

## DESARROLLO DE UN MODELO CINÉTICO PARA LA POLIMERIZACIÓN DE ETILENO CON CATALIZADORES NO-METALOCÉNICOS DE CROMO

ALÍ GABRIEL LARA<sup>1</sup>, JOSÉ PAPA<sup>1</sup>, CARMEN ALBANO<sup>1,2</sup>, ARQUÍMEDES KARAM<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela

<sup>2</sup>Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Caracas, Venezuela.

email: ali.lara@ucv.ve; carmen.albano@ucv.ve; jose.papa@ucv.ve

Recibido: abril de 2011

Recibido en forma final revisado: diciembre de 2011

### RESUMEN

El presente artículo tiene como objetivo el modelado cinético de la polimerización de etileno usando catalizadores no-metalocénicos basados en cromo a fin de correlacionar los datos experimentales obtenidos. Para lograr este fin, se propuso un modelo matemático con el cual se evaluaron dos mecanismos de reacción: el primero de coordinación/inserción, y el segundo de coordinación/inserción/transferencia de etileno. Para la resolución del sistema de ecuaciones, se desarrolló una rutina en Matlab® conformada por tres módulos con los cuales se inicializaron los parámetros cinéticos desconocidos y se minimizó la suma de los cuadrados de las diferencias entre los valores de tasas de producción horaria calculados y los experimentales. Las tasas predichas fueron comparadas, mediante técnicas estadísticas, con los valores experimentales obteniéndose un coeficiente de regresión  $R^2 = 0,989$ . Del análisis del efecto de la concentración de etileno sobre las velocidades de reacción, se observó que cuando la temperatura es menor a 302 K, la reacción es de primer orden a bajas concentraciones de etileno, y a altas concentraciones de etileno es de orden cero. Cuando la temperatura es igual o mayor a 302 K, la reacción resulta de primer orden para todo el rango de concentraciones de etileno considerado en este trabajo.

*Palabras clave:* Modelado, Cinético, Polimerización, Etileno, No-metalocénico.

### KINETIC MODELING OF ETHYLENE POLYMERIZATION OVER CHROMIUM NON-METALLOCENE CATALYSTS

#### ABSTRACT

This work was focused on the kinetic modeling of ethylene polymerization over homogeneous chromium non-metallocene catalyst in order to correlate the experimental data obtained. Pursuing this objective, a mathematical model which evaluates two reaction mechanisms was proposed: the first, coordination/insertion and the second, coordination/insertion/transfer of ethylene. To solve the system of equations, a routine in Matlab® was developed which is a set of two modules. The first module is the starting seeds for all unknown kinetic parameters, and the second one is a regression algorithm whose purpose is minimize the sum of the squares of the differences between the calculated reaction rate and experimental data. The predicted rates were compared with experimental data available, using statistical techniques, with regression coefficient  $R^2 = 0,989$ . From the analysis of the effect of ethylene concentration over reaction rates, it was observed that when the temperature is less than 302 K, the polymerization is a first-degree reaction at low concentrations of ethylene, while at high concentrations becomes a zero-degree reaction. By contrast, when the reaction temperature is equal or greater than 302 K, it is a first-degree reaction over the entire range of ethylene concentrations.

*Keywords:* Modeling, Kinetics, Polymerization, Ethylene, Non-Metallocene.

### INTRODUCCIÓN

Los descubrimientos de la polimerización estereoselectiva y los catalizadores organometálicos durante los años 50, iniciaron una cadena de innovaciones que promovió un

rápido crecimiento de la industria de las poliolefinas. Hoy en día, poliolefinas como el polietileno y polipropileno han sido reconocidas como materiales que son económicamente atractivos y cuentan con una producción mundial de alrededor de 200 MMt anuales (Knuuttila, 2004).

Las innovaciones tecnológicas en la producción de olefinas, están íntimamente relacionadas con el desarrollo de las estructuras de los catalizadores y los avances en la ingeniería de las reacciones de polimerización (Mulhaupt, 2003).

El grupo de investigación del Laboratorio de Polímeros del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC) y del Laboratorio de Polímeros de la Escuela de Ingeniería Química de la UCV, han realizado estudios experimentales conjuntos para el desarrollo y la evaluación de complejos catalíticos no-metalocénicos, basados en metales de transición tempranos y tardíos, que pueden ser utilizados en la polimerización de etileno (Viña, 2006).

En específico, se ha producido polietileno de alta densidad (PEAD) mediante catálisis homogénea empleando catalizadores no-metalocénicos basados en cromo en un amplio rango de condiciones experimentales. Con la finalidad de conocer si el proceso antes mencionado es escalable a nivel industrial, se requiere llevar a cabo un estudio cinético detallado de las reacciones químicas a fin de interpretar el fenómeno catalítico con distintos mecanismos y condiciones de reacción para poder optimizar dicho proceso.

Sobre la base de este requerimiento, en el presente trabajo se desarrolla un modelo matemático que permitirá representar el mecanismo y cinética de producción del PEAD que ha sido producido mediante catálisis homogénea empleando catalizadores no-metalocénicos basados en cromo. Este trabajo resulta importante, por que la literatura sobre cinética de polimerización usando este catalizador es escasa. Por lo tanto, este modelaje permite correlacionar los datos experimentales con las condiciones de operación para predecir el rendimiento en polietileno.

