

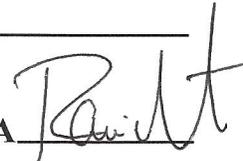
## TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: DOCTORADO EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

---

AUTOR: JOSÉ RAMIRO INFANTE MARTÍNEZ

FIRMA



TITULO: Predicción de la distribución de pesos moleculares en la polimerización por crecimiento de cadena.

ASESOR: Dr. Enrique Saldivar Guerra

FIRMA



El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

Un documento clasificado como Abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular del Centro de Información o del Director General del CIQA.

Saltillo, Coahuila, a 23 de mayo de 2014



Sello de la Institución



Dr. Oliverio Santiago Rodríguez Fernández  
Director General del CIQA

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA  
Programa de Doctorado en Tecnología de Polímeros

*TESIS*

Predicción de la distribución de pesos moleculares en la polimerización  
por crecimiento de cadena

*Presentada por:*

JOSÉ RAMIRO INFANTE MARTÍNEZ

*Para obtener el grado de:*

Doctor en Tecnología de Polímeros

*Asesorado por:*

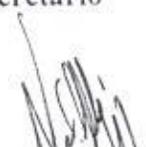
Dr. Enrique Saldivar Guerra

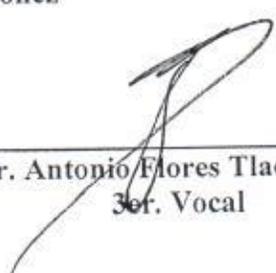
SINODALES

  
Dr. Ramiro Guerrero Santos  
Presidente

  
Dr. Luis Francisco Ramos de Valle  
Secretario

  
Dr. Jorge Herrera Ordoñez  
1er. Vocal

  
Dr. Virgilio González González  
2do. Vocal

  
Dr. Antonio Flores Tlacuáhuac  
3er. Vocal

Saltillo, Coahuila

Mayo, 2014

## DECLARACIÓN

Declaro que la información contenida en la Parte Experimental así como en la Parte de Resultados y Discusiones de este documento y que forman parte de las actividades de investigación y desarrollo realizadas durante el período que se me asignó para llevar a cabo mi trabajo de tesis, será propiedad del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Saltillo, Coahuila a 23 de mayo de 2014



JOSÉ RAMIRO INFANTE MARTÍNEZ

Nombre y Firma



**Centro de Investigación en Química Aplicada**

***TESIS***

**Predicción de la distribución de pesos moleculares en la  
polimerización por crecimiento de cadena**

*Presentada por:*

**M. C. José Ramiro Infante Martínez**

*Para obtener el grado de*

**Doctor en Tecnología de Polímeros**

*Asesor:*

*Dr. Enrique Saldívar Guerra*

"In physical science a first essential step in the direction of learning any subject is to find principles of numerical reckoning and practicable methods for measuring some quality connected with it"

William Thomson, Lord Kelvin.

Físico-matemático británico (1824 – 1907)

CENTRO DE INVESTIGACION EN QUIMICA APLICADA  
Derechos Reservados © **2014**  
Publicado por el Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA).  
Blvd. Enrique Reyna Hermosillo No. 140  
Saltillo C.P. 25294, Coah., México  
[www.ciqa.mx](http://www.ciqa.mx)

# Dedicatoria

---

*A mis padres Ramiro y Elena María†*

*y a mi esposa Olga*

# Agradecimientos

---

Agradezco primero a Dios por haberme brindado paciencia y sabiduría para poder realizar mis estudios de doctorado que hoy se ven reflejados en la culminación de este trabajo.

A mis padres, Ramiro Infante Castañeda y Elena María Martínez, de quienes adquirí principios éticos y valores morales y fueron siempre modelos a seguir. Gracias por darme su amor y apoyo.

Quiero agradecer de manera muy especial a mi esposa Olga Vargas, quien fue siempre un aliento a seguir adelante. Gracias por estar siempre a mi lado en este largo camino de mis estudios de doctorado.

Agradezco a mis hijos Carlos Alfredo, Diana Patricia y Ana Sofía, porque son un estímulo para proponerme metas cada vez más altas y porque con su presencia y cariño recompensan los esfuerzos que toda gran meta implica.

Agradezco a mi asesor el Dr. Enrique Saldívar Guerra, por su confianza y decidido apoyo en todo lo relacionado con mis estudios. Sin duda contribuyó de forma muy importante a la consecución de mi grado.

Agradezco también a mis compañeros del departamento que estimularon siempre mis esfuerzos en el posgrado: a Luis Villarreal, a Guillermo López, a René Peralta, a Arturo Cisneros, a Jorge Herrera, a Jorge Ramírez.

Mil gracias.

# Contenido

Número	Capítulo	Página
	<b>Publicaciones y ponencias</b>	<b>viii</b>
	<b>Resumen</b>	<b>ix</b>
<b>1</b>	<b>Antecedentes</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Hipótesis</b>	<b>6</b>
<b>3</b>	<b>Objetivos</b>	<b>7</b>
<b>4.</b>	<b>Parte teórica. Los modelos para el cálculo de la Distribución de Pesos Moleculares (DPM)</b>	<b>8</b>
4.1	El modelo de polimerización por radicales libres incluyendo transferencia al polímero	8
4.1.1	Reactor por lotes	8
4.1.2	Reactor continuo de mezcla completa en estado no-estacionario	11
4.2	Modelación de la polimerización por coordinación vía metallocenos	12
4.2.1	Polimerización por coordinación de poliolefinas. Generalidades	13
4.2.1.1	Tipos de polietilenos. Clasificación por microestructura	16
4.2.1.2	Técnicas de análisis de distribución de pesos moleculares en el polietileno	17
4.2.2	Química de la polimerización por coordinación	18
4.2.2.1	Tipos de catalizadores	18
4.2.2.2	Mecanismo de polimerización	25
4.2.3	Cinética de la polimerización para catalizadores de un sitio y multisitios	29
4.2.3.1	Modelo de la homopolimerización	32
4.2.3.2	Modelo de la copolimerización	44
<b>5.</b>	<b>Parte experimental. Polimerización de etileno vía metallocenos</b>	<b>49</b>
5.1	Diseño del programa experimental	49
5.2	Operación isoperibólica del reactor	51
5.3	Medición de flujo de etileno	51

5.4	Arreglo del reactor de laboratorio	51
5.5	Sistema de adquisición de datos Field Point	52
5.6	Sistema de control supervisorio LabVIEW	53
<b>6</b>	<b>Resultados experimentales en la polimerización de etileno vía metallocenos</b>	<b>54</b>
6.1.	Presentación de resultados	54
6.2	Discusión de los resultados experimentales	57
<b>7.</b>	<b>Resultados de simulación</b>	<b>59</b>
7.1	Simulación del modelo de radicales libres convencionales con transferencia al polímero	59
7.1.1	Reactor por lotes	59
7.1.2	Reactor continuo de mezcla completa (CSTR)	61
7.1.3	Parámetros de los modelos de radicales libres	62
7.1.4	Estrategia de simulación en los modelos de radicales libres	63
7.2	Simulación del modelo estándar de la polimerización por coordinación vía metallocenos	64
7.2.1	Evolución de la cinética de la polimerización	65
7.2.2	Evolución de la DPM y de la composición de copolímero	67
7.2.3	Parámetros del modelo de coordinación	69
7.2.4	Estrategia de simulación en el modelo de coordinación	70
<b>8</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>71</b>
<b>9</b>	<b>Trabajo futuro</b>	<b>72</b>
<b>10</b>	<b>Referencias</b>	<b>73</b>
	<b>Apéndices</b>	
A1	Monitoreo de la polimerización de etileno vía metallocenos. Comparación de dos métodos de monitoreo de $r_p$ : Calorimetría en línea vs. Medición directa de flujo de etileno	77
A2	Ejercicio de simulación del modelo estándar de polimerización por coordinación. Guía para las simulaciones con datos experimentales	82
A3	Simbología	85
A4	Abreviaturas y acrónimos	88

## Publicaciones y ponencias

---

**“Kinetic monitoring methods for ethylene coordination polymerization in a laboratory reactor”**. J. Ramiro Infante-Martínez, Enrique Saldívar-Guerra, Odilia Pérez-Camacho, Maricela García-Zamora, Víctor Comparán-Padilla. *Journal of Applied Polymer Science*. **2014**, *131*, 40035.(DOI: 10.1002/app.40035)

**“Calorimetría en línea vs. medición de flujo de etileno en la polimerización vía metalocenos”**. Ramiro Infante-Martínez, Enrique Saldívar-Guerra, Odilia Pérez-Camacho, Maricela García-Zamora, Víctor Comparán-Padilla. *Congreso XXVI de la Sociedad Polimérica de México, Noviembre 2013. Coatzacoalcos, Veracruz, México.*

**“On-line calorimetry in the ethylene coordination polymerization”**, J. Ramiro Infante, Enrique Saldívar, Odilia Pérez, Víctor Comparán. *Congreso XXII de International materials Research Congress, Agosto 2013. Cancún, Quintana Roo, México.*

**“Monitoreo cinético de la polimerización de etileno vía metalocenos”**, J. Ramiro Infante, Enrique Saldívar, Odilia Pérez, Maricela García. *Congreso XXV de la Sociedad Polimérica de México, Noviembre 2012. Mérida, Yucatán, México.*

**"Returning to basics: Direct Integration of the Molecular-Weight Distribution Equations in Addition Polymerization"**, Saldívar-Guerra E., Infante-Martínez R., Vivaldo-Lima E., Flores-Tlacuahuac A. *Macromolecular Theory Simulation*, *19*, (2010).

## Resumen

El presente trabajo documenta el proyecto de investigación sobre la predicción de la distribución de pesos moleculares (DPM) en las polimerizaciones por crecimiento de cadena haciendo uso de herramientas de software y hardware convencionales. La investigación se enfoca a dos métodos de polimerización: La polimerización por radicales libres en el proceso por lotes y continuo en reactores de mezcla completa, con aplicación a la síntesis del polietileno de baja densidad, PEBD; y la polimerización por coordinación vía metalocenos en la operación semicontinua, con aplicación a la síntesis del polietileno de alta densidad, PEAD. Para ambos métodos se presentan los modelos cinéticos a partir de los cuales se obtienen las ecuaciones diferenciales que describen el comportamiento cinético (velocidad de polimerización) así como la evolución de la concentración de las diversas especies químicas, a partir de las cuales podemos obtener la DPM del polímero. En el caso de la polimerización vía metalocenos se presentan resultados de un programa experimental realizado para prueba del modelo y ajuste de parámetros. En este programa experimental de 16 pruebas se estudió el efecto de 3 variables de operación importantes: el tiempo de reacción; la concentración de agente de transferencia de cadena,  $H_2$ ; y la concentración de comonomero. Estas variables de la operación tienen interés, tanto en la práctica industrial, así como para fines de modelamiento.

Se desarrollan estrategias de programación para la simulación de los modelos de polimerización y se presentan resultados de simulación para el modelo de radicales libres y resultados de experimentación/simulación para el modelo de coordinación.

Se destacan los siguientes resultados en la modelación por radicales libres convencionales que incluye transferencia al polímero: i) Se comprobó que la transferencia

al polímero produce asimetrías considerables (“hombros”) en la forma de la distribución de pesos moleculares del polímero así como una alta polidispersidad; ii) El cálculo de la DPM en el proceso continuo, CSTR, es factible mediante una estrategia de simulación que permite tratar el acoplamiento de las distribuciones de cadenas vivas y muertas.

En la modelación de la polimerización por coordinación vía metallocenos se encontró que el modelo estándar de polimerización por coordinación<sup>18</sup> representa adecuadamente el sistema de polimerización analizado experimentalmente y puede ser empleado para el cálculo directo de la distribución de pesos moleculares. Estos resultados confirman la hipótesis del estudio respecto a la capacidad con que se cuenta actualmente para realizar el cálculo directo de la DPM en la polimerización por adición empleando herramientas de hardware y software convencionales. Consideramos que esto es una contribución original de este trabajo.

Otro resultado a destacar en esta parte fue la implantación de una técnica de monitoreo cinético por calorimetría de la polimerización por coordinación vía metallocenos que tiene como características que su aplicación por parte del químico practicante es sencilla y no requiere de instrumentación sofisticada. Esta técnica se comparó y validó con la técnica más convencional de medición directa del consumo de etileno.

# 1

## Antecedentes

---

Dentro de las características más distintivas de los polímeros se encuentran el peso molecular, PM, y la distribución de pesos moleculares, DPM. Por ejemplo, un polímero tiene propiedades de interés sólo cuando su peso molecular rebasa un cierto valor mínimo cuya magnitud depende de las fuerzas intermoleculares<sup>1</sup>. Por otra parte, la distribución de pesos moleculares determina en buena medida propiedades del polímero como las mecánicas y las de flujo que son importantes en las aplicaciones de los polímeros. En forma práctica, la DPM es caracterizada parcialmente por parámetros representativos como los pesos moleculares promedios (promedio en número, promedio en peso, promedio z, etc.), así como por su polidispersidad, PDI, la relación entre los pesos moleculares promedio en peso y número<sup>2</sup>.

La naturaleza distribuida de los pesos moleculares de los polímeros proviene del gran número de reacciones serie-paralelo involucradas en su síntesis y por ello, el mecanismo cinético determina la forma particular de la DPM que se obtiene<sup>3</sup>. El hecho de que el peso molecular no presente un valor fijo para un polímero - a diferencia de lo que ocurre en las especies no poliméricas de bajo peso molecular - hace más compleja su caracterización y requiere de su estudio y tratamiento como distribuciones estadísticas tanto en forma teórica como experimental.

La forma de la DPM afecta propiedades reológicas importantes como es la viscosidad, la cual muestra un comportamiento no-newtoniano para fluidos poliméricos, esto es, la viscosidad depende del esfuerzo aplicado. Asimismo, la mayor amplitud de la DPM se refleja en un mayor carácter no-newtoniano del polímero<sup>4,5</sup>. De las consideraciones anteriores es evidente la importancia tecnológica de la DPM pues determina propiedades fundamentales de los polímeros que inciden en las aplicaciones<sup>6</sup>.

Por otra parte, frecuentemente los centros de investigación y universidades reciben requerimientos de los principales productores de resinas para resolver problemas que de una u otra manera necesitan o se beneficiarían enormemente de la predicción de la DPM completa y de cómo los cambios en el proceso de polimerización afectan la forma de la distribución. Por ello sería invaluable contar con una herramienta de predicción de la distribución completa de pesos moleculares basada en principios científicos: conocimiento detallado de la cinética de polimerización y de las variables relevantes de proceso (nivel de mezclado, control de temperatura, etc.). Una solución práctica a la que en ocasiones recurren las empresas es contratar o rentar el uso de algún paquete comercial de simulación. Esta solución no es la ideal pues los paquetes de simulación contienen suposiciones o simplificaciones que no necesariamente se aplican al caso de interés y además distrae los esfuerzos de los ingenieros en conseguir la herramienta, implementarla y entrenarse en su uso. Adicionalmente, el costo de la renta o uso del paquete generalmente es significativo. Finalmente y más importante, la mayoría de los paquetes comerciales de simulación en polímeros (salvo notablemente Predici<sup>7-9</sup>) solamente calculan los promedios de los pesos moleculares y no la DPM completa, la cual como ya se mencionó, resulta importante conocer y predecir en muchas situaciones prácticas.

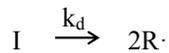
Una buena parte de los procesos de polimerización de interés industrial pertenecen a la familia de procesos por reacción en cadena o adición. Algunas químicas de polimerización que caen en esta categoría son radicales libres, aniónica, catiónica y polimerización por coordinación vía Ziegler Natta. Aunque evidentemente existen diferencias importantes en los procedimientos experimentales de cada una de estas químicas y en sus detalles mecanísticos, es posible desarrollar una descripción unificada de los mecanismos (súper-conjunto) que englobe a cada mecanismo específico como un subconjunto particular. El mecanismo general se puede traducir en modelos matemáticos y algoritmos de solución de los modelos matemáticos (simuladores) que describen la cinética y la evolución de la distribución de pesos moleculares de cada una de estas químicas. De esta forma, una herramienta general se podría adaptar, mediante cambios menores, a representar procesos específicos tan diversos como la polimerización de etileno vía radicales libres (el caso de

baja densidad, PEBD), vía metallocenos (empleado para la producción de polietileno de alta densidad, PEAD) o polimerización radicalica controlada.

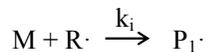
Este proyecto consiste entonces en desarrollar tales herramientas y validarlas para algunos sistemas de reacción específicos con un planteamiento experimental orientado a ese fin. Aunque el origen del presente proyecto es muy práctico en el sentido de cubrir una necesidad tecnológica, es evidente que también contiene elementos científicos relevantes y originales, especialmente si se aplica a experimentos en polimerizaciones relativamente novedosas como polimerización por coordinación vía metallocenos y a la prueba de mecanismos propuestos y no totalmente elucidados.

A manera de ilustración, el siguiente esquema describe un mecanismo simplificado para polimerización por radicales libres<sup>10</sup>.

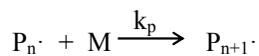
Descomposición de iniciador:



Iniciación de cadena:



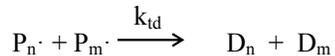
Propagación:



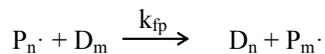
Terminación por combinación:



Terminación por desproporción:



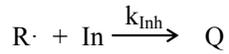
Transferencia de cadena al polímero:



Transferencia de cadena a especies pequeñas:



Inhibición:



donde I = Iniciador, R = Radical libre, M = Monómero,  $P_i$  = Cadena de polímero activa de longitud  $i$ ,  $D_i$  = Polímero con  $i$  unidades, A = Agente de transferencia de cadena (monómero, solvente, etc.), In = Inhibidor de radicales libres, Q = Especie no reactiva,  $k_i$  = Constante cinética de la reacción  $i$ .

Los mecanismos de polimerización por adición iónica (aniónica y catiónica) y por coordinación (ZN y metallocenos) siguen un esquema cinético con muchas analogías respecto al descrito. En el caso de la polimerización por coordinación los centros activos son del tipo complejo catiónico, sin embargo el mecanismo de adición es esencialmente el mismo desde el punto de vista cinético.

La descripción de la DPM completa consiste en traducir el mecanismo cinético conocido o propuesto en ecuaciones que describan la evolución de las concentraciones de las especies poliméricas de todos los tamaños<sup>10</sup>. Esto resulta en un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias (EDO's) que se deben resolver para conocer la evolución en tiempo de la DPM completa. Aunque algunos casos simples se pueden resolver analíticamente, normalmente se requiere de métodos numéricos para integrar el sistema de EDO's resultante<sup>12-14</sup>. El principal reto en la solución teórica de este problema es que, dado que se tiene que plantear una EDO para cada especie polimérica de longitud diferente (vivas, durmientes o inactivas), el sistema de ecuaciones resultantes puede contener cientos o miles de ecuaciones a resolver. Históricamente hay pocos reportes de solución directa del sistema completo de EDO's debido en buena parte a las limitaciones de los equipos de cómputo en cuanto a tiempo de procesamiento y memoria; de ahí que los primeros cálculos de ese tipo usaban súper-computadoras<sup>15</sup>. Sin embargo, con el crecimiento acelerado de la velocidad de los procesadores, la disponibilidad creciente de memoria RAM y los algoritmos eficientes que se han venido mejorando, los equipos actuales de escritorio son capaces de resolver en tiempos razonables (minutos u horas) problemas que anteriormente requerían una súper-computadora. En un trabajo reciente de nuestro grupo (el departamento de

polimerización del CIQA, centrado en la modelación/simulación de polimerizaciones) se describe la predicción de la DPM completa en algunos sistemas selectos de polimerización por adición<sup>16</sup>. Aunque se prevé la potencialidad de la técnica se requiere más generalidad en el planteamiento para cubrir un campo amplio de sistemas.

En la literatura hay varios reportes de otros métodos aproximados para resolver la DPM completa que se han utilizado y que cabe comentar brevemente. Una técnica reportada consiste en aproximar la longitud de cadena del polímero por una variable continua, lo que sustituye el sistema de EDO's por una o dos ecuaciones diferenciales parciales (en tiempo y longitud de cadena), las cuales se resuelven mediante métodos de residuos ponderados<sup>12</sup> tales como el método de Galerkin o colocación en elementos finitos<sup>24-26</sup>. Otra técnica consiste en aplicar directamente métodos de residuos ponderados, Galerkin, con polinomios de variable discreta sin pasar por la aproximación continua (método utilizado por Predici) al sistema de EDO's.<sup>7-9</sup>

No obstante la variedad de métodos que existen para resolver la DPM o parámetros de ella, se observa que no existen reportes en la literatura de técnicas directas del cálculo completo de la DPM que aprovechen las grandes facilidades de cómputo tanto en hardware como en software que existen actualmente. Esto será el objetivo del presente estudio.

# 2

## Hipótesis

La hipótesis del presente trabajo de tesis doctoral establece que es posible desarrollar un método general y práctico para predecir la DPM completa en diversos procesos de polimerización por adición mediante el cálculo directo a partir del esquema cinético.

La generalidad del método consiste en que será posible emplearlo en gran número de esquemas cinéticos de polimerización por adición como el de radicales libres incluyendo efectos como transferencia al polímero y rompimiento aleatorio de cadena, así como en polimerizaciones por coordinación via metallocenos. El sentido práctico del método deriva del hecho de que los programas de computadora requeridos se podrán ejecutar con hardware y software convencional.

# 3

## Objetivos

---

Se tienen los siguientes objetivos en el proyecto de tesis doctoral:

1. Implementar una metodología numérica para resolver las ecuaciones de la DPM completa mediante solución directa de las EDO's y contar con una herramienta de tipo general para este tipo de problemas.
2. Desarrollar y ejecutar un plan experimental en la polimerización por coordinación de etileno vía metallocenos con el fin de contar con datos para probar los modelos de cálculo de la DPM.
3. Modelación de la polimerización por coordinación vía metallocenos y ajuste de parámetros con datos experimentales. El modelo deberá poder predecir la DPM completa y se podrán emplear técnicas de programación convencionales.

# 4

## Parte teórica.

### Los modelos para el cálculo de la Distribución de Pesos Moleculares (DPM)

---

En esta sección se describen el modelo de la polimerización por radicales libres así como el modelo estándar de la polimerización por coordinación. Se pone especial atención en su empleo para la predicción de la distribución de pesos moleculares mediante el cálculo directo a partir de los balances de población.

