.(1983). Química Orgánica. Grupo Editorial Iberoamericana. DF/ México.
- FREGONESE D., MORTARA S., BRESADOLA S..(2001). Journal of molecular catálisis A: Chemical 172. 89-95 págs.
- GAROFF T., JOHANSSON S., PERSONEN k., WALDVOGEL P, Y LINDGREN (2002). Decrease in activity caused by hydrogen in Ziegler-Natta ethane polymerization. European Polymer Journal 38.(121-132) págs.
- GONZÁLEZ JOSÉ, ALVAREZ JON, GONZALEZ MARÍA Y GONZALEZ JUAN.(1989). Polimerización de etileno en fase gas (II). Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Universidad del País Vasco. España.
- HERMANN H. F Y BÖHM L. L.(1991). Polymer communications.Vol 32 N° 2, 5-61.
- KAMINSKY W.(2000). Polymerization Catalysis. Catalysis Today. 62. (23-34).
- KAMINSKY Y ARNDT.(1995). Ziegler Natta polymerization reactions. 2405-2411.
- KOMIYA S.(1998). Synthesis of organometallic compounds. a practical guide.tokyo: Editorial John Wiley & Sons.
- KRAUSE/LANGE(1970). Introducción Al Análisis Químico De Los Plásticos. Madrid: Editorial Blume.
- MALPASS D.,(1987) Exxon Research & Engineering Co, US Patent Office, 4,657,998.

- MADRUGA E. L.(1995). Que es un polímero. Revista de Plásticos Modernos, Número 466.
- MCKETTA. J. J.(1992). Encyclopedia of Chemical Processing and Design. Vol 40. New York: Editorial Marcel Dekker, Inc.
- MILLAR, B, MC NALLY, G. M Y MURPHY, W.R,(2002). Single capillary rheometer technique for determining molecular weight distribution of conventional and metallocene catalysed polyethylenes. Polymer Processing Research Centre, Queen's University Belfast, N. Ireland.
- ORTEGA H.(1995). Studies with Ziegler-Natta and Metallocene Catalysts for the Production of Polyethylenes with Desirable Morphological and Structural Properties. Trabajo de Ph.D., Universidad de Manchester. Instituto de Ciencia y Tecnología, Inglaterra.
- NISI A.(1986). Método de decisión múltiple binario. Jornada de instrumentación y sistemas de control del 23 al 25 abril. Empresa Atabesa Ing. S.A.
- TAIT P. J. T.(1989). Comprehensive Polymer Science, ed. G. C. Eastman, A. Ledwith, S. Russo y P. Sigwalt, Pergamon Press, Oxford, vol. 4, p. 1.
- VANDENBERG E., ROCK MANOR B.,(1967) Delaware Corp. US Patent Office, 3,354,139.
- VAN DER VEN. S.(1990), Polypropylene and other olefins: polimerization and characterization, Studies in Polymer Science 7, Elsevier, Amsterdam, p. 368.
- VELASCO, M.(1980). Los Polímeros, Síntesis y Caracterización. Primera edición. Mexico: Editorial Limusa.
- WADE, L. G.(1993). Química orgánica, Segunda Edición. México. Prentice Hall Hispanoamericana S.A. 1240-1249.

VIII.1. DOCUMENTOS EN LÍNEA:

- Jornal de plásticos. Curso Básico Intensivo De Plásticos. (Abril 2002), [en línea]. Brasil. Disponible en: <http://www.jorplast.com.br/index.htm>.
- Procesos Virtuales. Procesos Industriales El Polietileno(2002), [en línea]. Bogotá/ Colombia. Disponible en: <http://www.procesosvirtuales.com>
- Macrogaleria. Nivel 1 al 5. Departamento de la ciencia del polímero. Universidad de Mississippi Meridional, 2002. Disponible en: www.pscr.usm.edu/macrog/index.htm
- Plástico. Equipo auxiliar, Medidores de índice de fluidez. Artículos y reportajes.(Mayo 2003). Comunidad vertical de B2B portales. Disponible en: [www. Plasticos.com](http://www.Plasticos.com).

IX. APÉNDICES

IX.1. APÉNDICE A. TERMOGRAMAS DEL ANÁLISIS DE DSC REALIZADOR A LOS POLÍMEROS OBTENIDOS.

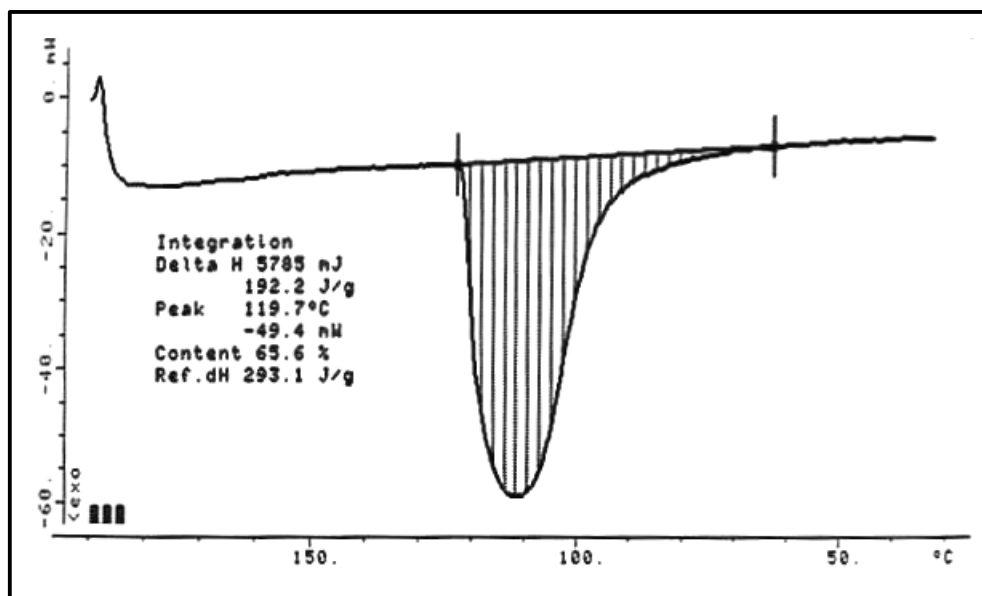


Figura 34. Termograma del proceso de enfriamiento para el PE obtenido a nivel industrial.