## FUNDAMENTO TEÓRICO

La clasificación de los mecanismos de polimerización catalítica, se basa en la simple observación de cómo se lleva a cabo la ruptura de los enlaces químicos y la formación de los otros durante la reacción, lo cual puede ocurrir mediante mecanismos hemolíticos o heterolíticos. Los primeros involucran la formación de radicales libres y los segundos, la formación de especies iónicas intermedias. En cada caso, el catalizador simplemente favorece el movimiento de electrones involucrados, tanto en la ruptura como en la formación de los enlaces.

En el presente estudio, la reacción de interés se realiza en fase homogénea ya que el catalizador y cocatalizador se encuentran disueltos en el solvente (tolueno), aunque una vez que la polimerización comienza el polímero

formado aparece como un precipitado de la solución. Estos catalizadores ofrecen además la ventaja de ser muy versátiles por que, con pequeñas variaciones en su estructura o en las condiciones de operación, permiten la producción desde PEAD hasta polietilenos con diversos niveles de ramificación (Lo & Ray, 2005).

El comportamiento de este sistema, ha sido interpretado mediante un mecanismo que combina una etapa de “migración” con otra de “propagación de cadena” y una implementación de estas ideas ha sido propuesta por Simón *et al.* (1999) para interpretar datos de producción del PEAD.

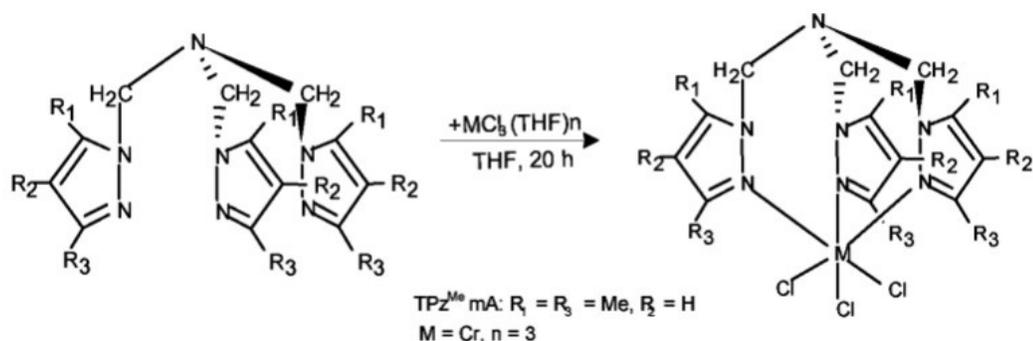
Existen varios esquemas mecanísticos que pueden ser considerados para describir el proceso de polimerización de olefinas. Sin embargo, todos tienen como paso común que el monómero deba ser previamente coordinado al centro activo metálico para que, posteriormente, pueda ser insertado en el enlace metal-polímero. Esto induce a un comportamiento cinético que se encuentra relacionado tanto con la bien conocida ley de velocidad de Michaelis-Menten para catálisis enzimática en medio homogéneo, como con la cinética de Langmuir-Hinshelwood para catálisis heterogénea (Marques, 1997).

En general, el proceso de polimerización es altamente complejo debido al número de reacciones que se llevan a cabo simultáneamente y a la cantidad de factores que influyen sobre su comportamiento. Entre estos factores se tiene los que son atribuibles a la infraestructura del sistema, como la configuración del reactor, velocidad de agitación y el solvente empleado; a las condiciones experimentales, tales como temperatura, presión, tiempo de reacción, relación pre-catalizador/co-catalizador, concentración de monómero; y a los fenómenos difusionales, estabilidad de solución de la especie activa, entre otras.

## TÉCNICAS EXPERIMENTALES

La síntesis del complejo de cromo (III) se realizó a partir del esquema de reacción presentado en la Figura 1 usando las técnicas de Schlenck. Las cantidades empleadas fueron las siguientes: 120 mg (0,32 mmol) de tricloruro de tris (tetrahidrofurano) de cromo (III) ( $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ ) y 114,5 mg (0,34 mmol) del ligando tris(3,5-dimetil pirazolil metil)amina. El producto obtenido fue un sólido de color verde claro.

Las reacciones de polimerización fueron realizadas bajo atmósfera inerte, utilizando las técnicas de caja seca, con tolueno como solvente y polimetilaluminóxano (P-MAO) como cocatalizador (13,5% P/P Al,  $\rho = 0,91 \text{ g/cm}^3$ ). El



**Figura 1.** Síntesis de complejo  $\text{TPz}^{\text{R}}\text{mACrCl}_3$

reactor tipo Büchi utilizado, estaba conformado por un vaso de vidrio de 250 mL, controladores de presión, de temperatura y de agitación mecánica. El etileno (grado 5) y los gases inertes (nitrógeno y argón) se utilizaron después de purificarlos a través de columnas de catalizadores BASF (remoción de oxígeno) y tamices moleculares de 4 Å (remoción de humedad). En la Tabla 1, se presenta el rango de las variables estudiadas, donde se indica el rango de rpm dentro del cual la velocidad de agitación no afecta la cinética de polimerización.

**Tabla 1.** Lista de variables de estudio

Variables	Rango
Velocidad de mezclado (rpm)	350 – 700
Presión de etileno, P (bar)	0,5 – 5,0
Tiempo de reacción, t (h)	0,5 – 5,0
Temperatura, T (°C)	10 – 40

Para realizar las pruebas de polimerización, inicialmente se acondicionó el sistema con una solución de tolueno en P-MAO (80 mL) presurizando con gas inerte (argón) en agitación permanente, luego se transfirió la solución de tolueno (20 mL) junto al catalizador disuelto mientras se mantenía la agitación de la mezcla para uniformar su composición. A continuación se cambió la atmósfera de argón por una de etileno bajo las condiciones programadas para la experiencia manteniendo la agitación durante el tiempo de reacción establecido; finalmente, la reacción se detuvo mediante la inyección de una solución al 10% de ácido clorhídrico en etanol. El polímero obtenido fue lavado, filtrado a succión y secado en la estufa al vacío hasta obtener peso constante (Viña, 2006). Los resultados de las distintas corridas realizadas para la polimerización del etileno, se presentan en la Tabla 2.