#### **4.1 El modelo de polimerización por radicales libres incluyendo transferencia al polímero**

##### **4.1.1 Reactor por lotes**

En la sección de antecedentes se mostró un modelo general para las polimerizaciones por crecimiento de cadena incluyendo el mecanismo de transferencia de cadena al polímero. Considerando dicho mecanismo y aplicando balances de población a un reactor de polimerización por lotes llegamos al siguiente conjunto de ecuaciones diferenciales para las cadenas vivas y muertas<sup>28,29</sup>,

---

Cadena viva de longitud 1,

$$\begin{aligned}
\frac{1}{V} \frac{dP(1,t)V}{dt} &= k_i R * M + (k_{fM} M + k_{fS} S) \sum_{y=1}^{\infty} P(y,t) \\
&+ k_p \{P(0,t) - P(1,t)\} M - \{(k_{fM} M + k_{fS} S)\} P(1,t) \\
&+ k_{fP} \{D(1,t)\} \sum_{y=1}^{\infty} P(y,t) - k_{fP} \{P(1,t)\} \sum_{y=1}^{\infty} y D(y,t) \\
&- (k_{td} + k_{tc}) P(1,t) \sum_{y=1}^{\infty} P(y,t) \quad P(1,0) = 0 \quad (4.1.1.1)
\end{aligned}$$

Cadenas vivas de longitud  $x \geq 2$ ,

$$\begin{aligned}
\frac{1}{V} \frac{dP(x,t)V}{dt} &= k_p \{P(x-1,t) - P(x,t)\} M - \{(k_{fM} M + k_{fS} S)\} P(x,t) \\
&+ k_{fP} \{xD(x,t)\} \sum_{y=1}^{\infty} P(y,t) - k_{fP} P(x,t) \sum_{y=1}^{\infty} y D(y,t) \\
&- (k_{td} + k_{tc}) P(x,t) \sum_{y=1}^{\infty} P(y,t) \quad P(x,0) = 0 \quad (4.1.1.2)
\end{aligned}$$

Cadenas muertas,

$$\begin{aligned}
\frac{dD(x,t)}{dt} &= -\{(k_{fM} M + k_{fS} S)\} P(x,t) - k_{fP} \{xD(x,t)\} \sum_{y=1}^{\infty} P(y,t) \\
&+ k_{fP} P(x,t) \sum_{y=1}^{\infty} y D(y,t) + k_{td} P(x,t) \sum_{y=1}^{\infty} P(y,t) \\
&+ \frac{1}{2} k_{tc} \sum_{y=1}^{x-1} \{P(y,t) P(x-y,t)\} \quad D(x,t) = 0 \quad (4.1.1.3)
\end{aligned}$$


---

Donde P y D son las distribuciones de cadenas vivas y muertas, en concentración molar; x e y indican la longitud de cadena; t es la coordenada del tiempo; M, S, R\* son concentraciones de monómero, solvente y radicales primarios respectivamente; V es el volumen de reacción;  $k_p$  es la constante cinética de propagación;  $k_{IM}$ ,  $k_{IS}$ ,  $k_{IP}$ , son las constantes cinéticas de transferencia al monómero, solvente y polímero, respectivamente;  $k_{tc}$  y  $k_{td}$  son las constantes cinéticas de terminación por combinación y por desproporción, respectivamente.

Los balances de población de las cadenas se complementan con los balances de masa para el iniciador y el monómero,

---


$$\frac{1}{V} \frac{dI(t)V}{dt} = -k_d I(t) \quad I(0) = I_0 \quad (4.1.1.4)$$

$$\frac{1}{V} \frac{dM(t)V}{dt} = -k_p M(t) \sum_{y=1}^{\infty} P(y,t) \quad M(0) = M_0 \quad (4.1.1.5)$$


---

Donde I y M son las concentraciones molares de monómero e iniciador;  $k_d$  y  $k_p$  son las constantes cinéticas de descomposición de iniciador y de propagación, respectivamente.

En la polimerización convencional por radicales libres con longitudes de cadena del orden de miles o más unidades monoméricas, se cumple la condición de estado cuasi-estacionario en las especies radicales<sup>29</sup>, esto es, las cadenas rápidamente alcanzan su tamaño final y se puede asumir que su velocidad de cambio es cero ( $dP(x,t) = 0$ ). Esto facilita la solución del conjunto de ecuaciones anterior, pues se pueden resolver en forma recursiva las ecuaciones de la distribución de las cadenas vivas, que ahora son ecuaciones solamente algebraicas. Haciendo esta simplificación, llegamos a las expresiones para la distribución de las cadenas vivas,

$$P(1,t) = P^*(1 - \frac{k_p M}{k_p M + k_{fs} S + k_{fm} M + k_t P}) \quad (4.1.1.6)$$

$$P(n,t) = \frac{k_p M}{k_p M + k_{fs} S + k_{fm} M + k_t P + k_{fp} \mu_1} P(n-1,t) + \frac{k_{fp} n D(n)}{k_p M + k_{fs} S + k_{fm} M + k_t P + k_{fp} \mu_1} P \quad (4.1.1.7)$$

$$P = \sqrt{\frac{2fk_d I}{k_t}}$$

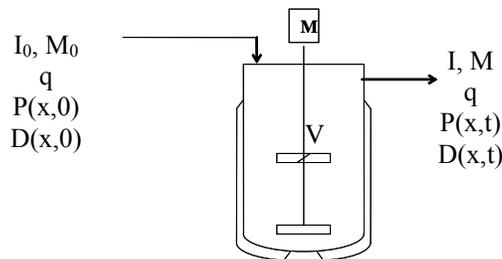
$$\mu_1 = \sum_{y=2}^{\infty} y D(y,t) \quad (4.1.1.8)$$

Donde P es la concentración de radicales; P(n,t) es la concentración de cadenas vivas de longitud n al tiempo t;  $\mu_1$  es la concentración total de cadenas muertas.

En la sección 7.1.1 se muestran simulaciones con el modelo descrito aplicándolo a la polimerización de etileno por lotes.

#### 4.1.2 Reactor continuo de mezcla completa en estado no-estacionario

Empleando el mecanismo general de la polimerización por radicales libres como se describió en la sección de antecedentes y aplicando balances poblacionales a las distintas especies en un un reactor de mezcla completa en estado no-estacionario, llegamos a un conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias similar al descrito en el modelo por lotes, ecuaciones 4.1.1.1 a 4.1.1.8, con la diferencia que ahora intervienen términos de flujo de entrada y salida de las distintas especies al reactor.



**Fig. 4.1.2.1** Reactor de mezcla completa (CSTR) en estado no-estacionario. Se ilustran los términos de flujo de entrada y salida al reactor.

La modificación de las ecuaciones del modelo por lotes reseñado en la sección anterior se ilustra con los balances de iniciador y monómero,

---


$$\frac{dI(t)V}{dt} = qI_0 - qI(t) - k_d I(t)V \quad I(0) = I_0 \quad (4.1.2.1)$$

$$\frac{dM(t)V}{dt} = qM_0 - qM(t) - k_p M(t)V \sum_{y=1}^{\infty} P(y,t) \quad M(0) = M_0 \quad (4.1.2.2)$$


---

Donde V es el volumen del reactor; q el flujo volumétrico de entrada/salida al reactor; I y M son las concentraciones de iniciador y monómero; P(x,t) y D(x,t) son las concentraciones de cadenas vivas y muertas; k<sub>d</sub> y k<sub>p</sub> son las constantes cinéticas de descomposición de iniciador y de propagación, respectivamente.

La solución del conjunto de ecuaciones no se puede realizar de manera directa y secuencial, como sí es posible en el caso de la polimerización por lotes, ya que la solución para las cadenas vivas depende de las cadenas muertas y éstas a su vez de las cadenas vivas (acoplamiento debido a la transferencia al polímero). Sin embargo, es posible partir de un estado inicial donde se conozca una distribución inicial de cadenas muertas (por ejemplo D(x,0) = 0) y llegar eventualmente a la solución de estado estacionario. Esta situación tiene interés pues nos puede llevar a resolver el caso de múltiples reactores CSTR en serie aplicando el mismo conjunto de ecuaciones a cada reactor. El proceso de PEBD en reactores autoclave de 4 zonas sería una aplicación típica para este modelamiento.

En la sección 7.1.2 se presentan resultados de simulación con el modelo para el reactor CSTR

#### 4.2 Modelación de la polimerización por coordinación vía metalocenos

El modelo estándar para la cinética de la polimerización asume que las condiciones de polimerización en los sitios activos son conocidas o estimadas a partir de parámetros globales del medio de reacción. Para procesos en solución, esto es, cuando el catalizador no está soportado, estas condiciones de reacción, del reactor y del sitio de reacción son iguales y el modelo representa bien la polimerización. Sin embargo para procesos en slurry y en fase gaseosa estas condiciones pueden diferir significativamente de las condiciones

globales o promedio del reactor e incluso ser función de la posición radial en la partícula de polímero. Para estos casos, el modelo estándar tiene limitaciones y se debe recurrir a modelos considerablemente más complejos que tomen en cuenta aspectos de morfología de partículas y de transferencia de calor y masa entre fases.

No obstante, en la práctica, se ha encontrado que el modelo estándar cubre adecuadamente la mayor parte de las necesidades de modelamiento de los procesos en solución y en slurry. Esto, aunado a una simplicidad en su tratamiento, lo ha posicionado como la herramienta por elección para el modelamiento cinético de la polimerización por coordinación. Para los fines de este proyecto, se tomará el modelo estándar como base para el cálculo directo de la DPM completa. El empleo del modelo estándar para este cálculo no ha sido reportado y constituye una aportación original del presente proyecto.

A continuación se presenta una breve sección teórica con los fundamentos de la polimerización por coordinación para posteriormente desarrollar el modelo de la copolimerización por coordinación vía metallocenos<sup>18,19</sup>.

#### **4.2.1 Polimerización por coordinación de poliolefinas. Generalidades**

Las poliolefinas como PE y PP son plásticos de alto consumo – commodities - que tienen aplicaciones que varían desde utensilios caseros como recipientes, bolsas, aparatos electrodomésticos, hasta productos de alta tecnología como plásticos de ingeniería, partes automotrices, dispositivos médicos, etc. Pueden ser amorfos o altamente cristalinos y comportarse como termoplásticos, elastómeros o termofijos.

No obstante tanta versatilidad, ambos polímeros están compuestos únicamente de átomos de carbón e hidrógeno. Se podría hacer la pregunta de por qué se tiene tan notable rango de propiedades y aplicaciones si están formados por bloques de construcción tan simples. La respuesta a esta pregunta radica en cómo están conectados los átomos de hidrógeno y carbón para definir la arquitectura molecular (o microestructura) de las poliolefinas. Ya que la microestructura tiene un papel relevante en las propiedades de las poliolefinas, se presentará una clasificación estándar, conceptos básicos de microestructura, las principales técnicas de caracterización química y físico-química y se demostrará cómo estos conceptos y técnicas son esenciales para el entendimiento de las poliolefinas.

La parte más fundamental del proceso de fabricación de poliolefinas es el modo de iniciar el crecimiento de las cadenas. En la industria, el PE puede ser producido mediante iniciadores tipo radicales libres o mediante catalizadores de coordinación, mientras que el PP sólo puede producirse mediante coordinación. Cuando la polimerización del etileno se hace vía radicales libres, se obtiene el polietileno de baja densidad PEBD. La microestructura y las propiedades del PEBD son muy diferentes a las de PE que se obtiene mediante catálisis de coordinación. En este apartado nos enfocaremos más al análisis del PE obtenido por coordinación. El PEBD y su proceso de producción se tocarán sólo como referencias, cuando sea oportuno.

La polimerización por coordinación puede realizarse mediante catalizadores Phillips basados en óxido de cromo o Ziegler-Natta convencionales o basados en metallocenos o metales de transición de la serie tardía. Estos sistemas proporcionan una manera más versátil de sintetizar poliolefinas con cadenas de arquitectura molecular controlada. Esto es así porque el catalizador determina cómo se inserta el monómero en la cadena en crecimiento, definiendo efectivamente la microestructura de la cadena y gran parte de sus propiedades. La investigación por parte de la academia y de la industria sobre la polimerización por coordinación de olefinas ha sido muy dinámica desde los 1950's, siendo desarrolladas y optimizadas muchas familias de catalizadores con gran rapidez. En la sección 4.2.2 se hace un breve recuento de este extenso e interesante campo y se introduce el mecanismo de polimerización por catálisis de coordinación.

Aunque el catalizador es un componente crucial para determinar la microestructura del polímero, no se debe asumir que una vez seleccionado el catalizador, se tienen pocos grados de libertad en el control de la microestructura. Eso no es así: es en este momento cuando debe emplearse un conocimiento juicioso de ingeniería de reacciones de polimerización para emplear el catalizador en su más alto potencial. Varios fenómenos se incluyen en el amplio abanico de ingeniería de reacciones de polimerización: cinética de la polimerización, diseño de reactores de polimerización, resistencias a la transferencia de masa y calor intra e interpartícula, micro y macro mezclado, son todos tópicos esenciales para el diseño, operación, optimización y control de reactores de poliolefinas y en general, de sus procesos de producción<sup>27, 30</sup>.

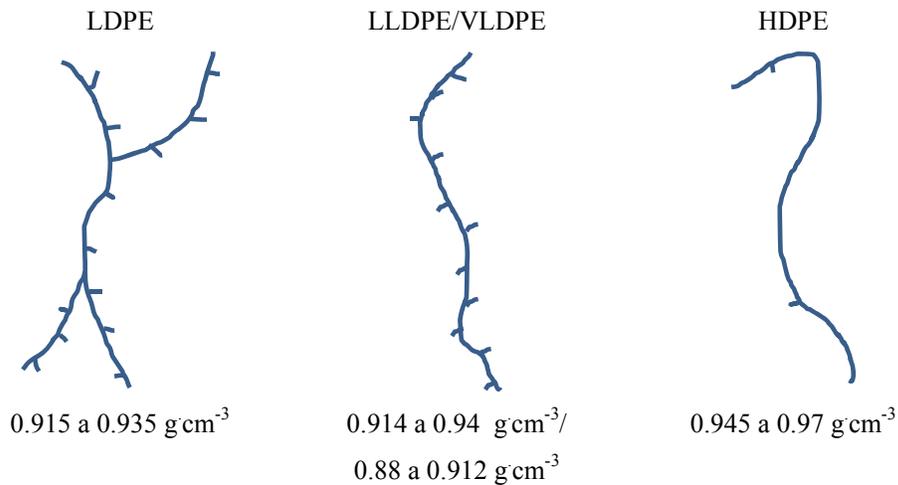
En la sección 4.2.3 se describen los modelos mecanísticos de la cinética de polimerización con catálisis de coordinación. Se derivan balances de población usando lo que se conoce como el modelo estándar para la cinética de polimerización de olefinas con catálisis de coordinación<sup>18,27</sup>. También se muestra cómo se puede modelar los pesos moleculares promedio usando el método de momentos. Se realiza la modelación de los pesos moleculares promedio para un reactor por lotes y se dan lineamientos para extender el modelo a otro tipo de reactores como mezcla completa y tubular. Una aportación original del presente estudio es el desarrollo de la distribución de pesos moleculares completa mediante una extensión directa del modelo estándar convencional.

Aun cuando algunos procesos de polimerización de etileno emplean catalizadores homogéneos, la mayoría de los procesos utilizan catalizadores heterogéneos. Esto crea un nivel de complejidad adicional puesto que se tiene la posibilidad de resistencias a la transferencia de masa y calor intra e interpartícula durante la polimerización. Si estos fenómenos son significativos, estas limitaciones crean condiciones de polimerización no homogéneas y conducen a microestructuras no uniformes. Se tienen muchos más problemas desafiantes cuando se emplean catalizadores heterogéneos, tales como crecimiento de la partícula, rompimiento, desarrollo, etc. Una síntesis de los aspectos más relevantes de este campo son tratados con detalle por Soares y col.<sup>18,27</sup>

Finalmente, existen muy diversas tecnologías industriales para la producción de etileno por coordinación. Central a la tecnología, es el tipo de reactor. Las olefinas son los monómeros que cuentan con la más amplia gama de reactores y configuraciones para su producción, incluyendo reactores de tipo tanque agitado, reactores single y double loop, reactores tubulares, reactores de lecho fluidizado, reactores de lecho fijo, etc. En cuanto a la técnica de producción ésta puede ser en masa, solución, slurry y fase gas. En la literatura especializada se encuentran compendios que tratan este tema de forma muy completa<sup>18,27,28</sup>.

#### 4.2.1.1 Tipos de polietilenos. Clasificación por microestructura

Las resinas de PE se clasifican en tres tipos principales: polietileno de baja densidad (PEBD o LDPE), polietileno lineal de baja densidad (PELBD o LLPE) y polietileno de alta densidad (PEAD o HDPE). La clasificación tradicional distingue cada tipo de acuerdo a su rango de densidad: Aproximadamente  $0.915 - 0.935 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  para PEBD,  $0.915 - 0.94 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  para PELBD y  $0.945 - 0.97 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  para PEAD. Resinas de más baja densidad ( $< 0.915$ ) se conocen como VLDPE o ULDPE. Polietileno con peso moleculares de varios millones es llamado PE de ultra alto peso molecular (UHMWPE). Esta clasificación de acuerdo a la densidad y peso molecular promedio del etileno dice muy poco sobre su microestructura. Una clasificación más completa, que toma en cuenta características microestructurales, se muestra en la figura 4.2.1.1



**Figura 4.2.1.1** Clasificación de los polietilenos de acuerdo a su estructura de ramas y densidad.

Las resinas PEAD y PELBD se producen mediante polimerización por coordinación mientras que PEBD se produce vía radicales libres. La principal diferencia entre PEBD y los otros tipos de PE es que PEBD tiene ramas cortas y ramas largas (SCB y LCB), mientras que las resinas producidas por coordinación tienen sólo ramas cortas. La mayoría de las resinas PEAD y PELBD se hacen mediante catalizadores Ziegler-Natta heterogéneos.

Los catalizadores Phillips son muy importantes en la fabricación de PEAD, pero no se emplean para producir PELBD. Los catalizadores metallocenos pueden producir ambos, PEAD y PELBD. El mercado de las resinas a base de metallocenos es pequeño, pero se ha incrementado constantemente desde los 1990's. Las resinas hechas con catalizadores de metales de transición de las series tardías es un desarrollo reciente que aún no alcanza un nivel comercial.

El mecanismo de formación de ramas en el PEBD es diferente del que se tiene en polimerización por coordinación; en PEBD, las ramas largas se forman por transferencia al polímero y las ramas cortas por reacción de back-biting. Por el contrario, en polimerización por coordinación las ramas cortas se producen por la copolimerización de etileno con  $\alpha$ -olefinas añadidas expresamente al reactor como comonómeros, típicamente propileno, 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno. Las ramas largas están prácticamente ausentes en los polímeros producidos por coordinación. Esto es una consecuencia directa del modo de crecimiento de la cadena, como se verá posteriormente.

Cuando una  $\alpha$ -olefina se copolimeriza con etileno se forma una rama corta. Desde un punto de vista de cristalinidad, la rama corta se comporta como un defecto en la cadena del polímero, disminuyendo la densidad del polímero, su tamaño de cristal y su temperatura de fusión. Por tanto, a mayor proporción de  $\alpha$ -olefina, menor cristalinidad. Las resinas de PEAD tienen muy bajo contenido de  $\alpha$ -olefina (típicamente menor del 1%), mientras que el contenido de comonómero se incrementa de LLDPE a VLDPE y ULDPE. Además, para el mismo contenido de comonómero, la densidad y el punto de fusión de un copolímero generalmente decrece en el orden propileno > 1-buteno > 1-hexeno > 1-octeno.

#### **4.2.1.2 Técnicas de análisis de distribución de pesos moleculares en el polietileno**

Se emplean varias técnicas analíticas para caracterizar PE's. Para los propósitos del presente estudio nos enfocaremos a la técnica más común para la determinación de pesos moleculares: el cromatógrafo de permeación en gel de alta temperatura (GPC).

La distribución de pesos moleculares es la más fundamental distribución microestructural en cualquier polímero debido a la gran influencia en sus propiedades reológicas y mecánicas. La mayoría de las poliolefinas comerciales son solubles en solventes clorados

como triclorobenceno, solamente a temperaturas superiores a 120 °C y por lo tanto requieren de alta temperatura para su análisis.

El GPC de alta temperatura es una técnica de cromatografía líquida que fracciona las cadenas de polímero usando una serie de columnas empacadas con gel de poliestireno-divinil-benceno con diversos tamaños de poro. Las cadenas de polímero se separan de acuerdo a sus volúmenes en solución: las cadenas de mayor volumen penetran solamente los poros mayores y salen de la columna más rápidamente que las cadenas con volúmenes menores. La concentración másica del polímero que efluye de la columna se mide comúnmente con un detector de índice de refracción (GPC/RI). Más recientemente se han empleado detectores de infrarrojo (GPC/IR) debido a que éstos cuentan con una línea base más estable y tiene menor sensibilidad a fluctuaciones de temperatura en la celda de medición.

El análisis por GPC para cadenas de PE que tienen ramas largas es más complicado debido a que en estos polímeros, el volumen en solución es función no sólo del peso molecular, sino también del tipo y número de ramas. Esta dificultad se puede solucionar parcialmente con el uso de cromatógrafos del tipo GPC/RI-VISC, o aún mejor, añadiendo un dispersor de luz que directamente determina el peso molecular de la cadena que sale de la columna (GPC/RI-VISC-LS). Si el cromatógrafo cuenta con un detector LS, la medición de peso molecular es absoluta y no requiere de curva de calibración. Debido a la versatilidad de sistemas con triple detector y a la creciente complejidad microestructural de las resinas de PE modernas, su empleo está siendo cada vez más común.