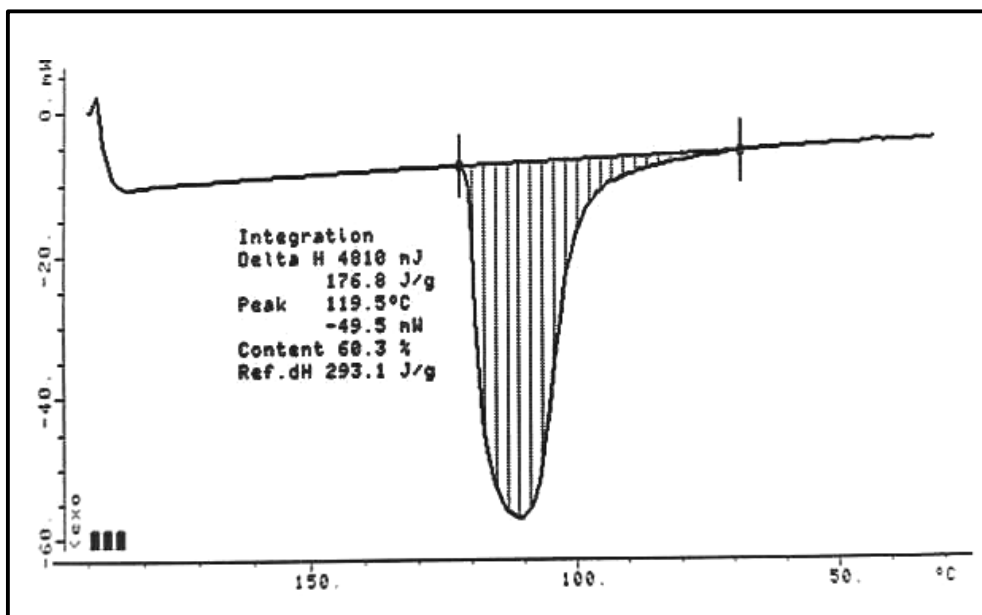


Figura 35. Termograma del proceso de enfriamiento para el PE obtenido empleando el catalizador INPETUS®.

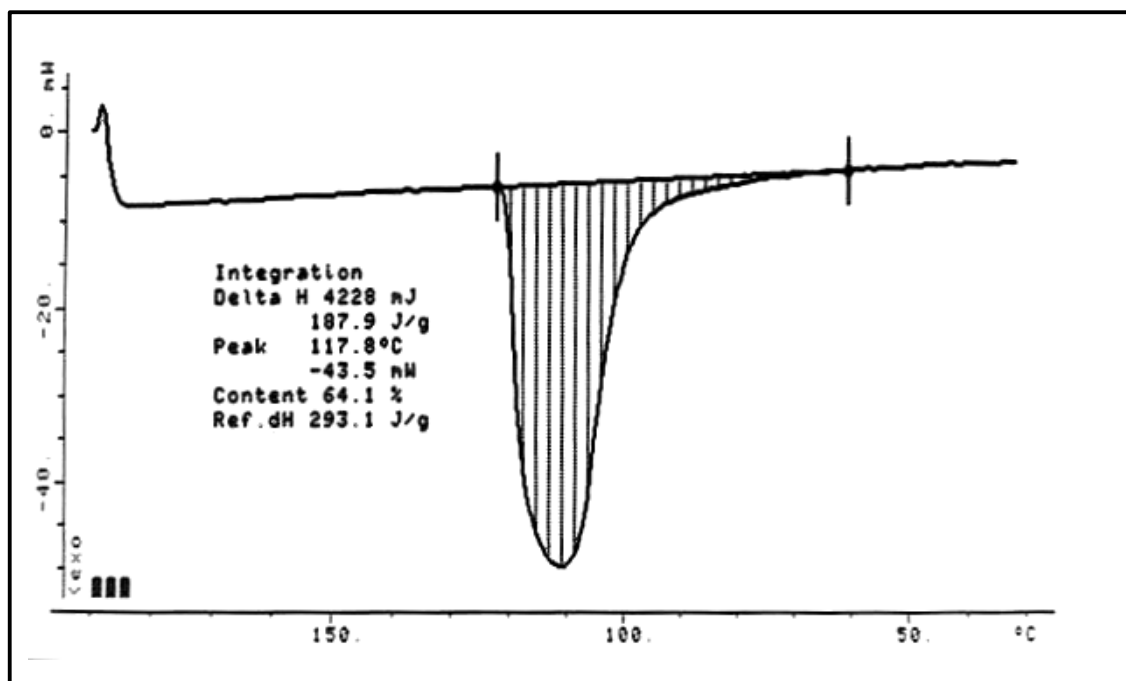


Figura 36. Termograma del proceso de enfriamiento para el PE obtenido empleando el catalizador INPETUS® con el aditivo A-5.