## MODELADO CINÉTICO

Para describir el proceso de polimerización, se dividió la reacción global en etapas más sencillas denominadas reacciones químicas elementales. Cada una de estas reacciones elementales tiene asociados uno o varios

parámetros cinéticos, inicialmente desconocidos. Asimismo, se presume que uno de estos pasos intermedios ocurre más lentamente y, por ende, controla la velocidad global de la reacción.

El mecanismo de reacción propuesto para interpretar los resultados experimentales se basa en las siguientes suposiciones:

- El catalizador y cocatalizador son completamente solubles en el solvente y su cantidad se mantiene constante durante la reacción.
- El crecimiento de la cadena polimérica se debe al enlace de una molécula de etileno con la próxima cadena polimérica activada disponible.
- No hay gradiente de temperatura y la concentración de reactante es uniforme.
- No se incluyeron los efectos difusionales, por lo tanto las velocidades de reacción son controladas solo por los efectos cinéticos con la temperatura y las composiciones de productos y reactantes uniformes.
- Los efectos de temperatura sobre todas las constantes cinéticas fueron descritos según la ecuación de Arrhenius.
- Se considera que la concentración de etileno en la fase líquida es proporcional a su presión en la fase gaseosa.
- Se desprecia el volumen de polímero formado en comparación con el volumen total del reactor por lo tanto el volumen de la fase gaseosa se considera constante.
- Las concentraciones de catalizador formado en el medio reaccionante son lo suficientemente bajas como para evitar problemas de solubilidad y que la cantidad que se pierde con el polímero precipitado es despreciable.

**Tabla 2.** Resultados experimentales de polimerización de etileno

Run	RPM	T (°C)	P (bar)	t (h)	Masa Polím. (g)	Actividad *kg PE/mol Cr./h/ bar
1	350	25	1	1	0,32	53,33
2	350	25	1	1	0,24	40,00
3	500	25	1	1	0,70	116,67
4	500	25	1	1	0,74	123,33
5	600	25	1	1	0,37	61,67
6	600	25	1	1	0,19	31,67
7	700	25	1	1	0,28	46,67
8	700	25	1	1	0,36	60,00
9	500	25	0,5	1	0,25	83,33
10	500	25	0,5	1	0,20	66,67
11	500	25	2	1	0,37	30,83
12	500	25	2	1	0,54	45,00
13	500	25	3	1	1,63	90,56
14	500	25	3	1	1,65	91,67
15	500	25	3	1	1,60	88,89
16	500	25	5	1	1,93	64,33
17	500	25	5	1	2,00	66,67
18	500	25	5	1	2,10	70,00
19	500	10	1	1	0,23	38,33
20	500	10	1	1	0,21	35,00
21	500	15	1	1	0,32	53,33
22	500	15	1	1	0,25	41,67
23	500	25	1	1	0,70	116,67
24	500	25	1	1	0,72	120,00
25	500	25	1	1	0,74	123,33
26	500	30	1	1	0,30	50,00
27	500	25	1	1	0,29	48,33
28	500	40	1	1	0,19	31,67
29	500	40	1	1	0,21	35,00
30	500	50	1	1	0,93	155,00
31	500	50	1	1	0,88	146,67
32	500	10	0,5	1	0,22	73,33
33	500	10	0,5	1	0,19	63,33
34	500	10	2	1	0,40	33,33
35	500	10	2	1	0,36	30,00

**...continuación Tabla 2.**

36	500	10	3	1	0,35	19,44
37	500	10	3	1	0,30	16,67
38	500	10	5	1	0,67	22,33
39	500	10	5	1	0,63	21,00
40	500	40	0,5	1	0,11	36,67
41	500	40	0,5	1	0,10	33,33
42	500	40	2	1	0,66	55,00
43	500	40	2	1	0,69	57,50
44	500	40	3	1	0,96	53,33
45	500	40	3	1	1,10	61,11
46	500	40	5	1	2,70	90,00
47	500	40	5	1	2,20	73,33
48	500	25	1	0,5	0,11	36,67
49	500	25	1	0,5	0,14	46,67
50	500	25	1	0,75	0,20	44,44
51	500	25	1	0,75	0,22	48,89
52	500	25	1	1,5	0,93	103,33
53	500	25	1	2	0,30	25,00
54	500	25	1	2	0,24	20,00
55	500	25	1	2,5	0,33	22,00
56	500	25	1	2,5	0,36	24,00