## **4.2.2 Química de la polimerización por coordinación**

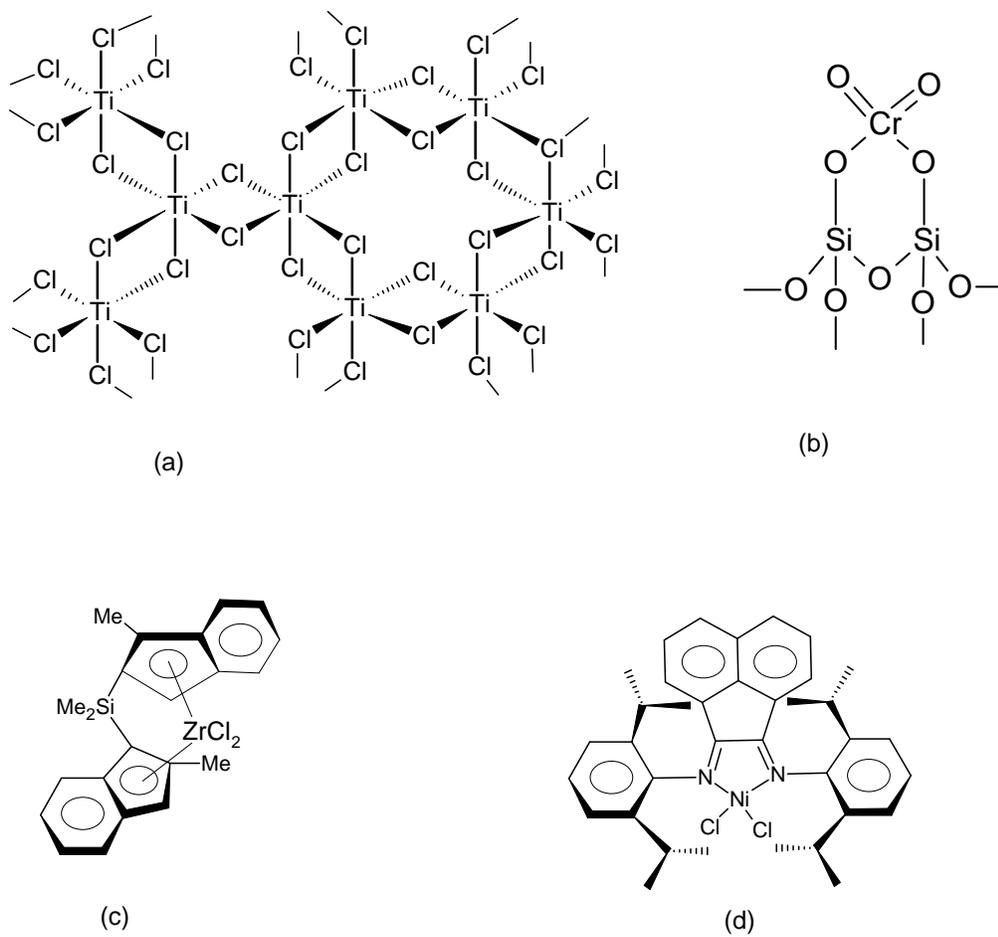
### **4.2.2.1 Tipos de catalizadores**

Existen 4 grandes familias de catalizadores de coordinación: Ziegler-Natta convencionales, Phillips, metallocenos y metálicos de transición tardía. En la tabla 4.2.2.1.1 y figura 4.2.2.1.1 se muestran sus estructuras químicas representativas. Dos de estas familias, Z-N convencionales y catalizadores Phillips, son consideradas del tipo multisitios, lo que explica por qué producen polímero con propiedades no uniformes: cada sitio produce una población de polímero con propiedades características. Los polímeros hechos

con éstos catalizadores se pueden considerar como mezclas físicas de polímeros de características ampliamente diferentes. Los catalizadores Z-N pueden ser homogéneos (solubles en el medio de reacción) o heterogéneos, mientras que los catalizadores Phillips son solamente heterogéneos. En la tabla 4.2.2.1.1 se muestran las dos familias que pueden considerarse de sitio único o casi único (single site catalysts, SSC): metallocenos y metálicos de transición tardía. Usualmente son solubles en el medio de reacción, aunque pueden ser soportados en medios que pueden ser orgánicos o inorgánicos<sup>27,31</sup>. Cuando se soportan los catalizadores metallocenos, su comportamiento cinético se ve fuertemente afectado: notablemente, hay una reducción sensible de la velocidad de polimerización; se incrementa el tamaño de las cadenas (frecuentemente ampliándose la DPM); y en algunos casos hay cambios en la estéreo y/o regio selectividad. Aun así, se consideran catalizadores single site, debido a que producen polímero de propiedades mucho más uniformes que los catalizadores Z-N convencionales.

**Tabla 4.2.2.1.1** Principales características de los catalizadores de coordinación para la polimerización de olefinas.

Tipo	Estado físico	Ejemplos	Tipo de polímero
Z-N convencional	Homogéneo	VCl <sub>4</sub> , VOCl <sub>3</sub>	Uniforme
	Heterogéneo	TiCl <sub>4</sub> , TiCl <sub>3</sub> /MgCl <sub>2</sub>	No uniforme
Phillips	Heterogéneo	CrO <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	No uniforme
Metallocenos	Homogéneo	Cp <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	Uniforme
	Heterogéneo	Cp <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	Uniforme
Metales de transición tardía	Homogéneo	Ni, Pd, Co, Fe/Diimina	Uniforme



**Figura 4.2.2.1.1** Algunos ejemplos de catalizadores de coordinación para polimerización de olefinas: a) Z-N convencional; b) Phillips; c) Metallocenos; d) Metales de transición tardía.

Los catalizadores Phillips y Z-N convencionales fueron los primeros catalizadores empleados en la polimerización de olefinas. Fueron desarrollados en los 1950's y crearon una revolución en la industria de las poliolefinas; hasta el presente, son los catalizadores dominantes para la producción de poliolefinas. El polímero obtenido es de amplia DPM y DCC (Distribución de composición de copolímero). El más común de éstos catalizadores, empleado actualmente, es el  $\text{TiCl}_4$  soportado en  $\text{MgCl}_2$ , mientras que el primero que se utilizó fue el  $\text{TiCl}_3$  cristalino. Gran parte del desarrollo de la tecnología consiste en la síntesis de un catalizador que garantice alta actividad, el peso molecular deseado, buen control de la incorporación del comonomero, selectividad estereo y/o regio específica y adecuado desarrollo de la morfología durante la polimerización.

Los catalizadores Z-N convencionales basados en Vanadio se emplean en la producción de elastómeros EPDM. Permiten obtener polímero de microestructura uniforme, DPM estrecha e índices de polidispersidad cercanos a 2.0. Estos catalizadores generalmente tienen velocidades de desactivación elevadas y se emplean en procesos en solución con reactores de tiempos de residencia cortos.

Los catalizadores Z-N deben ser activados con un cocatalizador. Éste consiste de un compuesto de alquil aluminio, tal como trimetilaluminio, TMA, o trietilaluminio, TEA. Los cocatalizadores son esenciales para el funcionamiento de los catalizadores Z-N convencionales, metallocenos y metales de transición tardía. Esto se demostrará posteriormente, con la explicación del mecanismo de coordinación.

El desarrollo de los catalizadores Z-N es un capítulo de la historia de la ciencia que ha sido motivo de fascinantes narraciones<sup>32,33</sup>. Tomando como ejemplo a los catalizadores para propileno (ver tabla 4.2.2.1.2), los catalizadores originales tenían muy baja actividad y una estereoselectividad muy pobre, requiriendo la eliminación de residuos de catalizador y de producto atáctico en el polímero isotáctico. Por lo tanto eran necesarias varias operaciones unitarias para purificar el polímero.

**Tabla 4.2.2.1.2** Evolución de los catalizadores Ziegler-Natta heterogéneos para polimerización de propileno.

Generación	Catalizador	Rendimiento kg PP/g Ti	Isotacticidad (% solubilidad en heptano)	Etapas del proceso
1a	TiCl <sub>3</sub> /AlEt <sub>2</sub> Cl	5	90	Eliminación del catalizador y producto atáctico
2a	TiCl <sub>3</sub> /isoamileter /AlCl <sub>3</sub> /AlEt <sub>2</sub> Cl	15	95	Eliminación del catalizador y producto atáctico
3a	MgCl <sub>2</sub> /Ester/TiCl <sub>4</sub> /AlEt <sub>3</sub> /Ester	300	92	No requiere deashing
4a	MgCl <sub>2</sub> /Ester/ TiCl <sub>4</sub> /AlEt <sub>3</sub> / PhSi(OEt) <sub>3</sub>	600	98	No requiere deashing. No requiere extrusión/peletización

Por otra parte, el PP producido con catalizadores modernos tiene una cantidad insignificante de residuos de catalizador, ya que son de muy alta actividad y además tienen muy bajo contenido de PP atáctico, debido a su alta selectividad. Algunos catalizadores, como los empleados en el proceso Spheripol, producen partículas grandes que no requieren peletización.

Estos avances fueron posibles debido a dos desarrollos principales: el descubrimiento del MgCl<sub>2</sub> como un soporte ideal para el TiCl<sub>4</sub> (juntos forman un cristal donde los sitios activos del TiCl<sub>4</sub> son fácilmente accesibles para el monómero) y el empleo de agentes donadores de electrones como éteres y ésteres que, en forma selectiva, modifican o envenenan los sitios responsables de la formación del PP atáctico.

Los catalizadores Phillips están basados en Cr(IV) soportados en SiO<sub>2</sub><sup>31,34</sup>. Se presentan con la estructura típica mostrada en la figura 4.2.2.1.1b. Tienen un comportamiento diferente de los catalizadores Z-N debido a que:

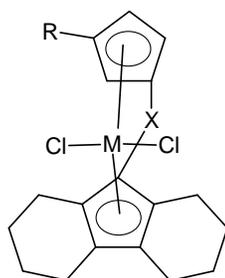
- 1) No requieren cocatalizador;
- 2) La DPM se regula por las características del soporte;
- 3) El catalizador requiere activación a altas temperaturas;
- 4) Los tiempos de inducción largos son comunes;
- 5) El H<sub>2</sub>, que es el agente de transferencia de cadena más popular para los catalizadores Z-N convencionales, metallocenos y catalizadores metálicos de las series tardías, no es efectivo con los catalizadores Phillips.

Los catalizadores Phillips tienen muy baja reactividad con las  $\alpha$ -olefinas por lo que no se emplean para producir LLDPE. Sin embargo, son excelentes catalizadores para HDPE, dominando una parte importante de este mercado, ya que conducen a polímeros de amplia DPM (PDI > 10).

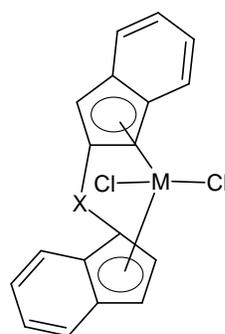
Los catalizadores metallocenos, por otra parte, son catalizadores de un solo sitio, que producen una poliolefinas unimodales y de estrecha distribución en su DCC y DPM con PDI's de 2, aunque bajo ciertas condiciones se pueden obtener productos de más amplia DPM. En la fig. 4.2.2.1.1c se muestra una estructura de metaloceno típica. Los metallocenos tuvieron gran impacto en la industria de las poliolefinas cuando fueron descubiertos en los 1980's, debido a que por primera vez, se podían producir PE's y PP's con microestructura uniforme y controlada, sin las complejas correlaciones de DPM y DCC observadas con las catalizadores Z-N de generaciones anteriores y con los catalizadores Phillips.

Los catalizadores metallocenos son llamados compuestos sandwich debido a que están formados por un átomo de un metal de transición colocado entre dos anillos indenilo (Fig. 4.2.2.1.1c). Los anillos pueden estar conectados por estructuras puente (Me<sub>2</sub>Si en la figura) de manera que se modifique el ángulo entre los dos anillos. Alterando el ambiente electrónico y estérico del sitio catalítico, es posible modificar su reactividad y accesibilidad produciendo poliolefinas con diferente microestructura. La Fig. 4.2.2.1.2 muestra cómo es

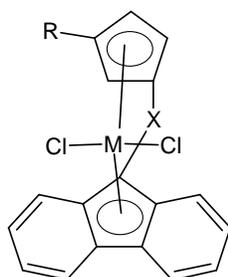
posible modificar gradualmente un diseño inicial para formar un complejo con características de polimerización muy diferentes. Una razón del éxito de los metallocenos es su gran habilidad para producir diversos complejos con diferencias muy marcadas en velocidad de polimerización, relaciones de reactividad de comonómeros, tamaños de cadena, etc.<sup>32, 34</sup>.



X = C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, Me<sub>2</sub>Si



M = Zr, Hf X=C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, Me<sub>2</sub>Si



X = Me<sub>2</sub>Si, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

**Figura 4.2.2.1.2** Diferentes estructuras de catalizadores metallocenos.

Los catalizadores metallocenos se han empleado para producir todas las poliolefinas de uso común y algunos de estos procesos se realizan en forma comercial. Los metallocenos se pueden emplear directamente en procesos en solución, pero requieren ser soportados para los procesos slurry o en fase gaseosa. En este último caso el soporte más empleado es SiO<sub>2</sub>; para los procesos slurry, un soporte muy utilizado es el MgCl<sub>2</sub>.

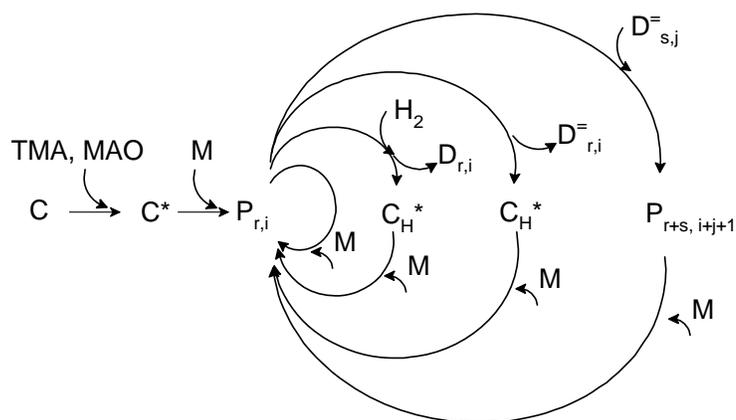
Cuando los catalizadores metallocenos se activan con compuestos comunes de alquil-aluminio, tienen muy bajas velocidades de polimerización y se desactivan muy rápidamente

vía reacciones de combinación bimolecular. En los 1980's Sinn<sup>35</sup> hizo el importante descubrimiento de que un anión voluminoso no coordinante como el óxido de metilaluminio (MAO) podía estabilizar el catalizador metalloceno, eliminando de manera muy efectiva la desactivación bimolecular y obteniendo un catalizador estable altamente activo.

El MAO es un compuesto oligomérico con grado de polimerización de 6 a 20. A pesar de su gran importancia, su estructura aún no se ha esclarecido completamente. En general, se requiere un gran exceso de MAO para obtener actividades altas. Las relaciones Al/Metal de 1000 o más son comunes para catalizadores en solución. Los catalizadores heterogéneos pueden usar relaciones menores, aunque por el orden 100 o más. Se ha argumentado que este exceso elevado se requiere para blindar los sitios activos uno de otro y prevenir las reacciones de desactivación bimolecular.

#### 4.2.2.2 Mecanismo de polimerización

El mecanismo de polimerización por coordinación se ha estudiado extensivamente desde los trabajos pioneros con los catalizadores Ziegler-Natta y los de  $\text{CrO}_3$ . Algunas de sus etapas han quedado bien establecidas y constituyen lo que se conoce como el modelo estándar de polimerización por coordinación<sup>18,27</sup>.

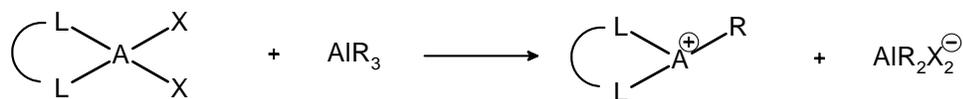


**Figura 4.2.2.1** Modelo estándar para el mecanismo de polimerización por coordinación: C – catalizador; TMA y MAO – cocatalizadores; C\* - sitio activo; M – monómero;  $P_{r,i}$  – cadena viva de longitud r con i ramas largas;  $C_H^*$  – sitio con hidruro metálico;  $H_2$  – agente de transferencia hidrógeno;  $D_{r,i}$  – cadena muerta con extremo saturado;  $D_{r,i}^=$  – cadena muerta con terminación doble enlace (macromonómero)

La figura 4.2.2.1 muestra las etapas consideradas en el modelo estándar. Un sitio activo,  $C^*$ , se forma cuando el catalizador  $C$  reacciona con una molécula de cocatalizador, MAO por ejemplo; esta es una reacción muy rápida. La primera inserción del monómero produce una cadena viva de longitud 1,  $P_1$ ; después crece con inserciones sucesivas de monómero (el ciclo más interno) hasta que ocurre una reacción de transferencia. En la figura se muestran dos tipos de transferencia: hacia el hidrógeno (segundo ciclo) y eliminación  $\beta$ -hidruro (tercer ciclo).

Cuando una molécula de  $H_2$  reacciona con una cadena viva, un átomo del  $H_2$  se une al sitio activo, formando un sitio hidruro metálico,  $C_{H}^*$ , mientras que el otro átomo de hidrógeno se transfiere al extremo creciente de la cadena, formando una cadena muerta. En la transferencia  $\beta$ -hidruro se forma también un sitio hidruro metálico pero en este caso el átomo de hidrógeno se toma del carbón  $\beta$  de la cadena viva, generándose una cadena muerta con una terminación de grupo vinilo (doble enlace terminal). Como se indica en el diagrama, los sitios hidruros metálicos son también activos para la polimerización e iniciarán otra cadena de polímero mediante inserción de monómero.

La cadena muerta con terminación vinilo abre la puerta a una posible reacción de formación de rama larga (LCB) cuando se usa un catalizador seleccionado para este fin. Estas cadenas son llamadas macromonómeros y se pueden considerar  $\alpha$ -olefinas muy largas.

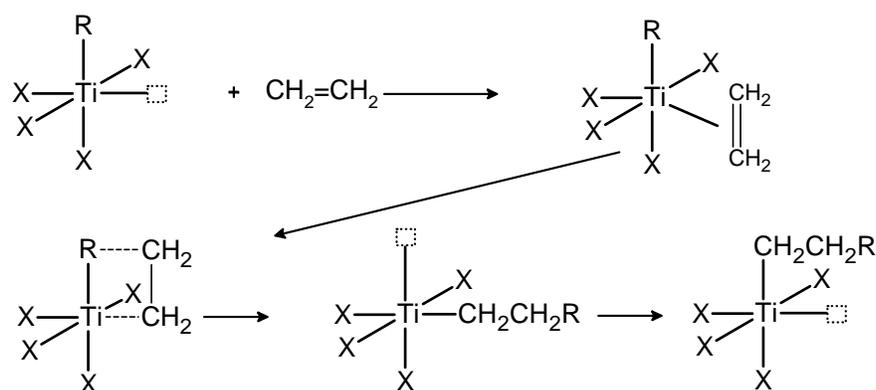


**Esquema 4.2.2.1** Reacción de catalizador y cocatalizador para formar un sitio activo que tiene una vacante de coordinación. El centro es un metal de transición – A, los ligandos –L son del tipo ciclopentadienilo para los metallocenos; X son átomos de halógeno (típicamente cloro); y R es un grupo alquilo.

En el esquema 4.2.2.1 se presenta el mecanismo de activación. El cocatalizador  $AlR_3$  actúa como un agente alquilante y reductor, extrayendo dos átomos de halógeno X del catalizador y transfiriéndole un grupo alquilo. Notar que el sitio activo tiene naturaleza

catiónica y que el producto  $AlR_2X_2$  es un anión no-coordinante, pero cuya carga estabiliza la carga del complejo. El sitio deficiente de electrones está ahora listo para atraer electrones  $\pi$  del doble enlace olefínico; el grupo alquilo transferido al sitio activo es ahora el extremo de la cadena del polímero (el extremo no creciente), como se muestra en la figura 4.2.19.

La figura 4.2.2.2 ilustra el mecanismo Cossee para la polimerización por coordinación. El sitio activo se muestra con su vacante de coordinación que atrae los electrones  $\pi$  del doble enlace olefínico. La coordinación se efectúa por inserción del monómero en la cadena de polímero R, y el restablecimiento de la vacante de coordinación, disponible para futuras inserciones de monómero.