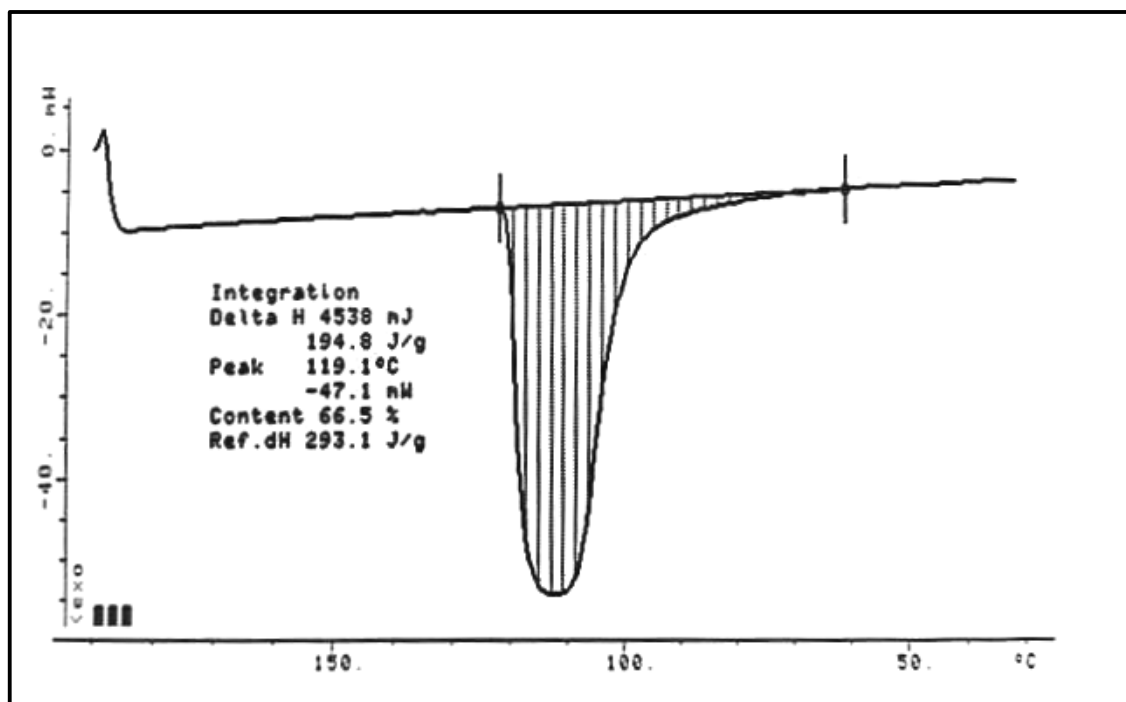


Figura 37. Termograma del proceso de enfriamiento para el PE obtenido empleando el catalizador INPETUS® con el aditivo A-9.

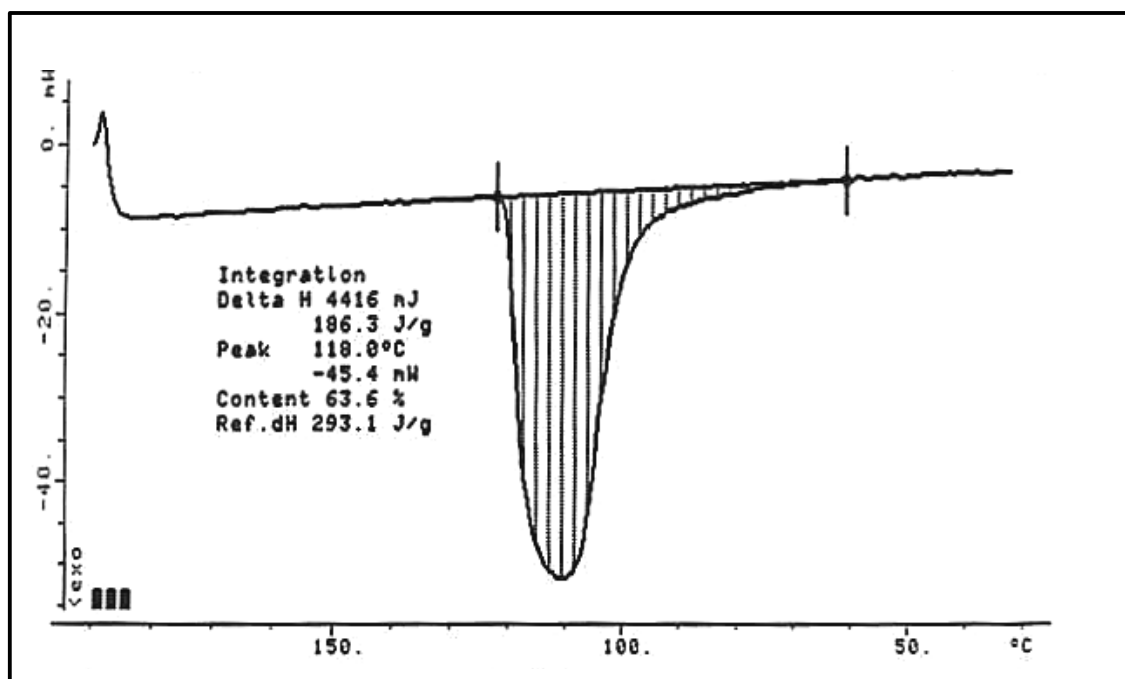


Figura 38. Termograma del proceso de enfriamiento para el PE obtenido empleando el catalizador INPETUS[®] con el aditivo A-10.