\*kg PE/mol Cr./h/ bar: peso de polímero/moles de catalizador/hora/presión

Cabe destacar que Viña (2006), al realizar el análisis de Resonancia Magnética Nuclear de  $^{13}\text{C}$  (RMN $^{13}\text{C}$ ) a los polietilenos sintetizados, concluyó que éstos son altamente lineales debido a que presentan un desplazamiento químico entre 29 y 30 ppm que corresponde a los carbonos metilénicos y otro a 5,25 ppm que es débil y que se relaciona con los protones olefínicos. La integración de estas señales indica que la proporción de los grupos metilénicos es alta al compararla con los grupos olefínicos, lo que demuestra que son polietilenos lineales. Por lo tanto, en el presente trabajo se desestimó la reacción de transferencia de cadena por  $\text{H}_2$  en el mecanismo cinético ya que la misma es precursora de polietilenos ramificados. De esta manera, el mecanismo propuesto se presenta en la Tabla 3. El modelo matemático se conforma por las ecuaciones constitutivas para todas las especies presentes en el reactor: Polímero en crecimiento de longitud de cadena  $n$   $P^*(n)$ , etileno  $E$ , cadena polimérica viva  $R^*(n)$ , polímero inactivo  $D(n)$ , sitio activo potencial  $N_{\text{Al}}(0)$  y basado en las siguientes suposiciones:

(a) la reacción se lleva a cabo en un reactor tipo semi-carga,

- (b) al agregar el catalizador al solvente se forma una cierta cantidad de centros activos cuya concentración inicial es  $C_T$  y solo varía con la velocidad de la reacción de terminación,
- (c) la reacción de iniciación es muy rápida, irreversible y no contribuye sensiblemente a la cantidad total de etileno consumido,
- (d) las velocidades de las reacciones 1 a 5 no dependen del peso molecular del polímero coordinado al centro activo,
- (e) la localización del sitio activo se ubica siempre en el carbón terminal de la cadena polimérica y, finalmente,
- (f) que para las reacciones que involucran las especies intermedias se cumple la aproximación de estado pseudo-estacionario (Boudart, 1974).

**Tabla 3.** Esquema de mecanismo de reacción propuesto

Reacción	Tipo	Mecanismo
$i$	Iniciación	$P^*(0) + E \xrightarrow{k_{mi}} P^*(1)$
1	Coordinación	$P^*(n) + E \xrightarrow{k_c} R^*(n)$
2	Inserción	$R^*(n) \xrightarrow{k_{ms}} P^*(n+1)$
3	Transferencia de Etileno	$R^*(n) \xrightarrow{k_{te}} D(n) + P^*(1)$
4	Transferencia de Aluminio	$P^*(n) + Al \xrightarrow{k_{tal}} D(n) + N_{Al}(0)$
5	Reiniciación de Aluminio	$N_{Al}(0) + E \xrightarrow{k_{at}} P^*(1)$
$t$	Desactivación	$P^*(n) \xrightarrow{k_{ds}} D(n) + N$

De esta manera los balances quedan:

$$\frac{d[R^*(n)]}{dt} = k_c [E][P^*(n)] - (k_{ins} + k_{te})[R^*(n)] \cong 0 \quad (1)$$

$$\frac{d[N_{Al}(0)]}{dt} = k_{tal} [Al][P^*(n)] - k_{at} [E][N_{Al}(0)] \cong 0 \quad (2)$$

$$\frac{d[E]}{dt} = - (k_{at} [N_{Al}(0)] + k_c [P^*(n)]) [E] \quad (3)$$

$$\frac{d[D(n)]}{dt} = k_{te} [R^*(n)] - (k_{tal} [Al] + k_{ds}) [P^*(n)] \quad (4)$$

Según Viña (2006), basándose en los resultados de RMN<sub>13</sub>C ya indicados y en los valores de la temperatura de fusión (139°C) obtenidos por Calorimetría Diferencial de Barrido [DSC], el polietileno sintetizado puede ser clasificado como de alta densidad, por lo tanto las velocidades de transferencia a la cadena deben ser mucho menores que la velocidad de inserción, observación que ya ha sido reseñada en la literatura por varios investigadores (Lo & Ray, 2005). De esta manera, la velocidad de polimerización  $r_p$ , definida como los moles de etileno incorporado por unidad de masa de catalizador y por unidad de tiempo, puede ser estimada mediante la siguiente expresión:

$$r_p = k_c [E][P^*(n)] = (k_{ins} + k_{tE})[R^*(n)] \quad (5)$$

donde se consideró que la contribución de la reacción de reinicio de aluminio es despreciable. Teniendo en cuenta que la concentración de centros activos que se producen en el estado inicial es el total posible, durante el tiempo de reacción se puede establecer el siguiente balance:

$$C_T = [P^*(n)] + [R^*(n)] + [N_{Al}(0)] + [N] \dots (6)$$

donde con [N] se contabilizan los centros activos que son eliminados definitivamente por la reacción de terminación.

Suponiendo que la concentración de centros  $[R^*(n)]$  alcanza el estado estacionario, a partir de la ecuación de balance (5) se obtiene:

$$[R^*(n)] = k_d^a [P^*(n)][E]; \quad k_d^a = \frac{k_c}{k_{ins} + k_{tE}} \quad (7)$$

donde la constante de proporcionalidad es la relación entre las velocidades específicas de las reacciones involucradas que se indica a la derecha.

Introduciendo esa ecuación en el balance de centros activos (6) y reordenando se obtiene:

$$[P^*(n)] = \frac{C_T - [N_{Al}(0)] - [N]}{1 + k_d^a [E]} \quad (8)$$

Insertando esta expresión en la ecuación (7) se tiene:

$$[R^*(n)] = \frac{k_d^a (C_T - [N_{Al}(0)] - [N]) [E]}{1 + k_d^a [E]} \quad (9)$$

Finalmente, la velocidad global de incorporación de etileno al polímero, expresada en unidades de masa, se puede obtener por combinación de las ecuaciones (8) y (5) y teniendo en cuenta la masa de catalizador  $M_{cat}$  que hay en el reactor, con lo que se obtiene la expresión:

$$R_p = \frac{k_r^a [E]}{1 + k_d^a [E]} M_{cat} PM_E = r_p M_{cat} PM_E \quad (10)$$

donde

$$k_r^a = k_c (C_T - [N_{Al}(0)] - [N]) \quad (11)$$

donde:  $M_{cat}$  es la cantidad de catalizador alimentado en gramos,  $PM_E$  el peso molecular de etileno en g/mol,  $[E]$  la concentración de etileno en mol/L,  $C_T$  representa los sitios totales activos (vacantes u ocupados) en mol/g-cat,  $k_c$  se expresa en L/mol/h y  $k_d^a$  en L/mol.