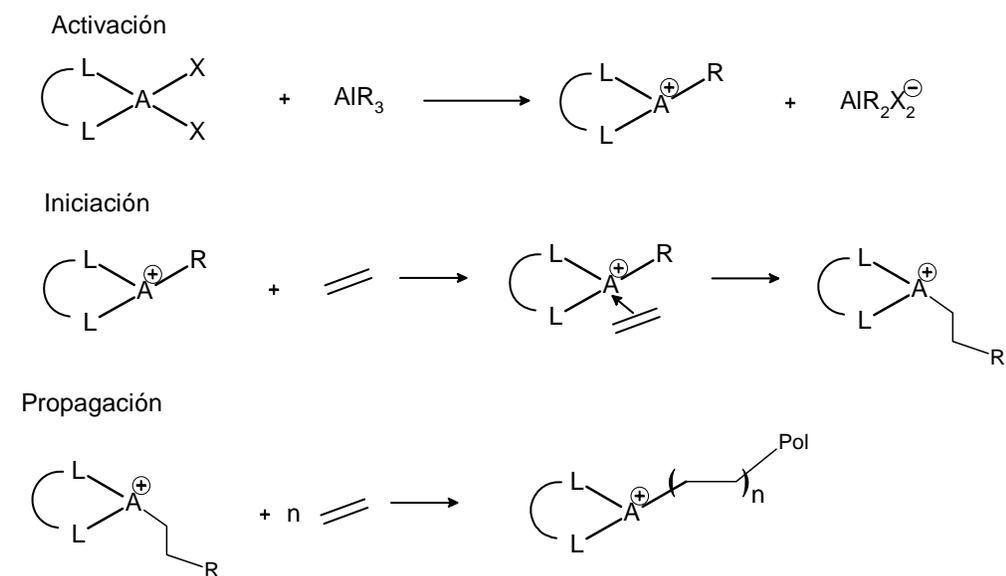


**Figura 4.2.2.2** Mecanismo Cossee. X son ligandos, generalmente átomos de cloro y R es el extremo de la cadena.

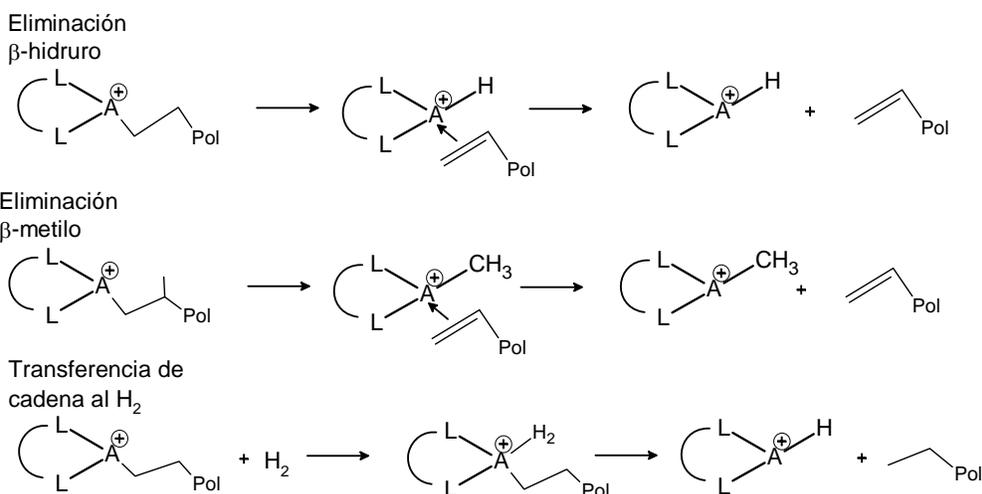
Esta figura muestra también una característica notable de la polimerización por coordinación y que la separa radicalmente de la polimerización por radicales libres convencionales: el monómero se inserta entre la cadena en crecimiento y el centro catalítico. Como consecuencia, el ambiente electrónico y estérico que rodea al metal de transición tiene una poderosa influencia en la cinética de la polimerización. Esto explica por qué un cambio en la configuración del catalizador (por ejemplo en la estructura del catalizador) tiene tanto impacto en la velocidad de polimerización y en la microestructura de la cadena de polímero. Podemos decir que la polimerización por coordinación es basada en sitio, esto es, la naturaleza del sitio catalítico regula la cinética de la polimerización. Por el contrario, en la cinética por RL convencionales, el fragmento de iniciador rápidamente se

aleja de donde continua insertándose el monómero por lo que la estructura química del iniciador no tiene influencia en la propagación. Así pues, la polimerización por radicales libres convencionales tiene una cinética basada en el monómero y no en la naturaleza química del iniciador. Esto explica por qué podemos encontrar constantes cinéticas de polimerización que no son dependientes de la naturaleza del iniciador. En cambio, en la polimerización por coordinación, se debe identificar el monómero, el catalizador y el cocatalizador cuando se reportan constantes cinéticas.

En los esquemas 4.2.2.2.2 y 4.2.2.2.3 se muestran más detalles del mecanismo del modelo estándar.



**Esquema 4.2.2.2.2** Etapas de activación, iniciación y propagación en la polimerización por coordinación.



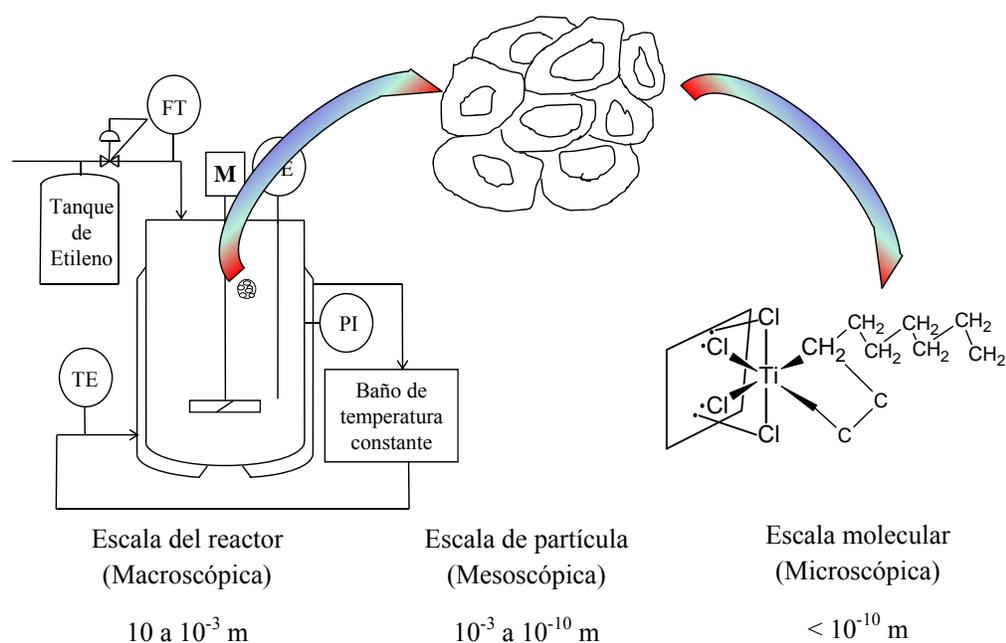
**Esquema 4.2.2.2.3** Etapas de transferencia de cadena en la polimerización por coordinación.

Aun cuando hasta ahora se ha ilustrado el caso de la homopolimerización, los mismos pasos del mecanismo son aplicables para la copolimerización. En este caso, para un sistema dado catalizador/cocatalizador, las etapas de propagación y transferencia dependen no solo del monómero sino de cuál monómero es el que está en el extremo de la cadena en crecimiento. Es fácil entender por qué esto es así: ya que el monómero se coordina con el sitio activo, este se debe insertar en el enlace carbono-metal interactuando con el último monómero insertado en la cadena. Este modelo se conoce como el modelo terminal para la copolimerización por coordinación. En la siguiente sección se verá que mediante una transformación apropiada, no sólo el mecanismo, sino las mismas ecuaciones que describen el modelo de la homopolimerización, se pueden emplear para describir el modelo de la copolimerización, modificando sólo la definición de algunos parámetros.

#### 4.2.3 Cinética de la polimerización para catalizadores de un sitio y multisitios

Antes de abordar el tema de la cinética de coordinación, conviene recordar el concepto de la escala de modelamiento en el campo de la ingeniería de reacciones de polimerización. En un trabajo pionero<sup>30</sup>, Harmon Ray propuso que un proceso químico se puede representar por una serie de fenómenos interdependientes que ocurren a diferentes escalas, y que

requieren de diferentes enfoques de modelamiento. En la figura 4.2.3.1 se ilustra un proceso genérico de polimerización para tres escalas ampliamente diferentes. Un modelo completo tendrá necesariamente que estar compuesto por elementos de las tres escalas. Por ejemplo, la DPM y la DCC (microescala) son funciones de la temperatura y las concentraciones locales de las especies reactivas en la partícula de polímero (mesoescala). Estas condiciones de polimerización son determinadas a su vez, por la velocidad de reacción local, y posiblemente por limitaciones de transferencia de masa y calor en una sola partícula (mesoescala). Los fenómenos de transporte estarán gobernados, en cierta extensión, por la morfología interna de la partícula (meso escala), la cual puede estar influenciada por la temperatura y presión dentro del reactor, y la efectividad de la transferencia de calor entre el reactor y el medio de transferencia de calor (macroescala). Resulta instructivo tener presente una clasificación de estos fenómenos de acuerdo a su longitud característica, como se presenta en la tabla 4.2.3.1



**Figura 4.2.3.1** Las diferentes escalas involucradas en las polimerizaciones. Para generar un modelo bien construido, cada escala deberá ser considerada e integrada al modelo.

**Tabla 4.2.3.1** Clasificación de fenómenos de los reactores de polimerización de acuerdo a su escala característica.

<b>Longitud de escala</b>	<b>Macroescala (escala del reactor)</b>	<b>Mesoescala (escala de la partícula)</b>	<b>Microescala (escala de las moléculas)</b>
Dimensiones	10 a $10^{-3}$ m	$10^{-3}$ a $10^{-10}$ m	$< 10^{-10}$ m
Fenómenos	Macromezclado: gradientes de temperaturas y concentraciones en el reactor. Distribución de tiempos de residencia y de tamaños de partícula. Perfiles de temperatura en el reactor y puntos fríos/calientes. Estabilidad del reactor y seguridad. Fenómenos de la superficie (Incrustación, “curado”, estática).	Morfología de la partícula: Porosidad, longitud relativa de la cadena y el poro, distribución de fases en PP de alto impacto. Fenómenos de transferencia de calor y masa en la interfase. Aglomeración de partículas. Micromezclado. Equilibrio de fases, adsorción/desorción de monómero.	Cinética de la polimerización: etapas de propagación, transferencia, formación de ramas, activación/desactivación de los sitios. Formación de la microestructura: DPM, DCC, LCB Cristalización de la cadena.

Los modelos de los reactores de polimerización se realizan utilizando un enfoque “bottom-up”, de la microescala a la macroescala. La parte más detallada de esta sección se dedicará a la modelación de la cinética de polimerización sin tomar en cuenta fenómenos que puedan ocurrir en la meso y la macroescala. Estos modelos cinéticos dependen de la temperatura y la concentración de especies en el sitio activo, que como se explicó en párrafos previos, pueden ser afectadas por fenómenos de transferencia de calor y masa que ocurren a nivel de meso y macro escala. Para procesos en solución estas condiciones pueden ser las mismas que en el seno del reactor, y el problema de modelamiento se ve grandemente simplificado. Para procesos en slurry o en fase gas, sin embargo, puede haber diferencias significativas entre las condiciones del seno del reactor y el sitio catalítico. En estos casos se darán guías para la aplicación de los modelos desarrollados que consideren estos entornos más complejos. Se ilustrará de una manera sencilla cómo conectar las escalas micro y macro, mediante un enfoque unificado, para realizar la modelación de la polimerización de etileno.

Cuando se modela la cinética de una reacción de polimerización se debe tener dos objetivos en mente. El primero es común a cualquier reactor químico: describir qué tan rápido se consumen los reactivos y se forman los productos así como los efectos de calor y masa asociados a estas reacciones. Esta información es esencial para el diseño, operación, optimización y control de un reactor químico. El segundo objetivo, sin embargo, es único para el área de polímeros y distingue al especialista en el campo de ingeniería de reacciones de polimerización de sus colegas que trabajan con moléculas pequeñas: la descripción de la microestructura que se forma en el reactor de polimerización.

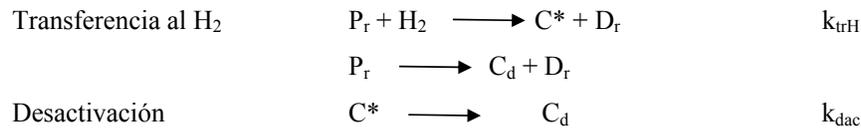
En las poliolefinas las distribuciones microestructurales más importantes son la DPM, la DCC y la LCBD. En esta discusión se dará con todo detalle un modelo de descripción de la DPM y se darán indicaciones para el modelamiento de la DCC y la LCBD. La manera tradicional de modelar la DPM es mediante la técnica de momentos aplicada a balances de población<sup>27</sup>. Los balances de población son simplemente balances molares para las moléculas de polímeros vivas y muertas de cualquier longitud de cadena que estén presentes en el reactor. Puesto que una ecuación define a cada cadena, se requeriría resolver miles de ecuaciones para describir la distribución completa de especies. En lugar de esto, el método de momentos define un número más pequeño de ecuaciones que pueden ser usadas para calcular promedios de las distribuciones. Generalmente sólo se resuelven los tres primeros momentos de una distribución, por lo que un sistema de miles de ecuaciones se reduce a tres ecuaciones para las cadenas vivas, tres para las cadenas muertas y otras pocas ecuaciones adicionales, como se verá más adelante.

#### 4.2.3.1 Modelo de la homopolimerización

Se empezará la modelación con un esquema simple de homopolimerización que incluye sólo iniciación, propagación, transferencia al hidrógeno, eliminación  $\beta$ -hidruro y desactivación unimolecular, como se describe en la tabla 4.2.3.1.1

**Tabla 4.2.3.1.1** Mecanismo simplificado de la homopolimerización vía metalocenos.

Descripción	Ecuación química	Constante de velocidad
Iniciación	$C^* + M \longrightarrow P_1$	$k_i$
Propagación	$P_r + M \longrightarrow P_{r+1}$	$k_p$
Eliminación $\beta$ -hidruro	$P_r \longrightarrow C^* + D_r$	$k_{i\beta}$



Por lo que ya se ha expresado sobre la polimerización por coordinación, existen varias etapas que no están incluidas en el mecanismo de la tabla, sin embargo, podemos trabajar con este modelo para obtener expresiones generales que posteriormente se extenderán para incluir más etapas de la polimerización.

Se han hecho algunas suposiciones para simplificar el álgebra en las derivaciones siguientes:

- (1) La activación del sitio (reacción entre el catalizador y cocatalizador) es instantánea.
- (2) Los únicos mecanismos de transferencia son la eliminación β-hidruro y la transferencia de cadena al hidrógeno.

***Balances de población para la homopolimerización en reactores batch***

Las ecuaciones de balance de población describen cómo cambian las concentraciones de las cadenas vivas y muertas de diferentes longitudes durante la polimerización. La ecuación más general para derivar balances de población en un reactor por lotes espacialmente homogéneo en el volumen de reacción V, está dada por:

$$\text{Producción} = \text{Acumulación} \tag{4.2.1}$$

$$\text{Velocidad de formación} - \text{Velocidad de consumo} = \text{Velocidad de acumulación}$$

Empleando el mecanismo descrito en la tabla 4.2.3.1.1, podemos llegar al siguiente balance de población para las cadenas vivas con  $r \geq 2$ ,

$$\frac{1}{V} \frac{dP_r V}{dt} = k_p M (P_{r-1} - P_r) - (k_{t\beta} + k_{trH} H_2 + k_{dac}) P_r, \quad r \geq 2 \tag{4.2.2}$$

Donde  $P_r$  es la concentración de cadenas vivas de longitud  $r$

Para cadenas de longitud 1, se obtiene una ecuación ligeramente diferente,

$$\frac{1}{V} \frac{dP_1 V}{dt} = k_i C^* M - k_p P_1 M - (k_{t\beta} + k_{trH} H_2 + k_{dac}) P_1 \quad (4.2.3)$$

Un balance para la concentración de sitios activos queda,

$$\frac{1}{V} \frac{dVC^*}{dt} = (k_{t\beta} + k_{trH} H_2) \sum_{r=1}^{\infty} P_r - k_i C^* M - k_{dac} C^* \quad (4.2.4)$$

El término  $\sum_{r=1}^{\infty} P_r$  es simplemente la concentración molar de las cadenas vivas en el reactor, también llamado el momento cero de las cadenas vivas, definido como

$$\mu_0 = \sum_{r=1}^{\infty} P_r \quad (4.2.5)$$

Finalmente, la concentración de sitios desactivados,  $C_d$ , se puede calcular de un balance molar:

$$C_d = C_0^* - C^* - \mu_0 \quad (4.2.6)$$

donde  $C_0^*$  es la concentración inicial de sitios activos en el reactor.

Para obtener los balances de población de cadenas de polímero muerto, se puede emplear la ecuación 4.2. 1 de nuevo, notando que esta vez la velocidad de consumo es cero. Por tanto, para cadenas de  $r \geq 2$ ,

$$\frac{1}{V} \frac{dD_r V}{dt} = (k_{trH} H_2 + k_{t\beta} + k_{dac}) P_r \quad r \geq 2 \quad (4.2.7)$$

Para cadenas muertas, se desprecia  $r = 1$ , ya que tiene la longitud del monómero. Incluyendo este término adicional en la ecuación 4.2.7 no altera significativamente las simulaciones.

Puesto que las ecuaciones se aplican a un reactor batch, se debe considerar el consumo de monómero e hidrógeno como una función del tiempo de polimerización, de acuerdo a los balances molares,

$$\frac{1}{V} \frac{dVM}{dt} = -k_p M \sum_{r=1}^{\infty} P_r = -k_p M \mu_0 \quad (4.2.8)$$

$$\frac{1}{V} \frac{dVH_2}{dt} = -k_{trH} H_2 \sum_{r=1}^{\infty} P_r = -k_{trH} H_2 \mu_0 \quad (4.2.9)$$

Se ha derivado un conjunto completo de ecuaciones diferenciales que describen cómo varía la DPM en un reactor batch. Para facilidad de referencia, estas ecuaciones se sumarizan en la tabla 4.2.3.1.2, donde se introdujo la constante  $K_{TR}$  para tomar en cuenta las reacciones de transferencia,

$$K_{TR} = k_{trH} H_2 + k_{t\beta} \quad (4.2.10)$$

**Tabla 4.2.3.1.2** Sumario de balances molares para la homopolimerización en un reactor batch.

Descripción	Ecuación	Condición inicial
Cadenas vivas, $r = 1$	$\frac{1}{V} \frac{dP_1 V}{dt} = k_i C^* M - k_p P_1 M - (k_{t\beta} + k_{trH} H_2 + k_{dac}) P_1$	$P_1(0) = 0$
Cadenas vivas, $r \geq 2$	$\frac{1}{V} \frac{dP_r V}{dt} = k_p M (P_{r-1} - P_r) - (k_{t\beta} + k_{trH} H_2 + k_{dac}) P_r$	$P_r(0) = 0$
Cadenas muertas, $r \geq 2$	$\frac{1}{V} \frac{dD_r V}{dt} = (k_{trH} H_2 + k_{t\beta} + k_{dac}) P_r$	$D_r(0) = 0$
Sitios activos	$\frac{1}{V} \frac{dVC^*}{dt} = (k_{t\beta} + k_{trH} H_2) \sum_{r=1}^{\infty} P_r - k_i C^* M - k_{dac} C^*$	$C(0) = C_0^*$
Sitios desactivados	$C_d = C_0^* - C^* - \mu_0$	
Monómero	$\frac{1}{V} \frac{dVM}{dt} = -k_p M \mu_0$	$M(0) = M_0$
Hidrógeno	$\frac{1}{V} \frac{dVH_2}{dt} = -k_{trH} H_2 \mu_0$	$H_2(0) = H_{20}$

Las ecuaciones de la tabla 4.2.3.1.2 pueden resolverse para las longitudes  $r = 1, 2, \dots, r_{\text{máx}}$ , para obtener la DPM completa. Sin embargo es más común emplear técnicas desarrolladas para tratar sistemas muy grandes de manera eficiente. El software PREDICI es una implantación comercial de dichas técnicas<sup>8,9</sup>.

Por otra parte, si se desea obtener solamente los promedios de la distribución, el número de ecuaciones se puede reducir significativamente mediante el método de momentos. Esto se tratará en la siguiente sección.

***El método de momentos para la homopolimerización en un reactor batch***

La aplicación del método de momentos para calcular longitudes de cadena promedio a partir de balances de población, es bastante intuitiva. Empezamos partiendo de las expresiones para los grados de polimerización en número y en peso,  $DP_n$  y  $DP_w$ ,

$$DP_n = \frac{\sum_{r=1}^{\infty} rP_r}{\sum_{r=1}^{\infty} P_r} = \frac{\text{masa de polímero}}{\text{moles de polímero}} \quad (4.2.11)$$

$$DP_w = \frac{\sum_{r=1}^{\infty} r^2 P_r}{\sum_{r=1}^{\infty} r P_r} = \frac{\text{masa de polímero} \cdot \text{longitud de cadena}}{\text{moles de polímero}} \quad (4.2.12)$$

En función de momentos estas expresiones quedan,

$$DP_n = \frac{\mu_1}{\mu_0} \quad (4.2.13)$$

$$DP_w = \frac{\mu_2}{\mu_1} \quad (4.2.14)$$

Ahora, se debe encontrar expresiones para los momentos 0, 1 y 2 en función de los balances de población.

Empezando con el momento 0 para las cadenas vivas, por definición

$$\mu_0 = \sum_{r=1}^{\infty} P_r = P_1 + \sum_{r=2}^{\infty} P_r \quad (4.2.15)$$

Tomando la primera derivada

$$\frac{d\mu_0}{dt} = \frac{dP_1}{dt} + \sum_{r=2}^{\infty} \frac{dP_r}{dt} \quad (4.2.16)$$

Sustituyendo ahora las ecuaciones 4.2.2 y 4.2.3, obtenemos

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_0}{dt} &= k_i C^* M - k_p P_1 M - (K_{TR} + k_{dac}) P_1 \\ &+ \sum_{r=2}^{\infty} \{k_p M (P_{r-1} - P_r) - (K_{TR} + k_{dac}) P_r\} \end{aligned} \quad (4.2.17)$$

Rearreglando esta última ecuación,

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_0}{dt} &= k_i C^* M - k_p M (P_1 + \sum_{r=2}^{\infty} P_r) \\ &- (K_{TR} + k_{dac}) (P_1 + \sum_{r=2}^{\infty} P_r) + k_p M \sum_{r=2}^{\infty} P_{r-1} \end{aligned} \quad (4.2.18)$$

Ya que  $(P_1 + \sum_{r=2}^{\infty} P_r) = \sum_{r=1}^{\infty} P_r = \mu_0$  y además  $\sum_{r=2}^{\infty} P_{r-1} = \sum_{r=1}^{\infty} P_r = \mu_0$ , la ecuación 4.2.18 se puede simplificar a,

$$\frac{d\mu_0}{dt} = k_i C^* M - \cancel{k_p \mu_0} - (K_{TR} + k_{dac}) \mu_0 + \cancel{k_p \mu_0} \quad (4.2.19)$$

Finalmente, obtenemos la expresión para el momento cero de las cadenas vivas,

$$\frac{d\mu_0}{dt} = k_i C^* M - (K_{TR} + k_{dac}) \mu_0 \quad (4.2.20)$$

Es ilustrativo notar que la ecuación 4.2.20 es simplemente un balance molar de las cadenas vivas dentro del reactor. Las cadenas vivas se forman por iniciación de sitios

activos libres de monómero,  $C^*$ , y se consumen por transferencia o desactivación. Las reacciones de propagación no cambian el número de cadenas vivas en el reactor.