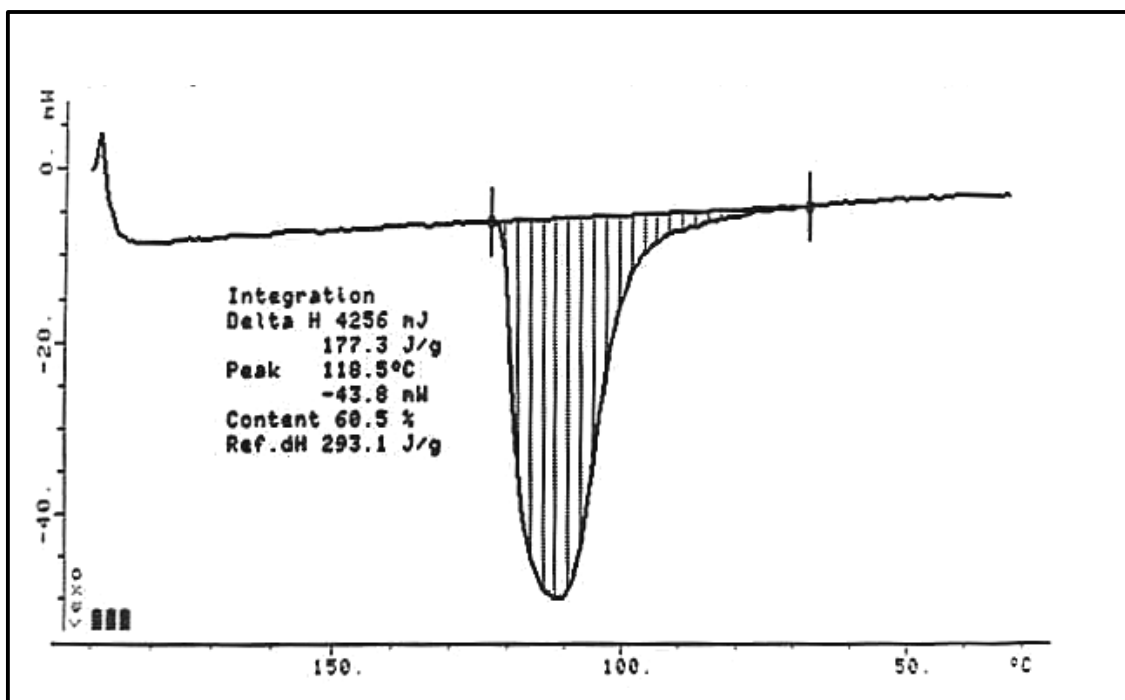


Figura 39. Termograma del proceso de enfriamiento para el PE obtenido empleando el catalizador INPETUS[®] con el aditivo A-13.

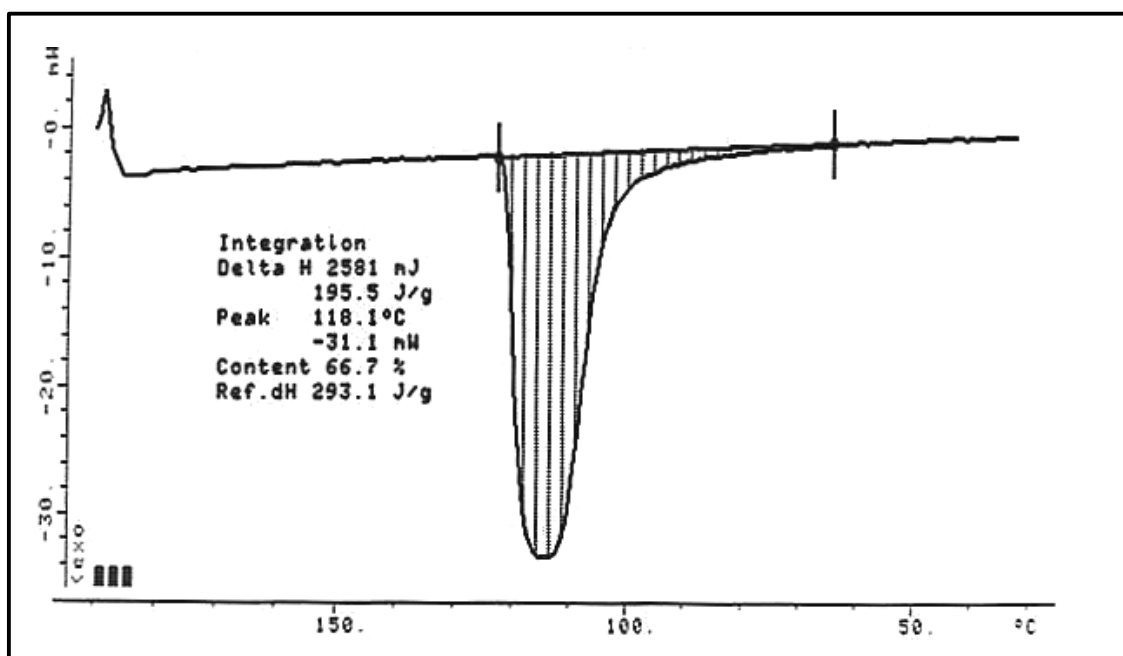


Figura 40. Termograma del proceso de enfriamiento para el PE obtenido empleando el catalizador INPETUS[®] con el aditivo A-14.