Si se considera que la concentración de centros activos libres (no iniciados)  $[N_{Al}(0)]$  más los desactivados por la reacción de terminación, son despreciables frente a la concentración total inicial de sitios activos, la ecuación (10) queda:

$$R_p = \frac{k_c C_T [E]}{1 + k_d^a [E]} M_{cat} PM_E = r_p M_{cat} PM_E \quad (12)$$

La forma de la ecuación (12) coincide con lo expuesto por Marques *et al.* (1997) con respecto a la similitud de comportamiento de estos sistemas catalíticos homogéneos con el de los sistemas enzimáticos.

Para considerar el efecto de la temperatura de reacción sobre la producción de polietileno, se presentan dos grandes alternativas. Una es la de procesar la información usando el modelo desarrollado para evaluar los valores de los parámetros para cada nivel de temperatura experimental utilizado, verificando luego si su comportamiento se ajusta a la relación de Arrhenius. La otra, que es la que se adoptó en este trabajo, es la de aceptar que las constantes específicas de las reacciones elementales que sustentan el modelo obedecen a la ecuación de Arrhenius. Esta segunda forma de procesar la información, tiene la ventaja de mejorar la relación (número de datos/ número de parámetros), crítica en este trabajo, pero a su vez tiene la desventaja de que se pierde la posibilidad de asegurar la verificación de dicha ley.

En consecuencia para los parámetros se considera válida una expresión del tipo:

$$k = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (13)$$

Donde:  $A$  es el factor preexponencial,  $T$  es la temperatura en Kelvin,  $E$  es la energía de activación de la reacción y  $R$  es la constante universal de los gases.

Para evaluar el efecto de la presión del etileno sobre la actividad catalítica del reactor, es necesario relacionar la concentración en fase líquida con la presión aplicada de etileno. Para ello se empleó la ley de Henry, que tiene la siguiente forma:

$$p = H \cdot x_m \quad (14)$$

donde:  $p$  es la presión parcial de gas (psia),  $H$  es la constante de Henry y  $x_m$  es la fracción másica de gas en la fase líquida. Para determinar la concentración en la solución, se usaron el valor de  $x_m$ , el peso molecular del etileno y el peso molecular y densidad del solvente. La constante de Henry depende de la temperatura del sistema según la siguiente relación:

$$H = a - \frac{b}{T} \quad (15)$$

donde:  $a$  y  $b$  son constantes que fueron determinadas por Wu *et al.* (2005) para el sistema etileno/toluene, y presentan los valores  $2,34849 \times 10^4$  y  $6,1196 \times 10^6$ , respectivamente.

Finalmente, se consideraron las variaciones del mecanismo presentadas en la Tabla 3

**Modelo 1.** Mecanismo de coordinación e inserción, donde se supone que la velocidad de de la reacción de transferencia es despreciable comparada con la inserción, con lo que se obtiene:

$$R_p = \frac{k_c C_T [E]}{1 + \frac{k_c}{k_{ins}} [E]} \quad (16)$$

**Modelo 2.** Mecanismo de coordinación, inserción y transferencia a la cadena de etileno, donde se supone que la velocidad de la reacción de transferencia no es despreciable con lo que se obtiene:

$$R_p = \frac{k_c C_T [E]}{1 + \frac{k_c}{k_{ins} + k_{tE}} [E]} \quad (17)$$

## IMPLEMENTACIÓN DEL MODELO MATEMÁTICO

Luego de las simplificaciones, y al agregarle el sistema auxiliar de ecuaciones algebraicas, el caso de estudio se transforma en una regresión multivariable no lineal Matlab® mediante dos módulos. En el módulo principal, llamado “*principal.m*”, se realiza la inicialización de los parámetros desconocidos, conformado por un conjunto de cuatro (4) a seis (6) dependiendo del caso a simular. El programa requiere una estimación inicial de los parámetros lo cual se hace usando la ecuación linearizada de Arrhenius y algunos de los datos experimentales a bajo tiempo de contacto. La regresión también puede inicializarse haciendo el coeficiente pre-exponencial igual a la unidad, la energía de activación igual a  $RT$  e imponiendo la condición de que ambos parámetros deben ser positivos.

El conjunto de parámetros inicializados para cada reacción se introduce al segundo módulo, el cual está conformado por el algoritmo de minimización. Esta rutina, denominada

“*fminsearch*”, permite encontrar el mínimo de una función escalar, de forma no lineal y sin restricciones, empleando el algoritmo SIMPLEX, a partir de valores iniciales de los parámetros que están incluidos en la función objetivo. Dicha función objetivo, se definió como la sumatoria de la diferencia cuadrada entre los valores de productividad calculados y experimentales.

En el referido módulo, se introduce la ecuación que representa el modelo (ecuaciones 16 o 17) que permite determinar la cantidad de polietileno producido usando como variables la concentración de etileno, la cantidad de sitios activos y los parámetros cinéticos correspondientes a cada reacción elemental. El módulo final, contiene los resultados experimentales presentados en la Tabla 2 (Lara, 2008).