Se pueden realizar desarrollos similares para los momentos superiores de las cadenas vivas. Para el primer momento:

$$\mu_1 = \sum_{r=1}^{\infty} rP_r = P_1 + \sum_{r=2}^{\infty} rP_r \quad (4.2.21)$$

$$\frac{d\mu_1}{dt} = \frac{dP_1}{dt} + \sum_{r=2}^{\infty} r \frac{dP_r}{dt} \quad (4.2.22)$$

Sustituyendo 4.2.2 y 4.2.3,

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_1}{dt} = & k_i C^* M - k_p P_1 M - (K_{TR} + k_{dac}) P_1 \\ & + \sum_{r=2}^{\infty} r \{ k_p M (P_{r-1} - P_r) - (K_{TR} + k_{dac}) P_r \} \end{aligned} \quad (4.2.23)$$

Rearreglando,

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_1}{dt} = & k_i C^* M - k_p P_1 M - (K_{TR} + k_{dac}) P_1 \\ & + \sum_{r=2}^{\infty} r \{ k_p M (P_{r-1} - P_r) - (K_{TR} + k_{dac}) P_r \} \end{aligned} \quad (4.2.24)$$

Agrupando términos, queda

$$\frac{d\mu_1}{dt} = k_i C^* M - k_p M (P_1 + \sum_{r=2}^{\infty} r P_r) - (K_{TR} + k_{dac}) (P_1 + \sum_{r=2}^{\infty} r P_r) + k_p M \sum_{r=2}^{\infty} r P_{r-1} \quad (4.2.25)$$

El término  $\sum_{r=2}^{\infty} r P_{r-1}$  en la ecuación 4.2.25 debe expresarse en función de los momentos de la DPM. Puesto que,

$$\sum_{r=2}^{\infty} rP_{r-1} = 2P_1 + 3P_2 + 4P_3 + \dots \quad (4.2.26)$$

y además,

$$\sum_{r=1}^{\infty} P_r = P_1 + P_2 + P_3 + \dots = \mu_0 \quad (4.2.27)$$

$$\sum_{r=1}^{\infty} rP_r = P_1 + 2P_2 + 3P_3 + \dots = \mu_1 \quad (4.2.28)$$

Entonces,

$$\sum_{r=2}^{\infty} rP_{r-1} = \sum_{r=1}^{\infty} P_r + \sum_{r=1}^{\infty} rP_r = \mu_0 + \mu_1 \quad (4.2.29)$$

Por tanto, la ecuación 4.2.25 se simplifica a,

$$\frac{d\mu_1}{dt} = k_i C^* M - (K_{TR} + k_{dac}) \mu_1 + k_p M \mu_0 \quad (4.2.30)$$

Ahora se requiere una expresión para el segundo momento, que posteriormente se empleará para obtener el peso molecular promedio en peso.

El desarrollo es similar a lo que se hizo anteriormente,

$$\mu_2 = \sum_{r=1}^{\infty} r^2 P_r = P_1 + \sum_{r=2}^{\infty} r^2 P_r \quad (4.2.31)$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = \frac{dP_1}{dt} + \sum_{r=2}^{\infty} r^2 \frac{dP_r}{dt} \quad (4.2.32)$$

De nuevo, sustituyendo las ec. 4.2.2 y 4.2.3,

$$\frac{d\mu_2}{dt} = k_i C^* M - k_p P_1 M - (K_{TR} + k_{dac}) P_1$$

$$+ \sum_{r=2}^{\infty} r^2 \{k_p M (P_{r-1} - P_r) - (K_{TR} + k_{dac}) P_r\} \quad (4.2.33)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_2}{dt} = & k_i C^* M - k_p M (P_1 + \sum_{r=2}^{\infty} r^2 P_r) \\ & - (K_{TR} + k_{dac}) (P_1 + \sum_{r=2}^{\infty} r^2 P_r) + k_p M \sum_{r=2}^{\infty} r^2 P_{r-1} \end{aligned} \quad (4.2.34)$$

El término  $\sum_{r=2}^{\infty} r^2 P_r$  debe ser expresado en función de momentos. Puesto que,

$$\sum_{r=2}^{\infty} r^2 P_{r-1} = 4P_1 + 9P_2 + 16P_3 + \dots \quad (4.2.35)$$

$$\sum_{r=1}^{\infty} (r+1)^2 P_r = \sum_{r=2}^{\infty} (r^2 + 2r + 1) P_r = 4P_1 + 9P_2 + 16P_3 + \dots = \mu_2 + 2\mu_1 + \mu_0 \quad (4.2.36)$$

Entonces, la ecuación 4.2.34 queda,

$$\frac{d\mu_2}{dt} = k_i C^* M - k_p M \mu_2 - (K_{TR} + k_{dac}) \mu_2 + k_p M (\mu_2 + 2\mu_1 + \mu_0) \quad (4.2.37)$$

Agrupando términos, la expresión final para el segundo momento de la distribución resulta,

$$\frac{d\mu_2}{dt} = k_i C^* M - (K_{TR} + k_{dac}) \mu_2 + k_p M (2\mu_1 + \mu_0) \quad (4.2.38)$$

Las ecuaciones 4.2.20, 4.2.30 y 4.2.38 se pueden emplear, junto con balances molares para el hidrógeno y el monómero, para calcular los pesos moleculares promedio en número y en peso de las cadenas vivas.

Ahora, se derivarán las ecuaciones para la DPM de las cadenas muertas. El momento cero es:

$$v_0 = \sum_{r=2}^{\infty} D_r \quad (4.2.39)$$

$$\frac{dv_0}{dt} = \sum_{r=2}^{\infty} \frac{dD_r}{dt} \quad (4.2.40)$$

Sustituyendo la ecuación 4.2.7 en la ecuación 4.2.40, obtenemos,

$$\frac{dv_0}{dt} = (K_{TR} + k_{dac}) \sum_{r=2}^{\infty} P_r \quad (4.2.41)$$

Recordando la definición del momento cero, la ecuación 4.2.41 queda,

$$\frac{dv_0}{dt} = (K_{TR} + k_{dac})(\mu_0 - P_1) \approx (K_{TR} + k_{dac})\mu_0 \quad (4.2.42)$$

Se pueden derivar, de manera similar, ecuaciones para los momentos superiores de la distribución de cadenas muertas,

$$\frac{dv_1}{dt} = (K_{TR} + k_{dac})\mu_1 \quad (4.2.43)$$

$$\frac{dv_2}{dt} = (K_{TR} + k_{dac})\mu_2 \quad (4.2.44)$$

El conjunto de ecuaciones del modelo se ha reducido considerablemente de miles de ecuaciones a sólo unas cuantas para los primeros momentos de las distribuciones más ecuaciones adicionales para el monómero, sitios activos e hidrógeno. Sin embargo, dada la dinámica tan diferente de las cadenas vivas y el resto de los procesos, el conjunto de ecuaciones diferenciales es rígido y no resulta simple su simulación. Una solución que aplica a gran parte de las polimerizaciones y en especial a la polimerización por coordinación vía metallocenos es realizar la suposición de estado cuasi-estacionario, QSSA, en las especies radicales, con lo que las ecuaciones de los momentos de las cadenas vivas se transforman en algebraicas y el sistema deja de presentar rigidez<sup>25,28</sup>. Esto será el objetivo de la siguiente sección.

**La aproximación de estado cuasi-estacionario de la homopolimerización en reactores batch**

En la mayor parte de las situaciones prácticas, podemos hacer la suposición de que se alcanza un equilibrio instantáneo entre la velocidad de iniciación de cadenas y la velocidad de transferencia de la cadena,  $k_i C^* M = (K_{TR} + k_{dac}) \mu_0$ . Este equilibrio resulta de la dinámica considerablemente más rápida de las reacciones de iniciación y transferencia comparadas con la velocidad global de polimerización. En este caso, haciendo cero la derivada de los momentos de la distribución de cadenas vivas así como la concentración de los sitios activos, llegamos al conjunto de ecuaciones de la tabla 4.2.3.1.3

**Tabla 4.2.3.1.3** Sumario de las ecuaciones de momentos para la homopolimerización en un reactor batch. Se asume estado QSSA en cadenas vivas y sitios activos.

Descripción	Ecuación	Condición inicial
Momento 0 de cadenas vivas	$\mu_0 = \frac{k_i C^*}{K_{TR} + k_{dac}} M$	
1er. momento de cadenas vivas	$\mu_1 = \frac{k_i C^* + k_p \mu_0}{K_{TR} + k_{dac}} M$	
2º momento de cadenas vivas	$\mu_2 = \frac{k_i C^* + k_p (2\mu_1 + \mu_0)}{K_{TR} + k_{dac}} M$	
Momento 0 de cadenas muertas	$\frac{dv_0}{dt} = (K_{TR} + k_{dac}) \mu_0$	$v_0(0) = 0$
1er. momento de cadenas muertas	$\frac{dv_1}{dt} = (K_{TR} + k_{dac}) v_1$	$v_1(0) = 0$
2º momento de cadenas muertas	$\frac{dv_2}{dt} = (K_{TR} + k_{dac}) v_2$	$v_2(0) = 0$
Concentración de sitios activos	$C^* = \frac{K_{TR}}{k_i M + k_{dac}} \mu_0$	
Concentración de sitios desactivados	$C_d = C_0^* - C^* - \mu_0$	
Monómero	$\frac{1}{V} \frac{dVM}{dt} = -k_p M \mu_0$	$M(0) = M_0$
Hidrógeno	$\frac{1}{V} \frac{dVH_2}{dt} = -k_{trH} H_2 \mu_0$	$H_2(0) = H_{20}$
Longitud de cadena promedio número	$DP_n = \frac{\mu_1}{\mu_0}$	
Longitud de cadena promedio en peso	$DP_w = \frac{\mu_2}{\mu_1}$	

### **Forma de la DPM teórica en el modelo estándar**

Para el caso de un solo sitio de reacción se puede deducir la distribución de pesos moleculares en forma teórica. Este cálculo es una referencia útil para comparar contra simulaciones más realistas que toman en cuenta condiciones de reacción variables o más de un sitio de reacción:

Siguiendo el tratamiento dado por Hamielec<sup>29</sup> para el caso de radicales libres, partimos de la suposición de cuasi-estado estacionario (QSSA) en las cadenas vivas, esto es,  $dP_i/dt = 0$  y tomando la ecuación (4.2.3):

$$\frac{1}{V} \frac{dP_1 V}{dt} = k_i C^* M - k_p P_1 M - (K_{TR} + k_{dac}) P_1 = 0$$

Resolviendo para  $P_1$ ,

$$P_1(k_p M + K_{TR} + k_{dac}) = k_i C^* M$$

$$P_1 = \frac{K_{TR} + k_{dac}}{k_p M + K_{TR} + k_{dac}} \frac{k_i C^* M}{K_{TR} + k_{dac}} \quad (4.2.45)$$

Definiendo  $\zeta$ , el factor de probabilidad de propagación, como:

$$\zeta = \frac{k_p M}{k_p M + K_{TR} + k_{dac}} \quad (4.2.46)$$

Sustituyendo en la expresión para  $P_1$ ,

$$P_1 = \frac{k_i C^* M}{K_{TR} + k_{dac}} (1 - \zeta) \quad (4.2.47)$$

Empleando ahora la ecuación de las cadenas vivas, ec. (4.2.2.), con la suposición QSSA,

$$\frac{1}{V} \frac{dP_r V}{dt} = k_p M (P_{r-1} - P_r) - (K_{TR} + k_{dac}) P_r = 0 \quad (4.2.48)$$

Resolviendo para  $P_r$ ,

$$P_r(k_p M + K_{TR} + k_{dac}) = k_p M P_{r-1}$$

$$P_r = \zeta P_{r-1} \quad (4.2.49)$$

Sustituyendo en forma recursiva hasta llegar a  $P_1$ , en la ecuación 4.2.49, obtenemos:

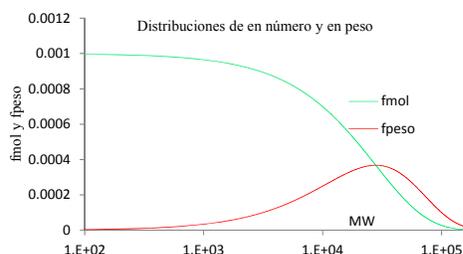
$$P_r = \zeta^{r-1} P_1$$

Finalmente, empleando la ecuación 4.2.47, la concentración de cadenas vivas queda,

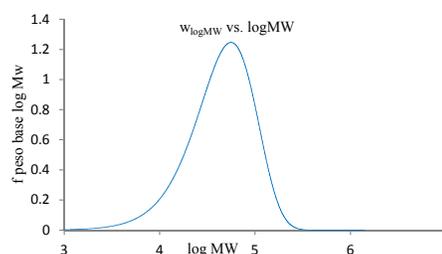
$$P_r = \frac{k_i C^* [M]}{K_{TR} + k_{dac}} (1 - \zeta) \zeta^{r-1} \quad (4.2.50)$$

Esta expresión es la conocida distribución de Flory<sup>1</sup>, típica de los mecanismos de crecimiento de cadena por adición, con un índice de polidispersidad de 2.

En las figuras 4.2.3.1.1 y 4.2.3.1.2 se presentan formas típicas de presentación de esta distribución.



**Fig. 4.2.3.1.1** Distribución de pesos moleculares en la polimerización por coordinación. Distribuciones en número y peso.



**Fig 4.2.3.1.2** Distribución de pesos moleculares en la polimerización por coordinación. Distribución base log  $M_w$  (coordenadas manejadas por los GPC's)

### *Catalizadores multisitios*

Cuando se consideran catalizadores con más de un sitio de reacción, el enfoque convencional consiste en simplemente repetir las ecuaciones del modelo derivadas previamente empleando constantes cinéticas diferentes para cada sitio de reacción. Como fue mencionado en la sección de introducción al tema de la catálisis por coordinación, la naturaleza del sitio de reacción determina fuertemente la cinética de la polimerización, por lo que no podemos hablar de constantes cinéticas independientes del catalizador como es el caso de la polimerización por radicales libres convencionales.

### **4.2.3.2 Modelo de la copolimerización**

Los modelos desarrollados anteriormente se realizaron para un monómero con catalizadores de un solo sitio o multisitios. El caso más general de la copolimerización de etileno con  $\alpha$ -olefinas se tratará empleando el enfoque de constantes seudocinéticas. Se

verá que de esta forma podremos emplear las mismas ecuaciones ya desarrolladas con algunos cambios en la definición de los parámetros.

Empezamos extendiendo el mecanismo de la homopolimerización presentado en la tabla 4.2.3.1.1, al mecanismo terminal para la copolimerización de acuerdo a como se presenta en la tabla 4.2.3.2.1.. En este punto conviene mantener el mecanismo lo más simple posible, posteriormente se puede extender para considerar pasos de reacción adicionales.

**Tabla 4.2.3.2.1** Modelo terminal simplificado para la copolimerización por coordinación vía metallocenos.

Descripción	Ecuación química	Constante de velocidad
Iniciación	$C^* + A \longrightarrow P_1^A$	$k_{iA}$
	$C^* + B \longrightarrow P_1^B$	$k_{iB}$
Propagación	$P_r^A + A \longrightarrow P_{r+1}^A$	$k_{pAA}$
	$P_r^A + B \longrightarrow P_{r+1}^B$	$k_{pAB}$
	$P_r^B + A \longrightarrow P_{r+1}^A$	$k_{pBA}$
	$P_r^B + B \longrightarrow P_{r+1}^B$	$k_{pBB}$
Eliminación $\beta$ -hidruro	$P_r^A \longrightarrow C_H^* + D_r^=A$	$k_{t\beta A}$
	$P_r^B \longrightarrow C_H^* + D_r^=B$	$k_{t\beta B}$
Transferencia al $H_2$	$P_r^A + H_2 \longrightarrow C_H^* + D_r$	$k_{trHA}$
	$P_r^B + H_2 \longrightarrow C_H^* + D_r$	$k_{trHB}$
Desactivación	$P_r^A \longrightarrow C_d + D_r$	$k_{dacA}$
	$P_r^B \longrightarrow C_d + D_r$	$k_{dacB}$
	$C^* \longrightarrow C_d$	$k_{dac}$

Se procede desarrollando balances de población para las cadenas vivas de manera similar al caso de un monómero; la única diferencia es que se requiere una ecuación para las cadenas terminadas en el monómero tipo A y otra para las terminadas en el monómero tipo B. Para un reactor batch:

$$\frac{1}{V} \frac{dP_r^A}{dt} = k_{pAA}(P_{r-1}^A - P_r^A)A + k_{pBA}P_{r-1}^B \cdot A - k_{pAB}P_{r-1}^A \cdot B - (k_{t\beta A} + k_{trHA}H_2 + k_{dacA}) P_r^A, \quad (4.2.51)$$

También,

$$\frac{1}{V} \frac{dP_r^B V}{dt} = k_{pBB}(P_{r-1}^B - P_r^B)B + k_{pAB}P_{r-1}^A \cdot B - k_{pBA}P_{r-1}^B \cdot A - (k_{i\beta B} + k_{trHB}H_2 + k_{dacB})P_r^B, \quad (4.2.52)$$

Las concentraciones de los dos tipos de cadenas se relacionan mediante:

$$\frac{dP_r}{dt} = \frac{dP_r^A}{dt} + \frac{dP_r^B}{dt} \quad (4.2.53)$$

Sustituyendo las ecuaciones 4.2.51 y 4.2.52 en 4.2.53, y reorganizando el resultado, obtenemos

$$\begin{aligned} \frac{dP_r V}{dt} = & k_{pAA}P_{r-1}^A A + k_{pAB}P_{r-1}^A B + k_{pBA}P_{r-1}^B A + k_{pBB}P_{r-1}^B B \\ & - (k_{pAA}P_r^A A + k_{pAB}P_r^A B + k_{pBA}P_r^B A + k_{pBB}P_r^B B) \\ & - k_{i\beta A}P_r^A - k_{i\beta B}P_r^B - (k_{trHA}P_r^A + k_{trHB}P_r^B)H_2 - k_{dacA}P_r^A - k_{dacB}P_r^B \end{aligned} \quad (4.2.54)$$

Es conveniente introducir ahora unos conceptos que ayudarán encontrar expresiones para las ecuaciones de copolimerización con muy poco esfuerzo adicional al que se hizo para el caso de la homopolimerización<sup>18,27</sup>.

Se definen las siguientes variables,

$$P_A = \frac{P_r^A}{P_r^A + P_r^B}, \quad y \quad P_B = 1 - P_A \quad (4.2.55)$$

$$f_A = \frac{A}{A + B}, \quad y \quad f_B = 1 - f_A \quad (4.2.56)$$

$$P_r = P_r^A + P_r^B \quad (4.2.57)$$

$$M = A + B \quad (4.2.58)$$

$$r_A = \frac{k_{pAA}}{k_{pAB}}, \quad r_B = \frac{k_{pBB}}{k_{pBA}} \quad (4.2.59)$$

Las variables  $P_A$  y  $f_A$  son la fracción de cadenas terminadas en monómero A y la fracción de monómero A en el reactor, respectivamente.  $M$  es el número total de moles de monómeros en el reactor.  $r_A$  y  $r_B$  son las relaciones de reactividad de los monómeros A y B.

Ahora dividimos y multiplicamos el lado derecho de la ecuación 4.2.54 para obtener,

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{dP_r V}{dt} &= P_{r-1} M (k_{pAA} P_A f_A + k_{pAB} P_A f_B + k_{pBA} P_B f_A + k_{pBB} P_B f_B) \\ &- P_r M (k_{pAA} P_A f_A + k_{pAB} P_A f_B + k_{pBA} P_B f_A + k_{pBB} P_B f_B) \\ &- P_r (k_{t\beta A} P_A + k_{t\beta B} P_B) - P_r (k_{trHA} P_A + k_{trHB} P_B) H_2 \\ &- P_r (k_{dacA} P_A + k_{dacB} P_B) \end{aligned} \quad (4.2.60)$$

Puesto que las constantes cinéticas de la polimerización aparecen como sumas pesadas en la ecuación 4.2.60, podemos reescribirla empleando constantes pseudocinéticas,

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{dP_r V}{dt} &= \hat{k}_p M (P_{r-1} - P_r) - (\hat{k}_{t\beta} + \hat{k}_{trH} H_2 + \hat{k}_{dac}) P_r \\ &= \hat{k}_p M (P_{r-1} - P_r) - (\hat{K}_T + \hat{k}_{dac}) P_r \end{aligned} \quad (4.2.61)$$

Una característica notable de la ecuación 4.2.61 es que resulta totalmente análoga a la ecuación 4.2.2, con las constantes pseudocinéticas reemplazando a las constantes cinéticas usuales. Como consecuencia, todas las ecuaciones derivadas anteriormente para la homopolimerización, son válidas para la copolimerización cuando se utilizan las constantes pseudocinéticas correspondientes. Aunque la demostración se realizó para el caso de copolimerización binaria, este enfoque es igualmente válido para multipolimerizaciones<sup>18,27</sup>.

La tabla 4.2.3.2.2 resume las constantes cinéticas asociadas a las ecuaciones químicas de la tabla 4.2.3.2.1.

**Tabla 4.2.3.2.2** Constantesseudocinéticas en la copolimerización binaria.

Constanteseudocinética	Definición
$\hat{k}_p$	$k_{pAA}P_A f_A + k_{pAB}P_A f_B + k_{pBA}P_B f_A + k_{pBB}P_B f_B$
$\hat{k}_{t\beta}$	$k_{t\beta A}P_A + k_{t\beta B}P_B$
$\hat{k}_{trH}$	$k_{trHA} P_A + k_{trHB} P_B$
$\hat{k}_{dac}$	$k_{dacA} P_A + k_{dacB} P_B$

Con catalizadores que pueden tener más de un sitio catalítico se repiten las ecuaciones del modelo empleando distintas constantes cinéticas para cada sitio. Para los fines del presente trabajo de modelamiento se consideró un modelo de polimerización con dos sitios

Las concentraciones en la fase de polímero se estimaron empleando el concepto de coeficiente de partición que relaciona la concentración en el reactor con la concentración en el sitio catalítico:

$$K_M = \frac{M}{M_{sol'n}} \quad (4.2.62)$$

$K_M$  = coeficiente de partición para el monómero,  $M_{sol'n}$  = Concentración de monómero en el reactor,  $M$  = Concentración de monómero en el sitio catalítico.

El modelo estándar como se ha descrito se complementa con un balance de energía para la situación más general donde no se tienen condiciones isotérmicas en el reactor. Se considera un reactor por lotes provisto con camisa para efectuar el intercambio de calor:

Balance de energía,

$$UA (T-T_j) = r_p \Delta H \quad (4.2.63)$$

Donde  $U$  = Coeficiente de transferencia de calor entre la camisa y el reactor en  $\text{cal/m}^2\text{-}^\circ\text{C-s}$ ;  $A$  = Area de transferencia de calor en  $\text{m}^2$ ;  $T$  y  $T_j$ , temperatura del reactor y la camisa respectivamente,  $^\circ\text{C}$ ;  $r_p$  = velocidad de polimerización en  $\text{g/s}$ ;  $\Delta H$  calor de reacción,  $\text{cal/g}$ .