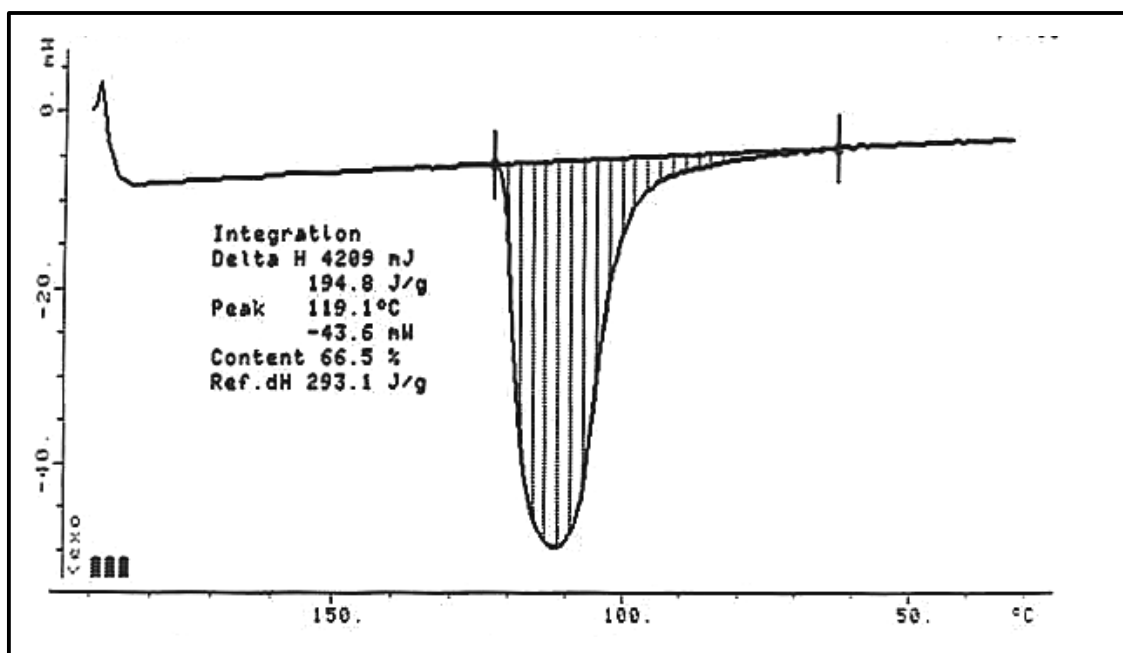


Figura 41. Termograma del proceso de enfriamiento para el PE obtenido empleando el catalizador INPETUS[®] con el aditivo A-16.

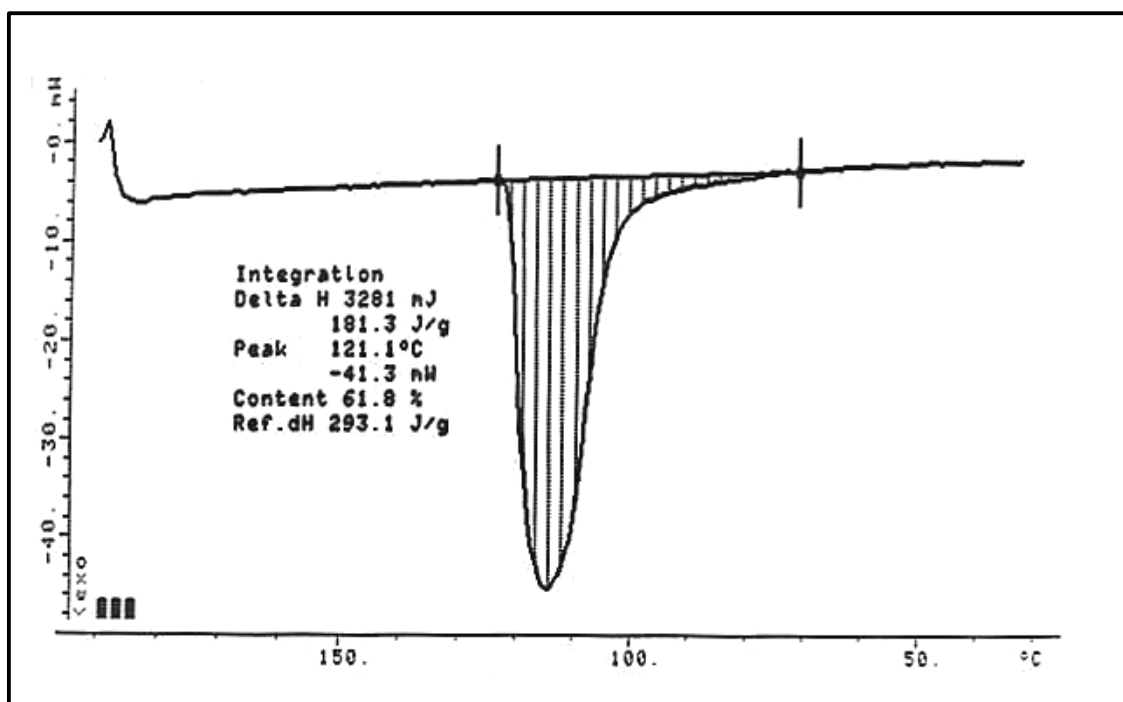


Figura 42. Termograma del proceso de enfriamiento para el PE obtenido empleando el catalizador INPETUS® con el aditivo A-24.

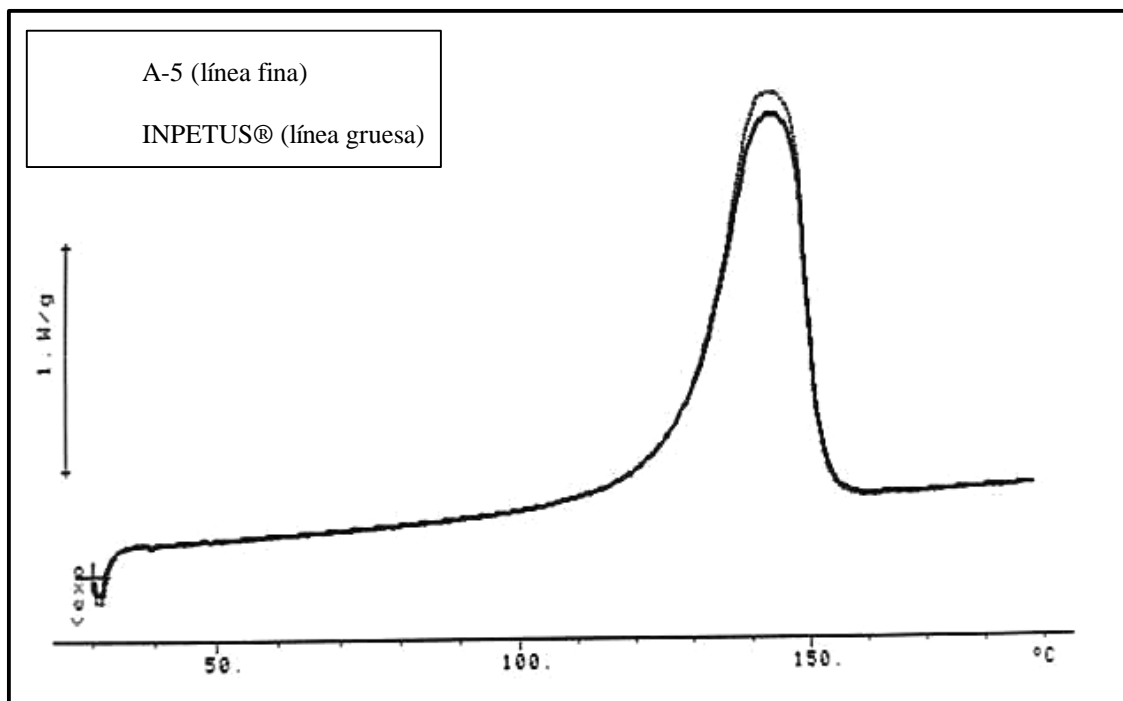


Figura 43. Comparación entre los termogramas del proceso de calentamiento para los PEs obtenidos empleando el catalizador INPETUS® y el A-5.