Al finalizar el proceso de minimización, los parámetros son devueltos al módulo *principal.m* para calcular las constantes cinéticas de cada reacción elemental.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La rutina de simulación desarrollada en el presente trabajo, tuvo como objetivo principal determinar los valores de los parámetros pre-exponenciales y de las energías de activación que conducen a una representación óptima de los datos experimentales disponibles. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

Se observa que para ambos casos, la energía de activación para la reacción de inserción es mayor que para la reacción de coordinación. Los órdenes de magnitud son similares a los reportados por Choi & Tang (2004).

Como se contaba con datos experimentales a varios niveles de temperatura, fue posible estimar la energía de activación durante el proceso de minimización. En nuestro caso particular, se utilizaron los datos a tiempo de contacto y concentración de etileno constantes con la temperatura variando entre 283 y 323 K. Los valores de las constantes cinéticas para cada una de las reacciones en función de la temperatura para el Modelo 1, se presentan en la Tabla 5.

De los resultados de la Tabla 5, se puede verificar que el parámetro  $k_d^a$  disminuye a medida de que se incrementa la temperatura de reacción. Para cuando la temperatura de reacción se encuentra entre 283 y 298 K, el valor de  $k_d^a$  es mayor a la unidad, mientras que cuando  $T > 302$  K la constante  $k_d^a$  es menor a la unidad.

**Tabla 4.** Resultados de constantes cinéticas y energías de activación

Reacción	Modelo 1		Modelo 2	
	$A$	$E$ (kcal/mol)	$A$	$E$ (kcal/mol)
R1	$6,03 \times 10^6$	4,261	$6,03 \times 10^6$	4,261
R2	$5,16 \times 10^{20}$	23,486	$3,80 \times 10^{20}$	23,48
R3	-	-	$1,36 \times 10^{20}$	23,48

**Tabla 5.** Valores de las constantes cinéticas obtenidos con el Modelo 1

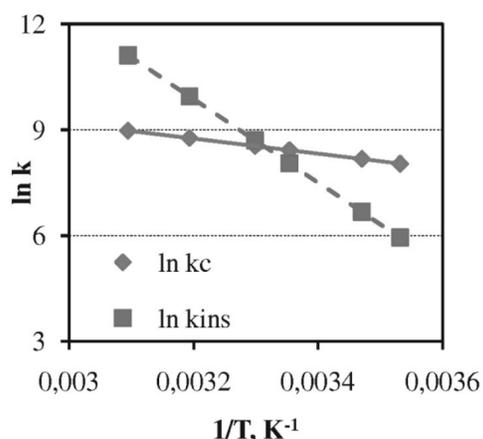
T (K)	283	288	298	323
$k_d^a$ [L/mol]	8,085	4,468	1,449	0,118
$k_r^a$ [L/(mol s)]	0,197	0,225	0,288	0,503
$k_c$ [L/(mol s)]	0,860	0,981	1,259	2,197
$k_{ins}$ [1/s]	0,106	0,220	0,869	18,663

Sobre la base de la ecuación (10), para que la reacción de polimerización sea de primer orden  $k_d^a$  debe ser mucho menor que la unidad y, por ende, despreciable dentro del rango experimental de variación de las variables, con lo que la velocidad global de reacción presentaría sólo una dependencia lineal con respecto a  $[E]$  y proporcional a un valor de  $k_r^a$ .

En caso contrario, la reacción será de orden cero (0), si  $k_d^a$  es mucho mayor que la unidad y en consecuencia la velocidad de reacción tendería al valor  $k_r^a/k_d^a$ .

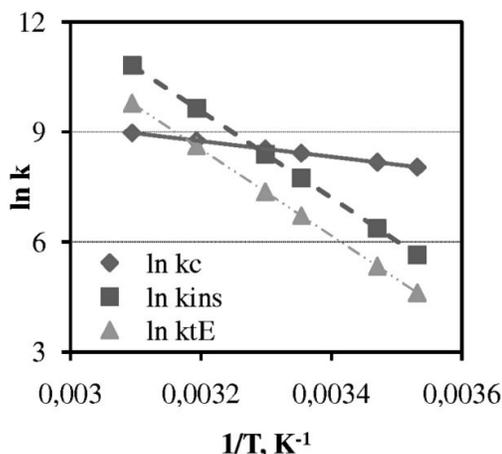
Respecto a la variación de la constante cinética asociada con la etapa de transferencia a la cadena de etileno en función de la temperatura, estudiada en el Modelo 2, se observa que aumenta con la temperatura de reacción pero sus valores son, en promedio, tres veces menores que los que corresponden a la reacción de inserción. Para discriminar entre ambos casos, hacen falta datos experimentales especialmente diseñados para este propósito. Con los disponibles no puede afirmarse que no contribuye de forma importante al comportamiento global de la reacción.

La Figura 2 corresponde al gráfico de Arrhenius para el Modelo 1; se observa que la constante específica de velocidad de reacción  $k_c$  presenta una pendiente menor que la de inserción  $k_{ins}$  y, por ende, es menos sensible ante los cambios en la temperatura de reacción (Levenspiel, 1999).