# 5

## Parte experimental. Polimerización de etileno vía metalocenos

En esta sección se describe el planteamiento experimental empleado para la polimerización de etileno vía metalocenos así como un conjunto de técnicas experimentales que muestran el detalle de los equipos y los procedimientos utilizados para realizar la experimentación.

Esta sección se complementa con el desarrollo e implantación de dos técnicas de monitoreo cinético de la polimerización de etileno vía metalocenos. Dicho desarrollo se presenta en el apéndice A1.

### **5.1 Diseño del programa experimental**

Se realizó un programa experimental para realizar la polimerización de etileno vía metalocenos con dos tipos de catalizadores metalocenos (zirconocenos): uno del tipo soportado, y otro del tipo soluble. Otras variables de interés que se consideraron en el estudio fueron la concentración de hidrógeno (agente de transferencia de cadena), la concentración de comonómero (octeno), y el tiempo de reacción. Este conjunto de variables seleccionado representa bien las opciones que se presentan al investigador para obtener un

determinado grado de polímero ya que le permiten ajustar el peso molecular mediante la transferencia al hidrógeno<sup>17</sup>; la densidad mediante la incorporación del comonomero; y la actividad del catalizador o equivalentemente su rendimiento, mediante el tiempo de reacción. Asimismo al estudiar dos tipos de catalizadores podemos obtener información experimental que es: a) bastante consistente, que es el caso del catalizador soluble, el cual presenta un comportamiento cinético bastante estable y de buena reproducibilidad; b) de menor consistencia y reproducibilidad, que es el caso del catalizador heterogéneo, sin embargo, la situación más común es el empleo de soporte en el catalizador metalloceno.

Los catalizadores empleados fueron:

Sistema catalítico 1 (S<sub>1</sub>): Cloruro de zirconoceno sin soportar (cp estrella) y con relación Al/Zr de 2000. La concentración de Zr en el reactor fue de  $1 \cdot 10^{-6}$  mol/L.

Sistema catalítico 2 (S<sub>2</sub>): Alumohidruro de ciclopentadienilo soportado en silicio con diferentes valores en la relación Al/Zr. La concentración de Zr en el reactor fue de  $3 \cdot 10^{-6}$  mol/L.

En la siguiente tabla se muestra las variables estudiadas así como los rangos en que se experimentaron, para cada tipo de catalizador:

**Tabla 5.1.1** Variables de la polimerización que se estudian y los niveles que se consideran.

Variable	Nivel bajo	Nivel alto
H <sub>2</sub> , % peso	0	20
Octeno, %	0	7
tiempo de reacción, h	1	2

El solvente empleado fué heptano, manteniendo una proporción de solvente/producto en un rango de 6 a 8% en peso. La temperatura del baño y la presión del reactor se fijaron en 70 °C y 42 psig, respectivamente. El nivel de agitación considerando el criterio de homogeneidad en la temperatura, se fijó en 500 RPM.

Las variables de respuesta consideradas fueron:

a) La evolución de la conversión en el tiempo

- b) La curva cinética ( $r_p$  vs.  $t$ ).
- b) La DPM obtenida mediante SEC
- b) % de copolímero obtenido mediante espectros RMN
- c) Análisis DSC y TGA
- d) Densidad real del polímero

### **5.2 Operación isoperibólica del reactor**

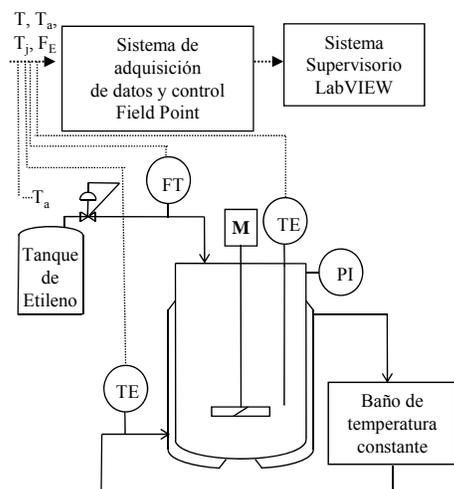
El reactor se opera con temperatura de camisa constante. Esta forma de operación tiene la ventaja de la simplicidad de su implantación, ya que no se requiere tener control retroalimentado de la temperatura de reacción, tan sólo control de la temperatura de la camisa, lo que se puede lograr fácilmente empleando un baño de temperatura constante conectado a la camisa del reactor. Además, en esta modalidad, la temperatura de reacción es una evidencia directa del efecto térmico de la reacción, como se describe en el apéndice sobre el monitoreo cinético de la polimerización

### **5.3 Medición del flujo de etileno**

La medición del flujo de etileno que entra al reactor se realiza con un medidor de flujo de gases marca AALBORG de rango de medición de 0 - 1000 mL/min. El principio de medición del instrumento se basa en la determinación de la capacidad calorífica de una pequeña fracción del flujo total que pasa por la línea. La fracción de flujo pasa por un capilar que tiene una resistencia eléctrica con la cual se añade una cantidad constante de calor. Dos sensores de temperatura altamente sensibles se colocan a la entrada y salida del capilar para de esta forma determinar la capacidad calorífica del flujo desviado. Esta capacidad calorífica está directamente relacionada con el flujo másico que está pasando por la línea y mediante constantes de calibración estandarizadas, se logra la medición deseada del flujo de etileno.

### **5.4 Arreglo del reactor de laboratorio**

En la Fig. 5.4.1 se muestra el arreglo de equipos e instrumentos que se implementaron con el objeto de contar con suficiente información experimental para el modelamiento de la polimerización.



**Figura 5.4.1** Arreglo del sistema de reacción de laboratorio para polimerizaciones por coordinación via metallocenos.

Consiste de un reactor PARR de vidrio de 600 mL de capacidad, provisto de camisa para el intercambio de calor y tapa metálica. Cuenta con un agitador mecánico impulsado a través de un sello magnético. La operación del reactor puede realizarse a vacío, ligera presión (< 150 psig) y temperaturas inferiores a 150 °C. Se tiene un baño de recirculación de temperatura constante conectado directamente a la camisa de intercambio de calor. La medición de la temperatura se realiza con termopares tipo T; se tienen 3 sensores, uno al interior del reactor, que cuenta con termopozo, el segundo en la línea de entrada a la camisa del fluido de intercambio de calor y el tercero está expuesto al ambiente.

### 5.5 Sistema de adquisición de datos Field Point

Consta de un banco de módulos Field Point 2000 con un módulo de red conteniendo el microprocesador y los periféricos asociados; un módulo de entradas de termopar; un módulo de entradas analógicas configurables como señales de corriente o voltaje y opcionalmente se puede tener un módulo de salidas digitales para cuando se desea realizar control retroalimentado sobre el proceso. Las señales provenientes de los sensores del reactor (termopares y flujo de etileno) se reciben en el sistema de adquisición de datos y control en donde se digitalizan y se envían al sistema de control supervisorio como se muestra en la figura 5.4.1.

## **5.6 Sistema de control supervisorio LabVIEW**

El sistema de control supervisorio empleado está basado en la plataforma de software LabVIEW 2009. Se ejecuta en una computadora PC convencional con sistema operativo MS Windows. Conceptualmente es la interfase entre el operador y el proceso: Las acciones del operador se transmiten al proceso a través del sistema supervisorio y las respuestas del proceso, en forma gráfica o numérica, se despliegan en la pantalla de este sistema. Sus principales funciones son: i) Comunicación con el sistema de adquisición de datos y control para la actualización en tiempo real de todas las variables del proceso; ii) Despliegue mediante ventanas y gráficas de las variables de interés; iii) Registro en el disco duro de la computadora todas la variables del proceso.

# 6

## Resultados experimentales en la polimerización de etileno vía metalocenos

En la presente sección se muestran los resultados obtenidos con el programa experimental de la polimerización por coordinación de etileno vía metalocenos.

Se presentan los resultados de monitoreo cinético por dos técnicas utilizadas (método directo mediante medición de flujo de etileno y método calorimétrico). Asimismo resultados de análisis gravimétrico para confirmar las técnicas de monitoreo.

Para la descripción de la DPM experimental se realizaron análisis de GPC de alta temperatura con sensor VISC/LS que proporciona pesos moleculares absolutos. La composición de copolímero se obtuvo mediante espectrometría RMN.

### **6. 1 Presentación de resultados**

En la tablas 6.1.1 y y figura 6.1.1 se presenta un resumen de los resultados obtenidos en la polimerización de etileno empleando el catalizador Cp\*. La identificación de cada prueba se hace con un código de tres posiciones y dos letras (L para nivel bajo y H para nivel alto); el orden de los niveles es: %H<sub>2</sub>, % 1-Octeno, tiempo de reacción. Así por ejemplo el código HLH corresponde a la prueba con 20% de hidrógeno, 0% de 1-Octeno y 2 horas de reacción. En la figura 6.1.1 se utiliza el mismo color para las pruebas que tienen las mismas condiciones de concentración de H<sub>2</sub> y 1-Octeno y difieren sólo en el tiempo de reacción.

**Tabla 6.1.1** Resumen de resultados de pruebas de polimerización con metaloceno soluble, Cp\*.

No.	Color	H <sub>2</sub> , %	Oct, %	t, h	Pol, g	M <sub>n</sub>	PDI	Oct, %
1	rojo	+	-	+	15.72	4530	2.31	-
2	rojo	+	-	-	9.53	4640	2.60	-
3	verde	-	-	+	6.29	9890	3.24	-
4	verde	-	-	-	4.45	11830	2.85	-
5	celeste	-	+	-	8.89	9610	2.66	2.2
6	celeste	-	+	+	13.7	10260	2.92	3.86
7	cyan	+	+	-	17.5	4680	2.48	2.50
8	cyan	+	+	+	27.9	5220	2.30	3.60

Con formato: Fuente: 14 pto

Tabla con formato

Con formato: Fuente: 14 pto, Color de fuente: Rojo

Con formato: Fuente: 14 pto, Color de fuente: Rojo

Con formato: Fuente: 14 pto, Color de fuente: Rojo

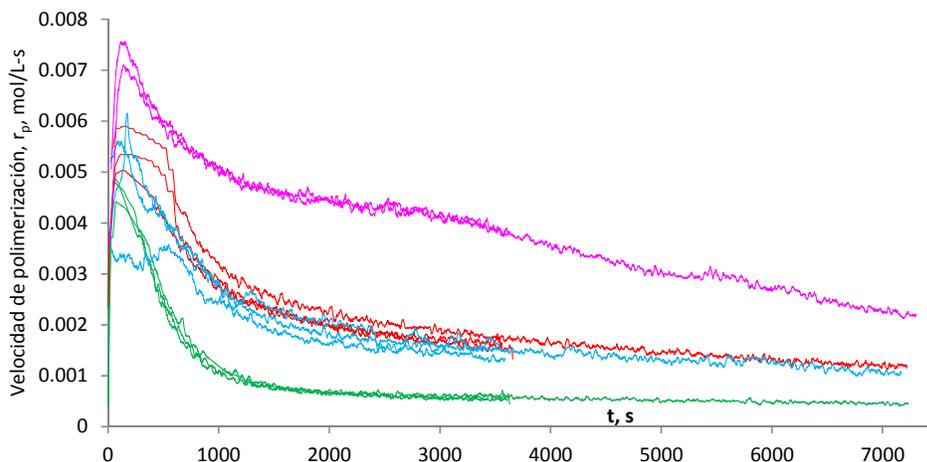
Con formato: Fuente: 14 pto, Color de fuente: Rojo

Con formato: Fuente: 14 pto, Color de fuente: Rojo

Con formato: Fuente: 14 pto, Color de fuente: Rojo

Con formato: Fuente: 14 pto, Color de fuente: Rojo

Con formato: Fuente: 14 pto, Color de fuente: Rojo



**Fig. 6.1.1** Evolución de la velocidad de reacción en las pruebas de polimerización con metaloceno soluble, Cp\*. La identificación de cada prueba se hace con ayuda de la tabla 6.1.1.

En la tabla 6.1.2 y figura 6.1.2 se presenta un resumen de los resultados obtenidos en la polimerización empleando el catalizador soportado. Se siguió el mismo procedimiento de identificación de las pruebas que con el catalizador soluble, como se describió en el párrafo anterior.

**Tabla 6.1.2** Resumen de resultados de pruebas de polimerización con metaloceno soportado.

No.	Color	H <sub>2</sub> , %	Oct, %	t, h	Pol, g	Mn	PDI	Oct, %
1	azul	-	-	+	13.3	29259	3.1	-
2	azul	-	-	-	12.6	21677	2.8	-
2a	azul	-	-	-	14.2	18529	3	-
3	cyan	-	+	-	14.2	7111	2.5	-
4	cyan	-	+	+	19.1	10706	2.5	-
5	rojo	+	+	-	12.2	3614	2	-
6	rojo	+	+	+	22	3971	1.9	-
7	verde	+	-	-	8	4331	1.7	-
8	verde	+	-	+	14	4086	1.8	-

Con formato: Fuente: 14 pto

Tabla con formato

Con formato: Fuente: 14 pto, Negrita, Color de fuente: Rojo

Con formato: Fuente: 14 pto, Negrita, Color de fuente: Rojo

Con formato: Fuente: 14 pto, Negrita, Color de fuente: Rojo

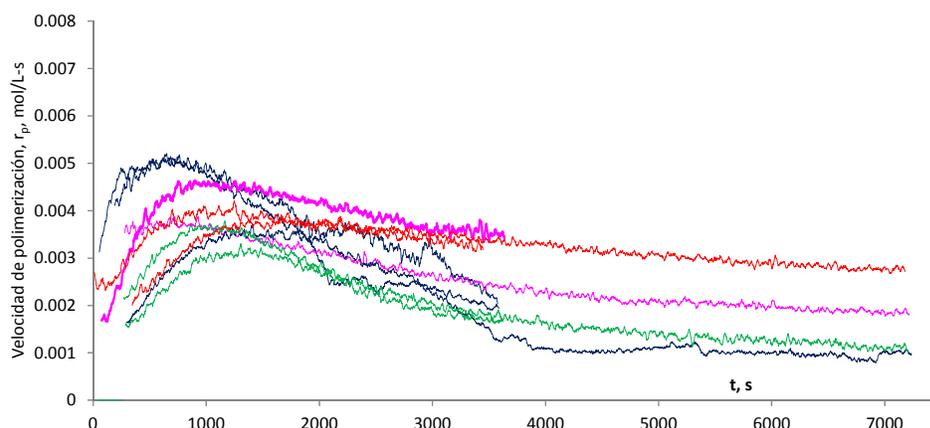
Con formato: Fuente: 14 pto, Negrita, Color de fuente: Rojo

Con formato: Fuente: 14 pto, Negrita, Color de fuente: Rojo

Con formato: Fuente: 14 pto, Negrita, Color de fuente: Rojo

Con formato: Fuente: 14 pto, Negrita, Color de fuente: Rojo

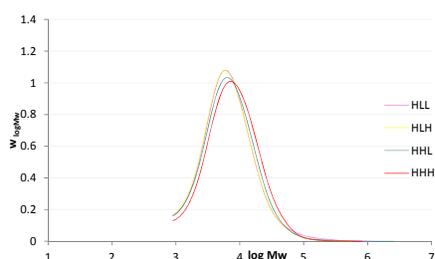
Con formato: Fuente: 14 pto, Negrita, Color de fuente: Rojo



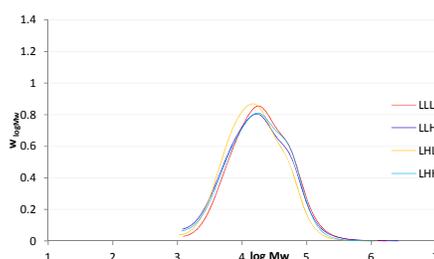
**Fig. 6.1.2** Evolución de la velocidad de reacción en las pruebas de polimerización con metaloceno soportado. La identificación de cada prueba es con ayuda de la tabla 6.1.2.

En las figuras 6.1.3 y 6.1.4 se presentan los empalmes de las distribuciones de pesos moleculares en las pruebas con el catalizador Cp\*. En la figura 6.1.3 se presentan los GPC's de las pruebas con H<sub>2</sub> y en la figura 6.1.4 los resultados de las pruebas sin H<sub>2</sub>. Se sigue esta agrupación para facilitar la interpretación del efecto del H<sub>2</sub> en la distribución, (se aprecia un corrimiento apreciable hacia bajos pesos moleculares en las pruebas con H<sub>2</sub>);

esto se analizará con más detalle en la sección de discusión de resultados. El código de 3 letras para identificación de la prueba se emplea de la siguiente forma: H o L significa nivel alto o bajo del factor estudiado, el orden de los factores es: Concentración de H<sub>2</sub>; Concentración de comonómero 1-Octeno; y tiempo de reacción. Así por ejemplo, el código HLH identifica a la prueba con 20% de H<sub>2</sub>, 0% de comonómero y 2 horas de tiempo de reacción.

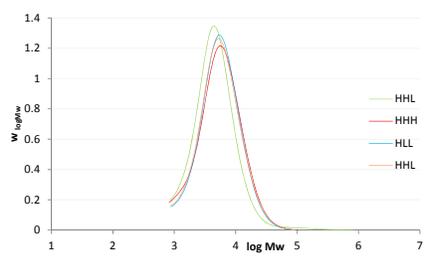


**Fig. 6.1.3** Cromatogramas (GPC's) en pruebas de polimerización con el catalizador Cp\* y 20% de H<sub>2</sub>

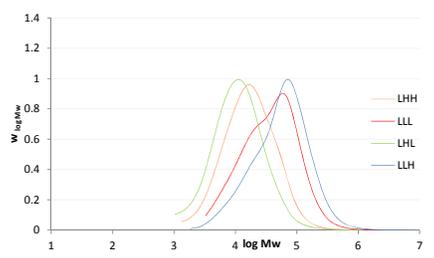


**Fig. 6.1.4** Cromatogramas (GPC's) en pruebas de polimerización con el catalizador Cp\* y 0% de H<sub>2</sub>

En las figuras 6.1.5 y 6.1.6 se presentan los empalmes de las DPM's en las prueba con el catalizador soportado. Se sigue el mismo criterio de agrupamiento que para el catalizador Cp\*: en la figura 4.5 se presentan GPC's de las pruebas en las cuales se empleó H<sub>2</sub> y en la figura 6.16, los resultados de las pruebas sin H<sub>2</sub>.



**Fig. 6.1.5** Cromatogramas (GPC's) en pruebas de polimerización con el catalizador soportado y 20% de H<sub>2</sub>



**Fig. 6.1.6** Cromatogramas (GPC's) en pruebas de polimerización con el catalizador soportado y 0% de H<sub>2</sub>

## 6.2. Discusión de los resultados experimentales

Comparando en forma global los resultados de la velocidad de polimerización presentados en las figuras 6.1.1 y 6.1.2, se aprecia que el catalizador soluble presenta un comportamiento más estable y la forma de la curva cinética presenta más consistencia comparando las pruebas de 1 y 2 horas de duración. Esto se puede atribuir a que la naturaleza homogénea del catalizador permite un manejo de materiales mucho más estandarizado que en el caso del catalizador soportado. La incorporación de este último al reactor presenta irregularidades que pueden influir significativamente en la reproducibilidad de la prueba. Este aspecto es conveniente resaltarlo ya que la precisión en el trabajo de modelamiento va a depender de la consistencia de los datos. Es de esperarse que el modelo del catalizador soluble presente menos dificultades para su ajuste que el modelo de catalizador soportado.

De la información presentada en la tabla 6.1.1 y en la figura 6.1.1, del sistema con catalizador soluble, puede observarse que las variables estudiadas tienen en general el comportamiento esperado, por ejemplo, a) el tiempo de reacción aumenta el nivel de conversión y la evolución de la conversión en la primera hora de las pruebas de dos horas es similar a las que duran una hora; b) la concentración de hidrógeno reduce el peso molecular de alrededor de 10,000 en las pruebas sin hidrógeno a alrededor de 5,000 para las pruebas con hidrógeno; c) La velocidad de reacción,  $r_p$ , aumenta con la concentración de  $H_2$  y con la concentración de comonomero.

# 7

## Resultados de simulación

---

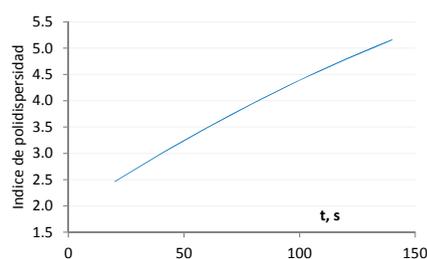
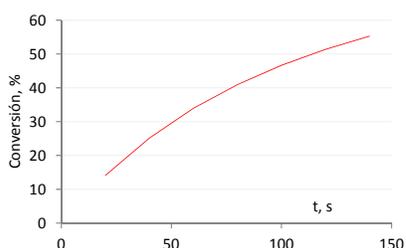
En esta sección se presentan resultados de simulación obtenidos con los modelos descritos en la parte teórica y se discuten sus características más relevantes. En la primera parte de esta sección se exponen simulaciones típicas realizadas con el modelo de radicales libres en dos tipos de reactores: por lotes y continuo (CSTR). En la segunda parte se muestran las simulaciones realizadas con el modelo de polimerización por coordinación via metalocenos en el reactor semicontinuo.

### **7.1 Simulación del modelo de radicales libres convencionales con transferencia al polímero.**

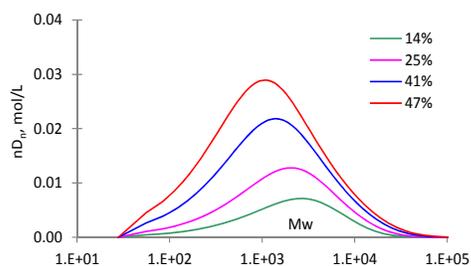
#### **7.1.1 Reactor por lotes**

Empleando valores reportados en la literatura para los los parámetros cinéticos del proceso para producción del PEBD, se realizaron una serie de simulaciones con el modelo para la DPM descrito en la sección 4.1.1. El objetivo en estas simulaciones fue probar parámetros de la simulación como máxima longitud de cadena, tamaño del paso de integración, valor de la constante de transferencia al polímero, etc., que mostraran la factibilidad del cálculo de la DPM en tiempos de ejecución razonables y que dieran resultados esperados para este proceso como es un producto con alta polidispersidad y un perfil de la DPM altamente asimétrico ("hombros") en la distribución de pesos moleculares.