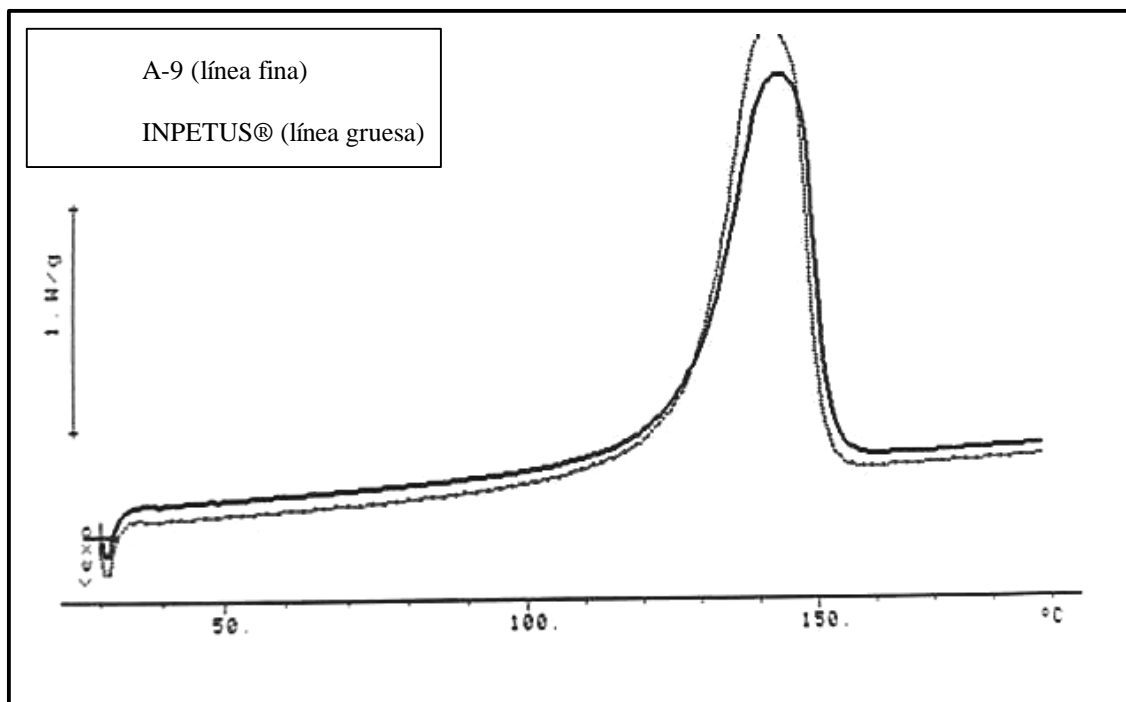


Figura 44. Comparación entre los termogramas del proceso de calentamiento para los PEs obtenidos empleando el catalizador INPETUS® y el A-9.

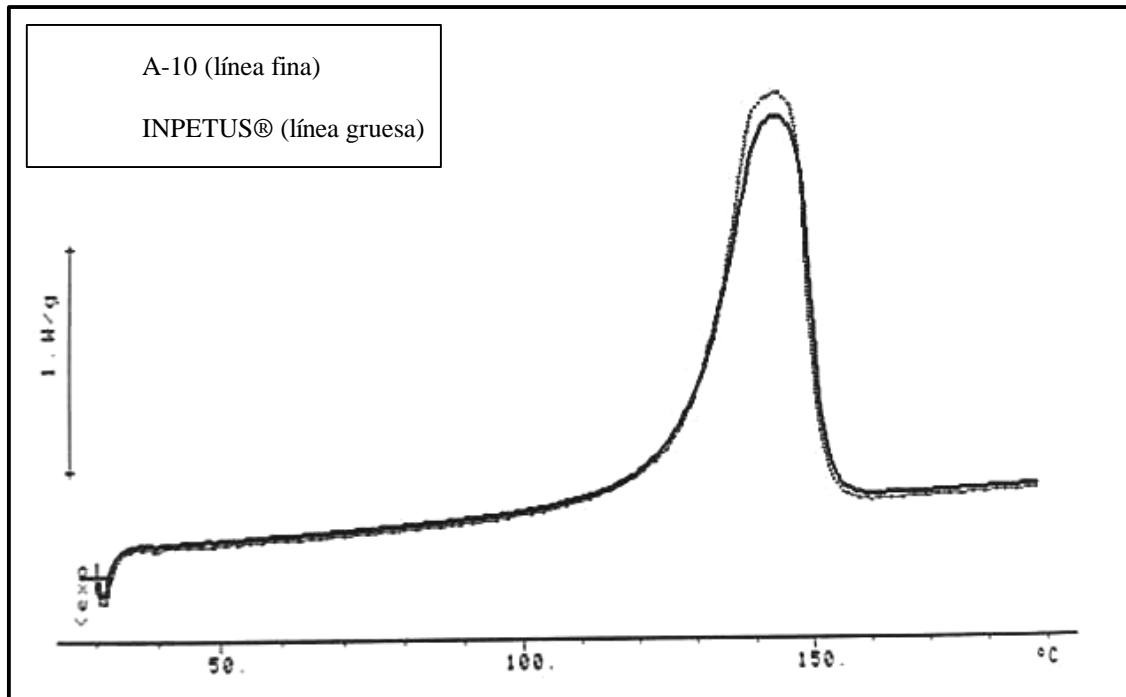


Figura 45. Comparación entre los termogramas del proceso de calentamiento para los PEs obtenidos empleando el catalizador INPETUS® y el A-10.