**Figura 2.** Gráfico de Arrhenius para la reacción de polimerización para el Modelo 1

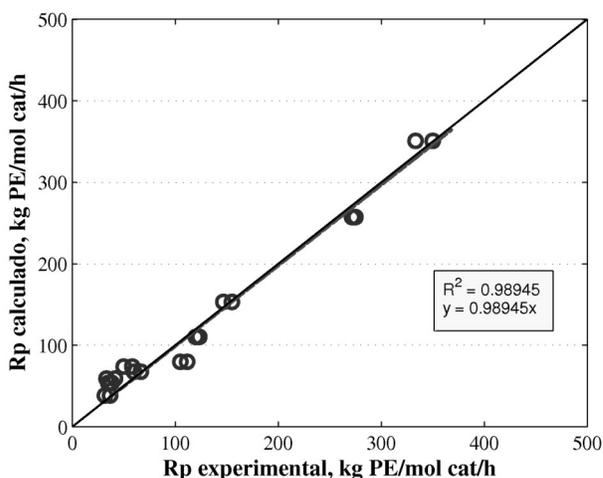
En la Figura 3, se presenta el comportamiento cuando se incluye la reacción de transferencia de etileno y se observa que el mismo es similar al primer Modelo. Asimismo, se observa que tanto la reacción de inserción como la de transferencia de etileno, son igual de sensibles; lo cual, en nuestro caso, pudiera indicar que los datos experimentales no sólo parten de la población necesaria para establecer una diferencia entre ellos. Sólo sería posible diferenciar entre ambos modelos si los datos experimentales hubieran permitido obtener una ecuación distinta a la (17) donde la suma de parámetros pudiera estar pesada por valores de composición. De esta manera, para el sistema estudiado



**Figura 3.** Gráfico de Arrhenius para la reacción de polimerización para el Modelo 2

la inclusión de la etapa de transferencia de etileno en el mecanismo de reacción no fue significativa sobre la velocidad global de reacción. Sin embargo, se considera que este efecto podría ser importante si hubiera sido posible variar la concentración de etileno en un rango más amplio. De esta manera en la Figura 4, se muestra la comparación de los valores de productividad calculados para el primer Modelo en función a los experimentales y el ajuste lineal de los mismos.

Como se muestra en la Figura 4, la ecuación de la línea de tendencia presenta un  $R^2 = 0,98945$  con lo cual se confirma que el ajuste es adecuado.

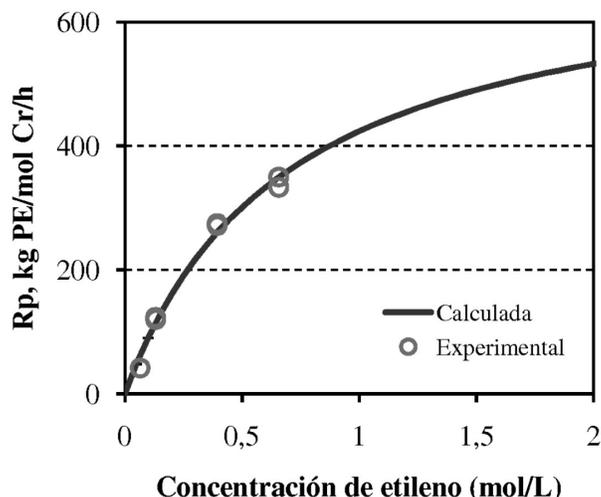


**Figura 4.** Gráfico de paridad del ajuste obtenido

Sin embargo, hay que tener en cuenta que la población de datos experimentales disponibles no permite descartar posibles mecanismos alternos. Esto concuerda con lo reportado por investigadores como Matos *et al.* (2004), Choi & Tang (2004), los cuales han estudiado la cinética de polimerización de etileno con catalizadores soportados a base de cromo, así como también con lo reportado por

Lo & Ray (2005) que realizaron un amplio estudio de la cinética de este mismo tipo de reacción, pero empleando catalizadores no metalocénicos a base de diimina de níquel (metal de transición tardío) tanto en fase homogénea como heterogénea, y han presentado resultados satisfactorios con mecanismos de reacción similares al propuesto en el presente trabajo.

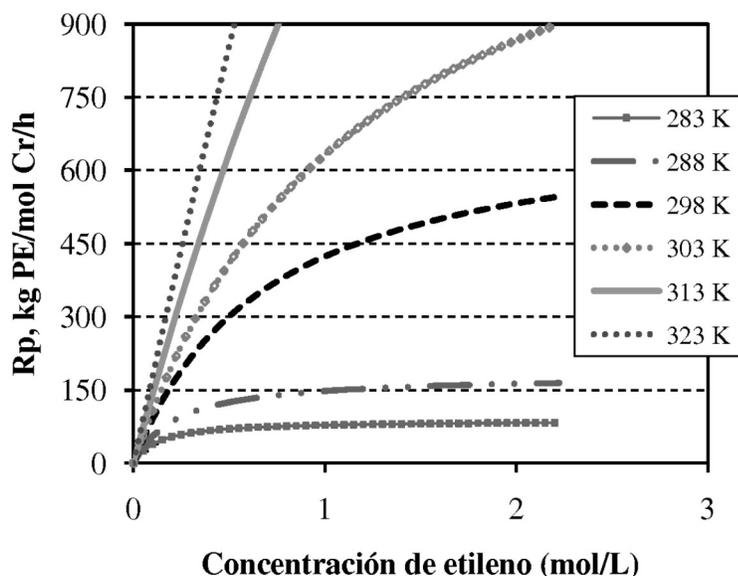
En la Figura 5, se presenta el ajuste resultante del modelo a los datos experimentales para un rango de presión de etileno entre 1–5 bar y temperatura de reacción de 298 K. En cada una de las corridas se mantuvo constante: la relación aluminio/metal (Al/Cr) en 500, la cantidad de precatalizador igual a 3 mg, y el tiempo de reacción de 1 h.