En las gráficas siguientes se presentan resultados típicos que muestran la factibilidad del cálculo directo de la DPM. En las figuras 7.1.1.1 a 7.1.1.3 se reportan la evolución de tres variables importantes en la simulación: la conversión de monómero; el índice de polidispersidad; y la DPM del producto. Se observa que se logran altas polidispersidades (PDI  $\sim 4$ ) y la forma de la DPM presenta una asimetría considerable, indicativa del efecto de transferencia al polímero.



**Fig. 7.1.1.1** Evolución de la conversión (%) en la polimerización por lotes. Modelo de radicales libres con transferencia al polímero. **Fig. 7.1.1.2** Evolución de la polidispersidad en la polimerización por lotes. Modelo de radicales libres con transferencia al polímero.



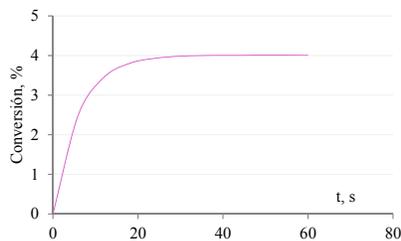
**Fig. 7.1.1.3** DPM del producto a diferentes niveles de conversión. Modelo de radicales libres con transferencia al polímero.

### 7.1.2 Reactor continuo de mezcla completa (CSTR)

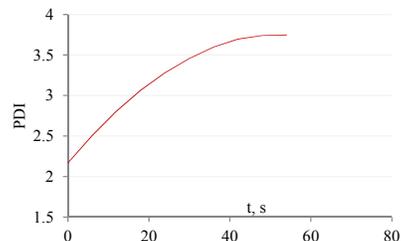
Empleando los parámetros cinéticos probados en el caso por lotes, se realizaron simulaciones para analizar la viabilidad de la simulación en CSTR partiendo de una distribución de cadenas muertas conocida ( $P(x,0) = 0$  y  $D(x,0) = 0$ ). Se tuvieron tiempos razonables de ejecución de la simulación, aunque este tiempo, como en el caso por lotes, se ve muy afectado por el máximo tamaño de longitud de cadena.

En las figuras 7.1.2.1 a 7.1.2.3 observamos la evolución de tres variables importante de la simulación. En la Fig. 7.1.2.1 se muestra la conversión en el reactor, que llega a su estado estacionario en 20 segundos; en la Fig. 7.1.2.2 se ve la polidispersidad del producto, que llega a un valor de 3.7 (del orden del obtenido en el reactor por lotes) en 50 segundos y en la Fig. 7.1.2.3 se muestran empalmes de DPM's a diferentes tiempos de simulación.

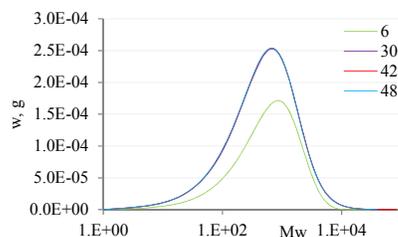
Notar que se debe hacer diferencia entre el tiempo de simulación, que es el tiempo manejado por el modelo, y el tiempo de ejecución, que es el tiempo real requerido para ejecutar el programa de computadora.



**Fig. 7.1.2.1** Evolución de la conversión, %, en el reactor CSTR. Modelo de radicales libres con transferencia al polímero.



**Fig. 7.1.2.2** Evolución de la polidispersidad en la polimerización en reactor CSTR. Modelo de radicales libres con transferencia al polímero.



**Fig. 7.1.2.3** DPM del producto a diferentes conversiones de 6 al 48%. Modelo de radicales libres con transferencia al polímero.

### 7.1.3 Parámetros de los modelos de radicales libres

En las tablas siguientes se presentan los valores de los parámetros cinéticos/termodinámicos así como las condiciones de operación empleadas para realizar las simulaciones del modelo de radicales libres. En algunos parámetros como máxima longitud de cadena, la constante de transferencia al polímero y la constante de terminación por combinación se probaron diversos valores con el fin de obtener resultados en tiempos de ejecución razonables. En la sección 7.1.4 se presentan resultados de ejecución característicos de simulación que muestran la influencia de estos parámetros en los tiempos de ejecución.

En la tabla 7.1.3.1 se muestran los parámetros para el proceso por lotes y en la tabla 7.1.3.2 los correspondientes al proceso continuo. De manera general, se emplearon parámetros y condiciones de operación que son similares a los que se tienen en los procesos industriales y que se encuentran reportados en la literatura especializada<sup>28,29</sup>.

**Tabla 7.1.3.1** Parámetros Cinéticos/termodinámico/Condiciones de operación en la simulación del modelo de radicales libres en el reactor por lotes.

Parámetro	Símbolo, unidades	Valor
Eficiencia de iniciador	f	0.5
Constante cinética de descomposición de iniciador	$k_d, s^{-1}$	$1 \cdot 10^{-2}$
Constante cinética de propagación	$k_p, L/mol \cdot s$	$1.72 \cdot 10^5$

Constante cinética de terminación por combinación	$k_{tc}$ , L/mol's	$4.76 \cdot 10^8$
Constante cinética de terminación por desproporción	$k_{td}$ , L/mol's	0
Constante cinética de transferencia al solvente	$k_{ts}$ , L/mol's	$4.6 \cdot 10^3$
Constante cinética de transferencia al monómero	$k_{tm}$ , L/mol's	0
Constante cinética de transferencia al polímero	$k_{tp}$ , L/mol's	$4.6 \cdot 10^3$
Concentración inicial de iniciador	$I_0$ , mol/L	$1 \cdot 10^{-2}$
Concentración inicial de monómero	$M_0$ , mol/L	17.9
Concentración de agente de transferencia	S, mol/L	0.5

**Tabla 7.1.3.2** Parámetros Cinéticos/termodinámico/Condiciones de operación en la simulación del modelo de radicales libres en el reactor continuo.

Parámetro	Símbolo, unidades	Valor
Eficiencia de iniciador	f	0.5
Constante cinética de descomposición de iniciador	$k_d$ , $s^{-1}$	$1 \cdot 10^{-2}$
Constante cinética de propagación	$k_p$ , L/mol's	$1.72 \cdot 10^5$
Constante cinética de terminación por combinación	$k_{tc}$ , L/mol's	$4.76 \cdot 10^8$
Constante cinética de terminación por desproporción	$k_{td}$ , L/mol's	$4.76 \cdot 10^8$
Constante cinética de transferencia al solvente	$k_{ts}$ , L/mol's	31
Constante cinética de transferencia al monómero	$k_{tm}$ , L/mol's	5.18
Constante cinética de transferencia al polímero	$k_{tp}$ , L/mol's	150
Concentración inicial de iniciador	$I_0$ , mol/L	$1 \cdot 10^{-2}$
Concentración inicial de monómero	$M_0$ , mol/L	17.9
Concentración de agente de transferencia	S, mol/L	0.2

#### 7.1.4 Estrategia de simulación en los modelos de radicales libres

Para la solución de los modelos, consistentes de ecuaciones diferenciales de primer orden, se empleó el método de integración Euler explícito. La implantación se hizo en el ambiente de programación MATLAB ya que cuenta con muchas facilidades para el

desarrollo y depuración de los programas. Se hace notar que en este caso particular de polimerización, donde se tiene el efecto de terminación por combinación, no es posible el empleo de programación tipo hoja de cálculo ya que se tienen dos ciclos de cálculo anidados con una variable contadora del tamaño de la máxima longitud de cadena (cientos de miles).

La siguiente tabla muestra resultados característicos relativos a la ejecución de las simulaciones.

**Tabla 7.1.4.1** Resultados característicos de ejecución de las simulaciones en el modelo de RL.

Tiempo de ejecución, s	Longitud de cadena	Tiempo del paso de integración, s	$k_{fp}$ , L/mol·s	$k_{tc}$ , L/mol·s
664	$5 \cdot 10^4$	1	39	$4.76 \cdot 10^8$
831	$5 \cdot 10^4$	2	468	0
2990	$1 \cdot 10^5$	2	468	$4.76 \cdot 10^8$
6000	$5 \cdot 10^4$	0.2	11700	0

Un parámetro de las simulaciones que fue determinante para obtener tiempos de ejecución razonables (< 1 hora) fué la máxima longitud de cadena considerada para el cálculo de la DPM. En el caso presente hubo necesidad de ajustar algunos parámetros cinéticos (la constante de transferencia al polímero,  $k_{fp}$  y la constante de transferencia a especies pequeñas,  $k_{fs}$ ) para limitar la longitud a valores menores de  $1 \cdot 10^5$ . El tamaño del paso de integración no fué tan decisivo para la viabilidad del método, encontrándose que un paso de integración de 2 segundos daba buenos resultados (esto es, con tamaños más pequeños no mejoraba la precisión de los cálculos).

## 7.2 Simulación del modelo estándar de la polimerización por coordinación via metallocenos

En las simulaciones de esta sección se emplea el modelo estándar para la polimerización por coordinación descrito en la sección 4.2 considerando dos sitios de diferente actividad catalítica y la polimerización simultánea de dos monómeros. Se muestran las simulaciones en las cuales el objetivo fué reproducir el comportamiento observado en las pruebas del programa experimental de polimerización de etileno vía metallocenos. Los resultados experimentales utilizados fueron los obtenidos con el catalizador  $Cp^*$ , ya que su

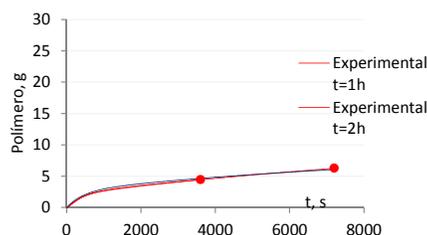
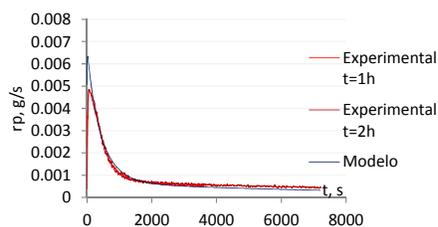
comportamiento más consistente facilita el trabajo de ajuste del modelo. La mayor parte de la información cinética (constantes de propagación y reactividades) se tomó de la literatura disponible procurando mantener en un mínimo los parámetros de ajuste.

El modelo nos puede dar información detallada tanto de la parte cinética como de la parte de microestructura del polímero, esto es, la distribución de peso molecular y la composición de copolímero. Para facilitar el análisis se presentan ambas partes por separado.

### 7.2.1 Evolución de la cinética de la polimerización

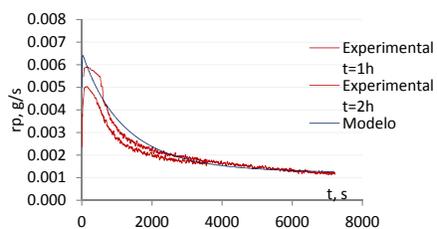
El comportamiento de la cinética observado experimentalmente se puede reproducir con el modelo estándar empleando dos sitios de diferente actividad catalítica. Como se muestra en el apéndice A2, en el ejercicio de simulación del modelo estándar con más de un sitio catalítico, cuando se considera más de un sitio se tiene un comportamiento cinético en el cual al principio de la reacción el sitio de mayor actividad produce mayor cantidad de polímero de microestructura diferenciada respecto al segundo sitio. Los análisis de RMN y GPC al producto obtenido a diferentes tiempos de reacción (1 y 2 horas) confirman esta característica del sistema de reacción que se estudió en la experimentación.

En las figuras 7.2.1.1 a 7.2.1.8 se muestran las gráficas que describen el comportamiento cinético. Se superpone información experimental para aquellas variables que es posible monitorear como es el flujo de etileno, la temperatura de reacción y la cantidad de polímero producido a diferentes tiempos de reacción

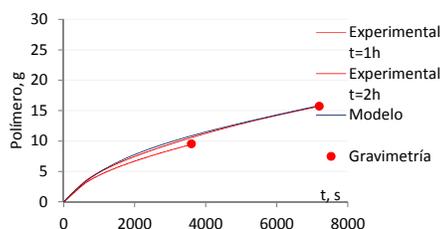


**Figura 7.2.1.1** Velocidad de polimerización en las pruebas con 0% H<sub>2</sub> y 0% de 1-Octeno. Resultados experimentales y del modelo.

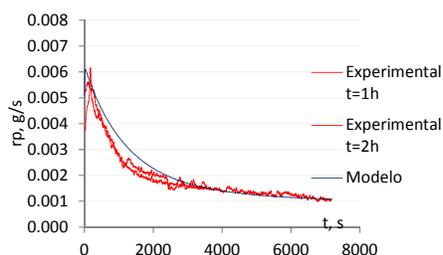
**Figura 7.2.1.2** Polímero producido en las pruebas con 0% H<sub>2</sub> y 0% de 1-Octeno. Resultados experimentales y del modelo.



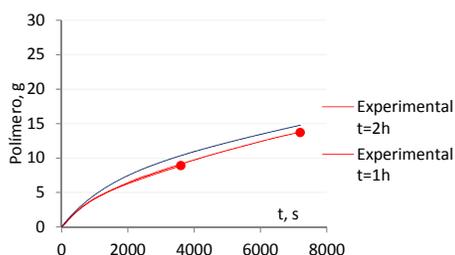
**Figura 7.2.1.3** Velocidad de polimerización en las pruebas con 20% H<sub>2</sub> y 0% de 1-Octeno. Resultados experimentales y del modelo.



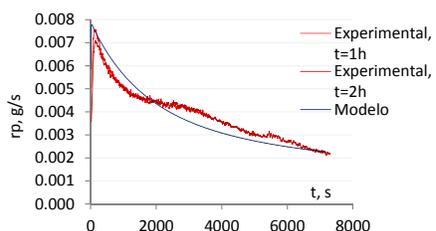
**Figura 7.2.1.4** Polímero producido en las pruebas con 20% H<sub>2</sub> y 0% de 1-Octeno. Resultados experimentales y del modelo.



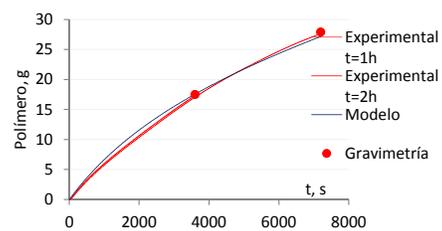
**Figura 7.2.1.5** Velocidad de polimerización en las pruebas con 0% H<sub>2</sub> y 20% de 1-Octeno. Resultados experimentales y del modelo.



**Figura 7.2.1.6** Polímero producido en las pruebas con 0% H<sub>2</sub> y 20% de 1-Octeno. Resultados experimentales y del modelo.



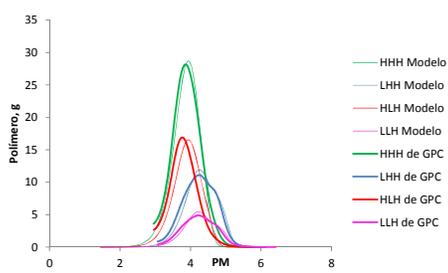
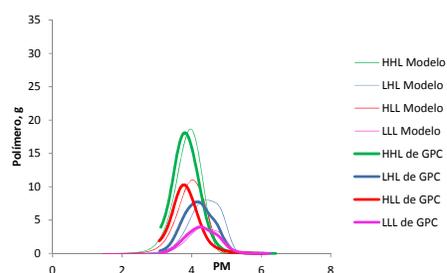
**Figura 7.2.1.7** Velocidad de polimerización en las pruebas con 20% H<sub>2</sub> y 20% de 1-Octeno. Resultados experimentales y del modelo.



**Figura 7.2.1.8** Polímero producido en las pruebas con 20% H<sub>2</sub> y 20% de 1-Octeno. Resultados experimentales y del modelo.

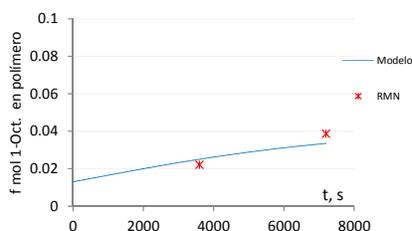
## 7.2.2 Evolución de la DPM y de la composición de copolímero

En las figuras 7.2.2.1 y 7.2.2.2 se muestran los resultados experimentales (de GPC) y del modelo de estándar de polimerización por coordinación, de la distribución de pesos moleculares del polímero. En la figura 7.2.2.1 se agrupan las DPM's obtenidas a 1 hora de tiempo de reacción y en la figura 7.2.2.2, las distribuciones a las 2 horas de tiempo de reacción. Se emplea una clave de 3 letras para identificar las condiciones de operación de la prueba: la primera letra, L ó H indica 0% ó 20% de H<sub>2</sub>; la segunda letra, L o H indica 0% ó 20% de 1-Octeno; y la tercera letra L ó H indica 1 ó 2 horas de tiempo de reacción

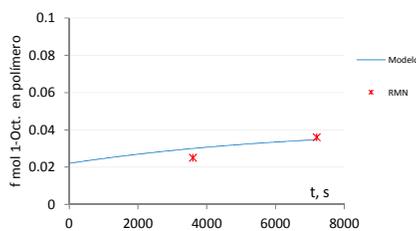


**Figura 7.2.2.1** Empalmes de GPC's y cálculo de la DPM con el modelo de coordinación a t = 1h. **Figura 7.2.2.2** Empalmes de GPC's y cálculo de la DPM con el modelo de coordinación a t = 2h.

La composición del copolímero (fracción mol de 1-Octeno) se muestra en las figuras 7.2.2.3 y 7.2.2.4. Se presentan resultados de laboratorio (RMN) y resultados del modelo estándar agrupando las pruebas con condiciones de operación similares: en la figura 7.2.2.3 se muestran las pruebas con 0% de H<sub>2</sub> y en la figura 7.2.2.4, las pruebas con 20% de H<sub>2</sub>.



**Figura 7.2.2.3** Composición de copolímero, experimental y del modelo, en las pruebas con 0% de H<sub>2</sub>



**Figura 7.2.2.4** Composición de copolímero, experimental y del modelo, en las pruebas con 20% de H<sub>2</sub>

El modelo de polimerización por coordinación reproduce adecuadamente los resultados experimentales, tanto la parte cinética, como se muestra en las gráficas de velocidad de polimerización y producción de polímero (figuras 7.2.1.1 a 7.2.1.8), como la parte relacionada con la microestructura del copolímero, como se muestra en las gráficas de las distribuciones de peso molecular y de composición de copolímero (figuras 7.2.2.1 a 7.2.2.4).

La naturaleza compleja del mecanismo de polimerización por coordinación, en el cual la actividad del sitio catalítico está altamente influenciada por su ambiente estérico y electrónico, imposibilita la determinación de parámetros cinéticos que dependan solamente de la identidad del monómero, como en el caso de la polimerización por radicales libres convencional. Esto obliga a emplear parámetros cinéticos distintos para cada sistema químico específico, limitando la capacidad predictiva de los modelos. Sin embargo, la utilidad de un modelo de estas características se podría apreciar en las siguientes situaciones: i) Optimización de condiciones de operación con niveles intermedios en las variables bajo estudio, como por ejemplo, en el caso presente, cuando se desea predecir el comportamiento cinético y microestructura del copolímero en condiciones de 10% de H<sub>2</sub>, 10% de comonómero y 1.5 horas de tiempo de reacción, que es una situación intermedia en el rango de condiciones de operación considerado; ii) Síntesis de estrategias de control avanzado (basadas en modelos de primeros principios) para mejoramiento de la calidad del polímero (por ejemplo mediante técnicas de control con modelo predictivo en la que ajustan los parámetros en línea) o reducción de su variabilidad en instalaciones industriales.

### 7.2.3 Parámetros del modelo de coordinación

En las tablas siguientes se presentan los parámetros cinéticos/termodinámicos y valores de las variables empleadas en la simulación del modelo de coordinación. Se presentan los valores empleados para el caso más general estudiado que fue la copolimerización de etileno con 1-octeno, empleando H<sub>2</sub> como agente de transferencia de cadena. Este conjunto de valores fue al que se llegó finalmente como resultado del ajuste a los resultados experimentales. En un sentido práctico representa el mejor conjunto de parámetros ya que se partió de valores reportados de los parámetros cinéticos para las condiciones de operación utilizadas. En la sección de estrategia de simulación se describe cómo se realizó dicho ajuste.

**Tabla 7.2.3.1** Parámetros cinéticos/termodinámicos y valores de variables del modelo de coordinación en cada sitio catalítico.

Parámetro	Sitio catalítico	
	a	b
$k_{p0\_AA}$ , L/mol·s	$2 \cdot 10^9$	$1 \cdot 10^9$
$E_{a\_AA}$ , cal/mol	6300	6300
$k_{p0\_BB}$ , L/mol·s	$2 \cdot 10^9$	$1 \cdot 10^9$
$E_{a\_BB}$ , cal/mol	6300	6300
$k_i$ , L/mol·s	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$
$k_d$ , L/mol·s	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
$k_{tH}$ , L/mol·s	$2.7 \cdot 10^3$	$2.7 \cdot 10^3$
$k_{t\beta}$ , s <sup>-1</sup>	90	90
$k_{TR}$ , L/mol·s	60	60
$K_M$	0.85	0.85
$r_1$ , $k_{pAA}/k_{pAB}$	3	3
$r_2$ , $k_{pBB}/k_{pBA}$	0.1	4

**Tabla 7.2.3.2** Parámetro globales independientes del sitio catalítico.

UA_cal/s-C	6.00E-01
deltaH_cal/g	870

#### **7.2.4 Estrategia de simulación en el modelo por coordinación**

Para la solución de los modelos, los cuales consisten de ecuaciones diferenciales de primer orden, se empleó el método de integración Euler explícito con un tamaño de paso de 2 segundo. La programación se realizó en dos plataformas de cómputo complementarias: Excel para un cálculo inicial que proporciona perfiles de concentración y los principales momentos de las DPM's; y MATLAB para el cálculo final que incluye las distribuciones completas. El máximo tamaño de cadena considerado fue de 50,000. Tanto los programas en Excel como en MATLAB se ejecutaron en tiempos razonables (del orden de varios segundos en MATLAB y menos de 1 segundo en Excel).