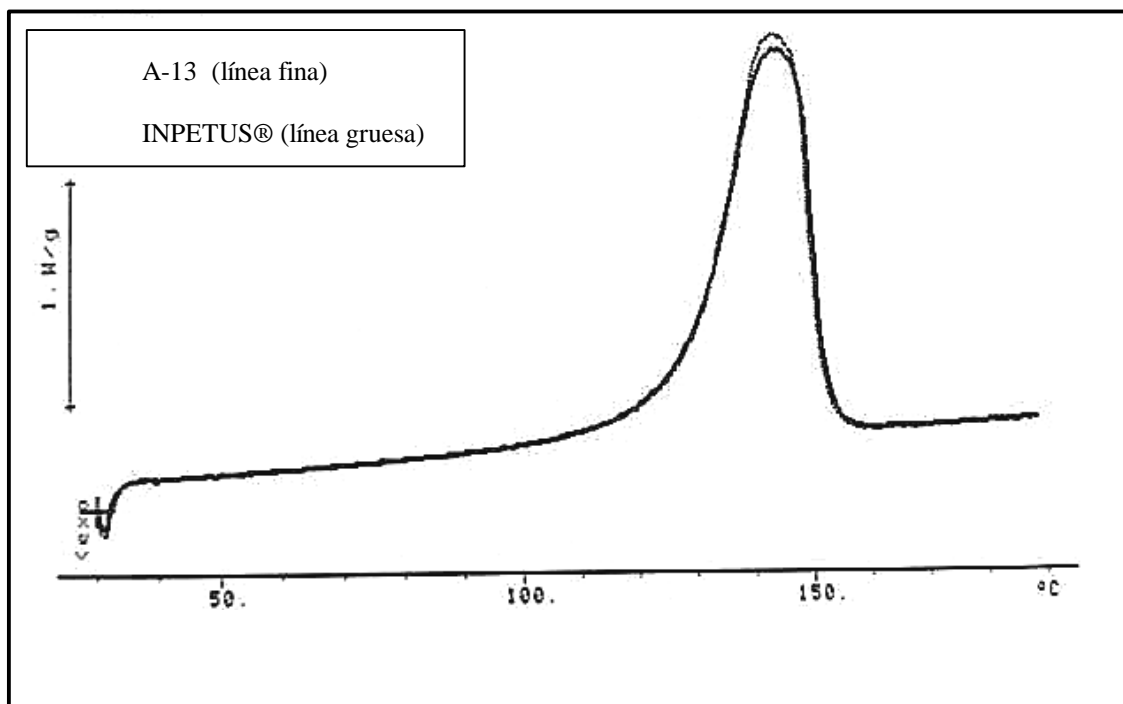


Figura 46. Comparación entre los termogramas del proceso de calentamiento para los PEs obtenidos empleando el catalizador INPETUS® y el A-13.

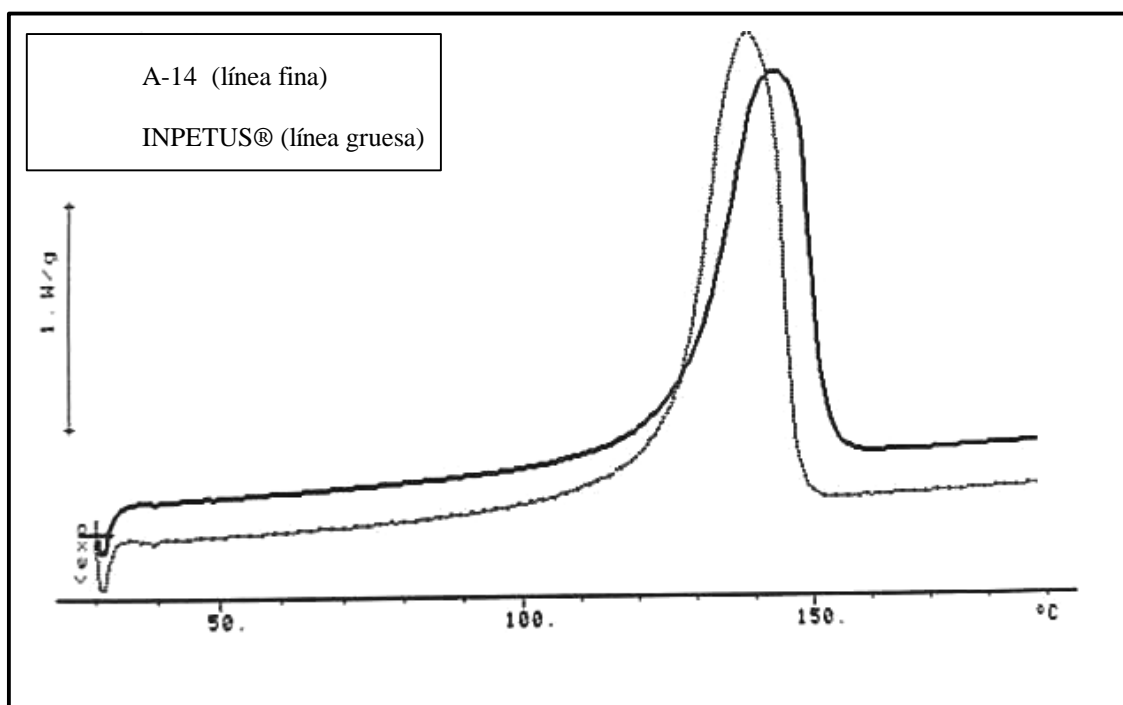


Figura 47. Comparación entre los termogramas del proceso de calentamiento para los PEs obtenidos empleando el catalizador INPETUS® y el A-14.