**Figura 5.** Efecto de la concentración de etileno sobre la velocidad de reacción a 298 K

En general, todas las velocidades de reacción predichas por el modelo se encuentran dentro del intervalo de los datos experimentales con un 95% de confianza, lo cual permite inferir que el modelo matemático desarrollado es adecuado para representar la reacción de polimerización de etileno mientras se restrinja al área delimitada por el rango de variables utilizadas.

En la Figura 6, se muestran los perfiles simulados de velocidades de reacción globales para la reacción de polimerización de etileno, de acuerdo al mecanismo de coordinación/inserción, en función de la concentración de etileno y para temperaturas de reacción entre 283 y 323 K. Se puede observar que en el rango de temperaturas entre 283 y 303 K que la reacción inicialmente presenta un orden igual a uno (1) y a medida de que aumenta la concentración de etileno muestra una tendencia hacia el orden cero. Asimismo, se puede destacar que a medida de que aumenta la temperatura de reacción, este cambio en el orden de reacción no es tan evidente y a partir de 313 K la reacción sólo muestra un comportamiento de primer orden.



**Figura 6.** Perfiles de velocidades globales de reacción en función de la concentración de etileno

## CONCLUSIONES

- Se ha desarrollado un modelo que permite describir la tendencia observada en la velocidad de polimerización con la concentración de etileno para la polimerización de etileno sobre catalizadores no-metalocénicos a base de cromo.
- La reacción de polimerización presenta un cambio de orden global de reacción. Cuando la temperatura de reacción es menor a 302 K, la reacción es de primer orden, mientras que a temperaturas mayores, la reacción es de orden cero.
- La reacción de coordinación es menos sensible a cambios en la temperatura de reacción en comparación con las reacciones de inserción y transferencia a la cadena de etileno.
- El mecanismo del tipo coordinación/inserción representa de forma adecuada la reacción de polimerización catalítica de etileno homogénea estudiada.

Estas conclusiones son válidas para el modelo estudiado y con las variables experimentales utilizadas. Pero no se debe descartar la presencia de un Modelo alternativo que pudiera ser significativo para otros variables. Los resultados obtenidos en el presente trabajo, se pueden considerar una adecuada representación del proceso de polimerización etileno. Lo cual permite que el modelo desarrollado sea sumamente útil para cuantificar el rendimiento en PEAD.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo dado por el equipo técnico del Laboratorio de Polímeros del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), así como también a la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Central de Venezuela (UCV) por la infraestructura computacional y, finalmente, al Fondo Nacional de Ciencia, Tecnología e Investigación (FONACIT) y al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico (CDCH-UCV) por el financiamiento para que esta investigación pudiese llevarse a cabo de forma exitosa.

## REFERENCIAS

- BOUDART, M. (1974). *Cinética de Procesos Químicos*. Ed. Pearson, Madrid.
- CHOI, K. & TANG, S. (2004). *Polymerization rate modeling of ethylene polymerization with supported chromium oxide catalysts*. J. Appl. Polym. Sci., 91(5):2923-2927.
- KNUUTTILA, H., LEHTINEN, A., NUMMILA-PAKARINEN, A. (2004). *Advanced polyethylene technologies - Controlled material properties*. Adv. Polym. Sci., 169:13-27.
- LARA, A. (2008). *Modelado de la cinética de polimerización de etileno con catalizadores no-metalocénicos*. Tesis de Maestría, Universidad Central de Venezuela, (UCV, Caracas), Venezuela.

- LEVENSPIEL, O. (1999). *Chemical Reaction Engineering*. 3 Edición. John Wiley & Sons, Nueva York, USA.
- LO, D. & RAY, W. (2005). *Kinetic modeling and prediction of polymer properties for ethylene polymerization over nickel diimine catalysts*. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44(16):5932-5949.
- MARQUES, M., DIAS, A., COSTA, C., LEMOS, F., RIBEIRO, F. (1997). *Homogeneous Ziegler-Natta polymerisation: A kinetic approach. I. Steady-state kinetics*. *Polym. Int.*, 43(1):77-85.
- MATOS, I., ZHANG, Y., LEMOS, M., FREIRE, F., FONSECA, I., MARQUES, M., LEMOS, F. (2004). *Kinetic modeling studies of ethylene polymerization reactions using supported chromium catalysts*. *J. Polym. Sci. Part A: Poly. Chem.* 42(14):3464-3472.
- MÜLHAUPT, R. (2003). *Catalytic polymerization and post polymerization catalysis fifty years after the discovery of Ziegler's catalysts*. *Macromol. Chem. Phys.*, 204:289-327.
- SIMON, L., MAURES, R., DE SOUZA, R. (1999). *Effect of alkylaluminum cocatalyst on ethylene polymerization by a nickel-diimine complex*. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Hem.* 37(24):4656-4663.
- VIÑA, L. (2006). *Síntesis y caracterización de complejos de metales de transición basados en ligandos Tris(pirazolil metil)amina. Estudio de sus propiedades catalíticas hacia la polimerización de olefinas*. Tesis de Maestría, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, I.V.I.C. Miranda, Venezuela.
- WU, J., PAN, Q., REMPEL, G. (2005). *Solubility of ethylene in toluene and toluene/styrene-butadiene rubber solutions*. *J. Appl. Polym. Sci.* 96(3):645-649.