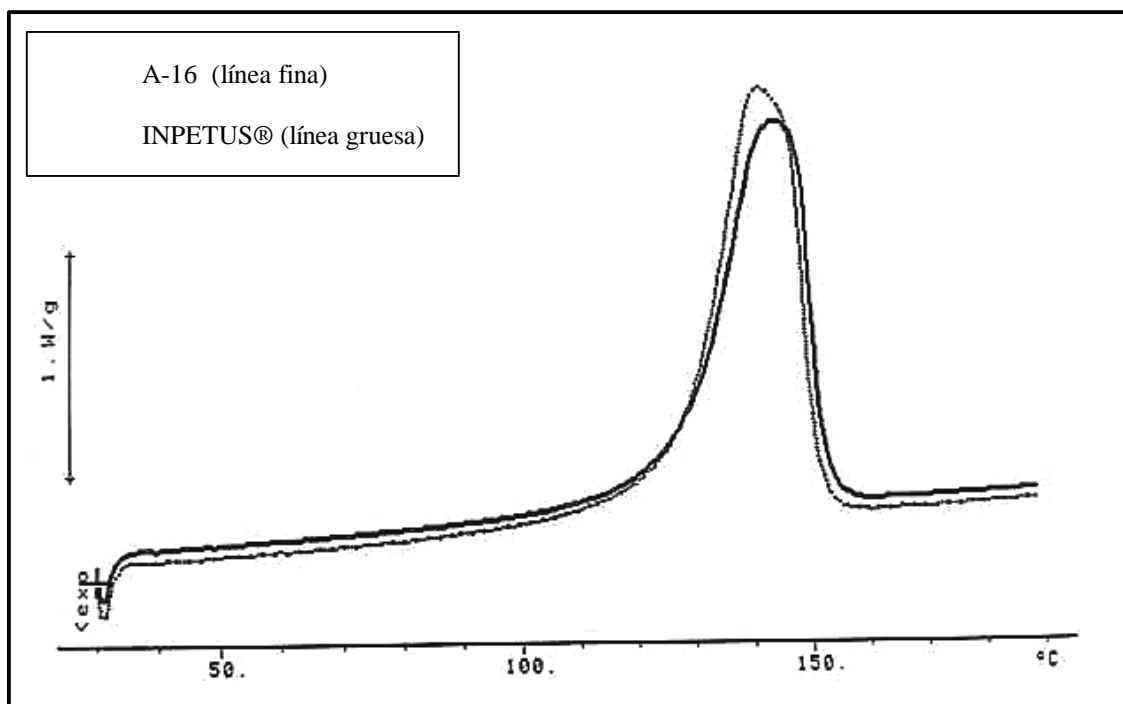


Figura 48. Comparación entre los termogramas del proceso de calentamiento para los PEs obtenidos empleando el catalizador INPETUS® y el A-16.

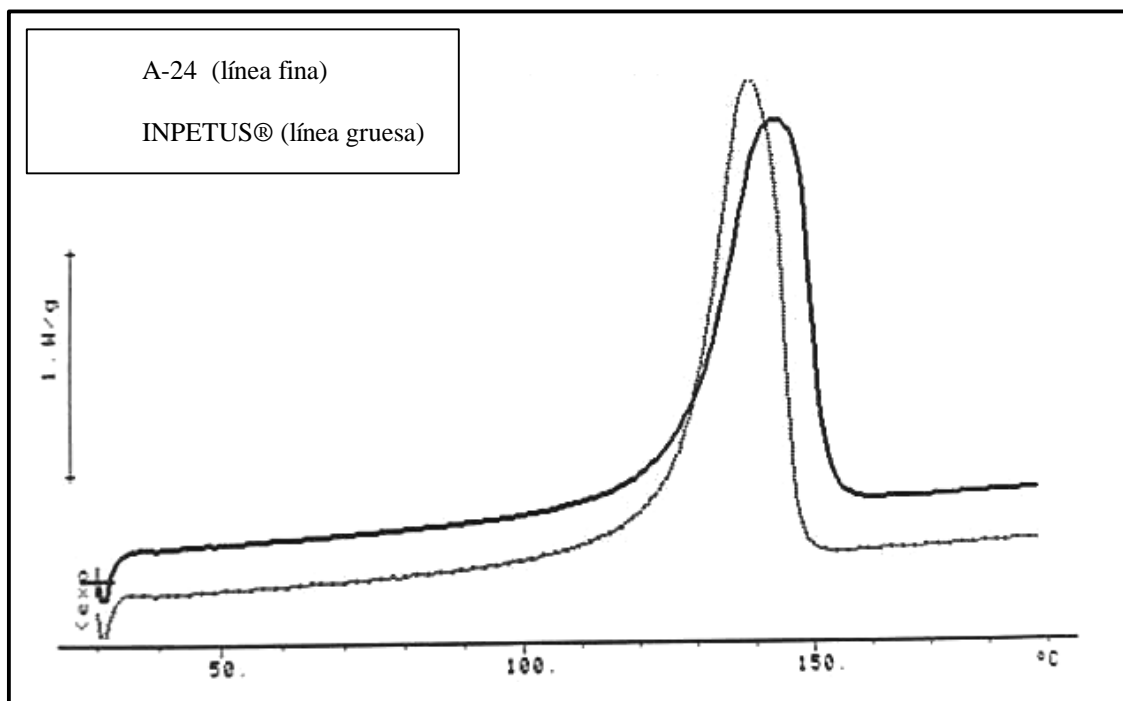


Figura 49. Comparación entre los termogramas del proceso de calentamiento para los PEs obtenidos empleando el catalizador INPETUS® y el A-24.