# 8

## Conclusiones

---

El proyecto de tesis doctoral tiene los siguientes logros:

1. Desarrollo e implantación de un modelo de polimerización radicalica para la polimerización de etileno que incluye transferencia al polímero (PEBD) y que permite el cálculo directo de la DPM completa empleando software y hardware convencional. Este estudio se reportó en una publicación del grupo de trabajo del departamento<sup>16</sup>.
2. Desarrollo e implantación de un modelo de copolimerización por coordinación vía metallocenos para la producción de polietileno de alta densidad que permite el cálculo directo de la DPM completa empleando hardware y software convencional.
3. Ejecución de una estrategia experimental para la obtención de datos para la construcción de un modelo de polimerización por coordinación basado en el modelo estándar. Como producto de esta actividad se elaboró una publicación sobre técnicas para el monitoreo cinético de la polimerización por coordinación<sup>36</sup>.

# 9

## Trabajo futuro

---

Los temas que se presentan a continuación pueden desarrollarse en un futuro inmediato.

- Extensión del modelamiento de radicales libres para incluir el mecanismo de rompimiento aleatorio. Aplicación a la predicción de la DPM del producto mediante el cálculo directo.

Publicación

- Elaboración sobre los resultados de la modelación de la polimerización por coordinación vía metallocenos. Publicación

- Elaboración sobre el cálculo directo de la DPM completa en la polimerización por radicales libres incluyendo los mecanismos de transferencia al polímero con aplicación a la producción de PEBD en reactores por lotes y continuos. Publicación

# 10

## Referencias

---

1. G. Odian, **Principles of Polymerization**, 3rd Ed. John Wiley and Sons, N.Y., (1991)
2. D.W. van Krevelen, **Properties of Polymers: Correlations with Chemical Structure**. Elsevier, N.Y., (1990).
3. N. A. Dotson, R. Galván, R. L. Laurence, M. Tirrell, **Polymerization Process Modeling**, VCH Publishers Inc. N.Y., (1996).
4. W. W. Graessley, *Adv. Polym. Sci.* (1974) , 1, 1974.
5. R. B. Bird, R. C. Armstrong, O. Hassager, **Dynamics of Polymer Liquids, Vol. 1: Fluid Mechanics**, 2da Ed. Wiley, N.Y., (1987).
6. S. Middleman, *The Flow of High Polymers*, Wiley-Interscience, N.Y. (1968).
7. <http://www.cit-wulkow.de>
8. M. Wulkow, P. Deuflhard, **“Towards an Efficient Computational Treatment of Heterogeneous Polymer Reactions“**, Preprint SC 90-1 Konrad-Zuse-Zentrum für Informationstechnik Berlin, (1990)
9. P. Wulkow M. **“Computer Aided Modeling Engineering. The Status of Prediction, 1. Simulation“**, *Macromolecular Reaction Engineering* (2008).
10. W.H. Ray, *J. Macromol. Sci. – Revs. Macromol. Chem.* (1972) C8(1), 1.
11. Matyjazewski K. **“Controlled Radical Polymerizations: State of the Art in 2008“**. *ACS Symposium Series*, 1023, (2009).
12. S. D. Conte, C. de Boor, **Elementary Numerical Analysis**, McGraw Hill, Singapur 3era Ed., (1981).

13. A.E. Hamielec, M. Osias, S. Ramanathan, A. Sirohi, C.-C. Chen, **Polymer Property Distribution Functions Methodology and Simulators**, US Patent # 6,093,211, July 25, (2000).
14. K. E. Breman, S. L. Campbell, L. R. Petzold, **Numerical Solution of Initial Value Problems in Differential-Algebraic Equations**, Elsevier Science Publishing. Co. New York, (1989).
15. C.H.J. Johnson, G. Moad, D. H. Solomon, T. H. Spurling, D. J. Vearing, "The application of supercomputers in modeling chemical reaction kinetics: kinetic simulation of 'quasi living' radical polymerization", *Aust. J. Chem.*, 43, 1215, (1990).
16. Saldívar-Guerra.E., Infante Martínez R., Vivaldo-Lima E., Flores-Tlacuahuac A. "Returning to basics: Direct Integration of the Molecular-Weight Distribution Equations in Addition Polymerization", *Macromolecular Theory Simulation*, 19, (2010).
17. Kouzai I., Boping L. Wada T., Terano M. "Effects of Hydrogen for different Stereospecific Active Sites on Ultra Low TiCl<sub>3</sub> Loading Supported Catalyst", *Macromolecular Reaction Engineering*, 1, 160-164, 2007
18. J. M. Asua, **Polymer Reaction Engineering**, Blackwell Publishing, (2007).
19. J. B. P. Soares, "Mathematical modelling of the microstructure of polyolefins made by coordination polymerization: a review", *Chem. Eng. Sci.*, 56, 4131-4153, 2001.
20. Infante M. Ramiro, Saldívar G Enrique, Pérez C. Odilia, Comparán P. Víctor, García Z. Marisela, "Kinetic monitoring methods for the Ethylene coordination polymerization in a laboratory reactor", En preparación.
21. Moritz H.U. In: **Polymer Reaction Engineering**, Reichert and Geisler Eds. Weinheim, Germany, 1989.
22. Mohammad Al-haj Ali, Ben Betlem, Brian Roffel, Gunter Weickert "Estimation of the Polymerization Rate of Liquid Propylene Using Adiabatic Reaction Calorimetry and Reaction Dilatometry", *Macromolecular Reaction Engineering*, 1, pp. 353-363, 2007.
23. Schuler H. and Ch.U. Schmidt, "Calorimetric state estimators for chemical reactor diagnosis and control: Review of methods and applications" *Chemical Engineering Science*, vol. 47, No. 4, pp 889-915, 1992.
24. N. R. Amundson, D. Luss, *J. Macromol. Sci. – Revs. Macromol. Chem.* (1968) C2, 145, (1968).

25. D. J. Coyle, T. J. Tulig, M. Tirrell, “ **Calculation of molecular weight distribution from molecular weight moments in free radical polymerization**“, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* (1985) 24, 343.;
- 26 J. Alvarez, E. Saldívar, "**Solution for Free Radical Polymerization Models by Adaptive Finite Element**", artículo presentado en el *AIChE Annual Meeting*, Nueva York, (1987).
27. J.B.P. Soares, T.F.L. McKenna, **Polyolefin Reaction Engineering**, Wiley-VCH, 2012
28. Kiparissides C, "**Challenges in particulate polymerization reactor modeling and optimization: A population balance perspective**", *Journal of Process Control*, 16, pp. 205-224. 2006
29. J.H. Duerksen, A.E. Hamielec, and J.W. Hoggins, "**Polymer Reactors and Molecular Weight Distribution: Part I. Free Radical Polymerization in a Continuous Stirred Tank Reactor**", *AIChE Journal*, Vol 13, No. 6, 1967
30. H. Ray, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 90, 947-955, 1986
31. Simon, L.C., Patel, H., Soares, J.B.P. And de Souza, F.R, *Macromol. Chem. Phys.*, 202, 3237-3247, 2001.
32. Coates G.W., *Chem Rev.*, 100, 1223-1252, 2000.
33. Resconi, L., Cavall, L., Fait, A. And Piemontesi, F. *Chem. Rev.*, 100, 1253-1346. 2000.
34. Thune P.C., Loos J., de Jonga A.M., Lenstrab P.J. and J.W. Niemantsverdriet. *Topics in Catalysis*, 13, 67-74. 2000
35. Sinn H., Kaminsky W. And H.J. Vollmer, *Angew Chem. Int. Engl*, 19, 390-392. 1980
36. Infante-Martínez, José Ramiro, Saldívar-Guerra Enrique, Pérez-Camacho Odilia, Comparán-Padilla Víctor, García-Zamora Maricela, "**Kinetic Monitoring Methods for Ethylene Coordination Polymerization in a Laboratory Reactor**". Accepted for publication. September 2013

## Apéndices

---

# A1

## Monitoreo de la polimerización de etileno vía metalocenos

Comparación de dos métodos de monitoreo de  $r_p$ :  
Calorimetría en línea vs. Medición directa de flujo de etileno

### A1a. Determinación de $r_p$ mediante calorimetría.

La base del método de seguimiento de la reacción mediante la determinación del calor desprendido es un balance de energía en el volumen del reactor. Ya que éste es del tipo mezcla completa, se considera que se tienen condiciones homogéneas en todo el volumen de reacción y se puede emplear un balance de energía de parámetros concentrados, con los términos de entradas, salidas, producción y acumulación<sup>21-23</sup>:

$$E - S + P = A \quad (A1a.1)$$

El balance de energía desarrollado para el sistema de reacción como se muestra en la fig 5.4.1, queda:

$$F_e C_{pe}(T - T_e) - UA(T - T_j) + r_p V \Delta H M_e = \frac{d(m_R C_{pR} T)}{dt} \quad (A1a.2)$$

donde  $F_e$  es flujo de etileno, g/s;  $C_{pe}$  y  $C_{pR}$  son los calores específicos del etileno y de la masa de reacción respectivamente, cal/g-°C;  $T$ ,  $T_e$  y  $T_j$  son las temperatura de reacción, del etileno y de la camisa de intercambio de calor, respectivamente, °C;  $UA$  es el producto del coeficiente de transferencia de calor y del área de intercambio de calor, cal/s-°C;  $r_p$  es la velocidad de polimerización, mol/s-L;  $M_e$  es el peso molecular del etileno, g/mol;  $V$  es el volumen de reacción, L;  $t$  es la variable tiempo, s.

La ecuación (A1a.2) se puede simplificar ya que los términos de entrada y acumulación son cuando menos un orden de magnitud inferior a los de salida y producción, en este caso el balance queda:

$$UA(T - T_j) = r_p V \Delta H M_e \quad (A1a.3)$$

Ya que el peso de polímero producido al final de la reacción va a ser una cantidad conocida, se puede definir una constante de calibración que englobe las inexactitudes del método, empleando la ec. (A1a.3):

$$r_p = \frac{UA}{V \Delta H M_e} (T - T_j) \quad (A1a.4)$$

Integrando la ec. (A1a.4) obtenemos la cantidad total de polímero producido, Pol (g):

$$\text{Pol} = \int_{t_0}^{t_f} r_p V dt = \frac{UA}{V \Delta H M_e} \int_{t_0}^{t_f} (T - T_j) dt = K_{cal} \int_{t_0}^{t_f} (T - T_j) dt \quad (A1a.5)$$

De esta manera, al final de la prueba se va a poder determinar el valor de la constante de calibración y mediante (A1a.4) determinar la velocidad de polimerización instantánea que se obtuvo a lo largo de la reacción. La actividad instantánea del catalizador está dada por:

$$A = r_p M_e [C] \quad (A1a.6)$$

donde  $A$  es la actividad del catalizador, gr/mol catalizador-s;  $[C]$  es la concentración del catalizador, mol/L.

El método también se puede emplear en forma predictiva, esto es, determinar la velocidad de polimerización que se tiene al instante durante una prueba si se dispone de valores previos de la constante  $K_{cat}$ .

### **A1b. Determinación de $r_p$ mediante medición de flujo de etileno.**

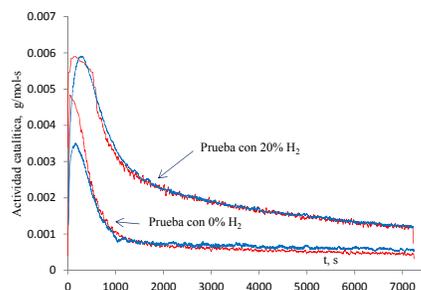
Ya que el reactor opera a presión constante y el etileno se alimenta al reactor desde un depósito a mayor presión (también constante), el flujo de etileno que entra al reactor es el que se consume por la reacción y la velocidad de polimerización instantánea está dada por:

$$r_p = M_e V F_e \quad (A1b.1)$$

Como en el caso calorimétrico, la relación entre actividad del catalizador y velocidad de polimerización está dada por (A1a.6).

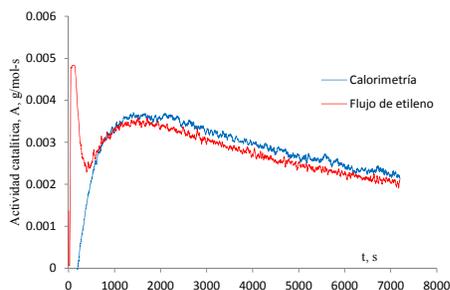
### **A1c. Comparación de ambos métodos**

En la figura A1c.1 se muestran los resultados del seguimiento cinético que se realizó en dos pruebas de polimerización con el sistema catalítico  $S_1$ . La diferencia en ambas pruebas fue la concentración de  $H_2$  en la corriente de etileno. Se observa que en las dos pruebas, los valores de actividad instantánea determinadas por ambos métodos son prácticamente iguales. Existe una ligera discrepancia en el inicio de la polimerización en la prueba sin  $H_2$ , que puede ser atribuida a que la adición del catalizador requiere la disminución momentánea de la presión del reactor; esto provoca que la saturación del etileno en el medio de reacción sea variable al inicio de la reacción, lo cual se ve reflejado en el consumo de etileno al inicio.

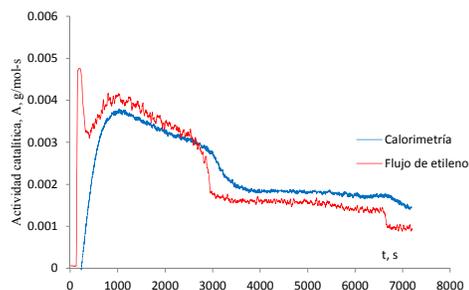


**Fig. A1c.1** Comparación de monitoreo de la actividad catalítica con ambos métodos en dos pruebas de polimerización del sistema catalítico S<sub>1</sub>. Calorimetría: —  
Medición de flujo de etileno: —

En las figuras A1c.2 y A1c.3 se presentan resultados de dos pruebas de polimerización con el sistema catalítico S<sub>2</sub>. Las pruebas fueron realizadas con diferente concentración de H<sub>2</sub> en la corriente de etileno. Se aprecia que en general ambos métodos dan curvas cinéticas similares. En todos los casos se aprecia que el método calorimétrico reproduce muy bien la cinética aunque con un ligero retraso respecto al método directo.



**Fig. A1c.2** Actividad del catalizador en la polimerización del sistema catalítico S<sub>2</sub> empleando 20% de H<sub>2</sub> en la corriente de etileno. Calorimetría: —  
Medición de flujo de etileno: —



**Fig. A1c.3** Actividad del catalizador en la polimerización del sistema catalítico S<sub>2</sub> con corriente de etileno puro. Calorimetría: — Medición de flujo de etileno: —

Se puede afirmar que la calorimetría y la medición directa de flujo de etileno son métodos que producen esencialmente la misma información respecto a la actividad instantánea de un catalizador del tipo Ziegler-Natta. Los resultados del presente estudio dan mayor soporte a la idea intuitiva de que en la operación isoperibólica la excursión de la temperatura de reacción es indicativa de la actividad del catalizador. Además se presenta información suficiente que puede orientar la implantación de las técnicas utilizadas en un reactor de laboratorio para la polimerización por coordinación de etileno.

# A2

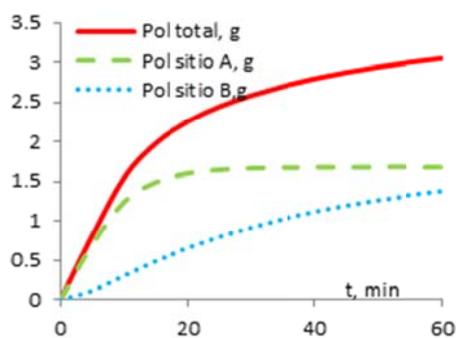
## Ejercicio de simulación del modelo estándar de polimerización por coordinación

---

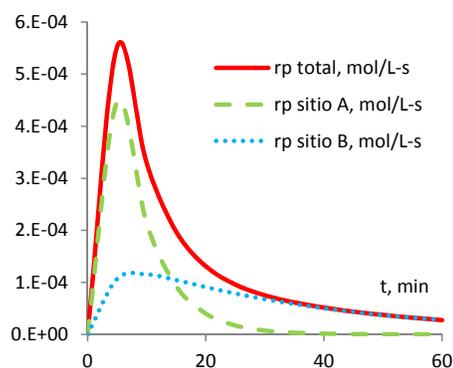
Guía para las simulaciones con datos experimentales

Tomando de partida el modelo estándar descrito en la sección de antecedentes, y como preámbulo al análisis de la información experimental obtenida en la polimerización de etileno mediante metallocenos, se planteó el modelamiento de un sistema de polimerización por coordinación con parámetros típicos. Para resolver el conjunto de ecuaciones que describen la DPM completa, se elaboró un programa de cómputo empleando lenguaje de programación convencional (MATLAB). La longitud de cadena considerada fué de 100,000 y en todos los ejercicios realizados se tuvieron tiempos de ejecución razonables (< 10 s).

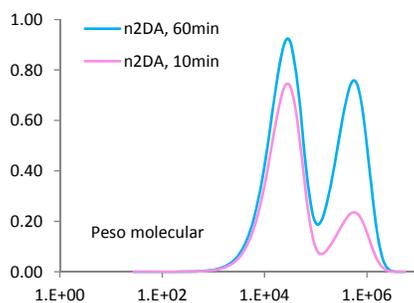
Para el caso de la polimerización con un catalizador de dos sitios, un ejercicio de simulación proporcionó los resultados que se muestran en las figuras A2.1 a A2.3 y que constituyen un ejemplo de la modelación que se puede realizar empleando el modelo estándar y el calculo directo de la DPM completa a partir de este modelo.



**Fig. A2.1** Evolución de la conversión en la polimerización por coordinación con un catalizador de dos sitios (A y B).



**Fig. A2.2** Evolución de la velocidad de reacción en la polimerización por coordinación con un catalizador de dos sitios (A y B).



**Fig. A2.3** Distribución de pesos moleculares a dos tiempos de reacción diferentes en la polimerización por coordinación con un catalizador de dos sitios.

En la figura A2.1 se observa que la diferente actividad catalítica de ambos sitios produce cinéticas diferentes: el sitio A produce mayor cantidad de polímero al inicio de la reacción mientras que el polímero B produce menor cantidad de polímero desde el inicio, pero mantiene su producción por más tiempo. Ya que las características cinéticas de cada sitio

son diferentes, el polímero producido por cada sitio es también diferente. En este caso, se observa que la proporción de polímero de bajo PM, producido por el sitio A es mayor al inicio de la reacción ( $t = 10$  min en la figura de las DPM's) mientras que la proporción de polímero de alto PM aumenta al final de la reacción ( $t = 60$  min en la figura de las DPM's).

# A3

## Simbología

---

A	Concentración del agente de transferencia A, mol/L
A	Término de acumulación en el balance de energía en el reactor, cal/s
A	Area de transferencia de calor en el balance de energía, ec. 2.2.11 y A1a.2, cm <sup>2</sup>
Al	Concentración del co-catalizador en la polimerización vía metallocenos, mol/L
C	Concentración del catalizador zirconoceno
C*, C <sub>0</sub> *	Concentración de sitios activos en la polimerización por coordinación, a cualquier tiempo e inicial, respectivamente.
C <sub>d</sub>	Concentración de sitios desactivados, mol/L. Modelo estándar
C <sub>pe</sub>	Capacidad calorífica del etileno, cal/g-°C
c <sub>pR</sub>	Capacidad calorífica del medio de reacción, cal/g- °C
D <sub>r</sub>	Concentración de cadenas muertas de longitud r, mol/L. Modelo estándar
E	Término de entrada en el balance de energía en el reactor, cal/s
F <sub>e</sub>	Flujo de etileno, g/s
f <sub>A</sub> , f <sub>B</sub>	Fracción de monómero A o B en el reactor. Modelo estándar de copolimerización
I	Concentración de iniciador, mol/L
In	Concentración del agente inhibidor, mol/L
K <sub>cal</sub>	Constante de calibración, g/s-°C

$K_M$	Coefficiente de partición para el monómero
$K_T, \hat{K}_T$	Constante cinética yseudocinética de transferencia global, L/mol-s. Modelo estándar
$k_a$	Constante cinética de activación del catalizador, L/mol-s. Modelo estándar
$k_d$	Constante cinética de desactivación del catalizador, orden 1, L/s. Modelo estándar
$k'_d$	Constante cinética de activación del catalizador, orden 2, L/mol-s. Modelo estándar
$k_d$	Constante cinética de disociación del catalizador en la polimerización RL, L/mol-s
$k_{dac}, \hat{k}_{dac}$	Constante cinética yseudocinética de desactivación, L/mol-s
$k_{fp}$	Constante cinética de transferencia al polímero, L/mol-s
$k_{fA}$	Constante cinética de transferencia a especies pequeñas, L/mol-s
$k_{inh}$	Constante cinética de inhibición, L/mol-s
$k_i$	Constante cinética de iniciación de cadena, L/mol-s
$k_p, \hat{k}_p$	Constante cinética yseudocinética de propagación, L/mol-s
$k_{tc}$	Constante cinética de terminación por combinación, L/mol-s
$k_{td}$	Constante cinética de terminación por desproporción, L/mol-s
$k_{t\beta}, \hat{k}_{t\beta}$	Constante cinética yseudocinética de terminación $\beta$ -hidruro, L/mol-s
$k_{trH}, \hat{k}_{trH}$	Constante cinética yseudocinética de transferencia al hidrógeno, L/mol-s
$R\cdot$	Concentración de radicales de iniciador, mol/L
$M$	Concentración de monómero en el sitio catalítico, mol/L
$M_e$	Peso molecular de etileno
$m_R$	Peso del contenido del reactor, g
$M_n$	Peso molecular promedio en número
$M_n$	Cadenas muertas de longitud n en el mecanismo de RL, mol/L
$M_m$	Cadenas muertas de longitud m en el mecanismo de RL, mol/L
$M_{sol'n}$	Concentración de monómero en el reactor para el modelo de partición, mol/L
$P$	Término de producción de energía en el reactor, cal/s

$P$	Cadena activa en el mecanismo CRP
$P_1$	Concentración de cadenas radicales de longitud 1, mol/L
$P_0$	Concentración de sitios catalíticos activos con una moléculade monómero, mol/L
$P_A, P_B$	Fracción de cadenas terminadas en el monómero A o B, modelo estándar de copolimerización
$P_n$	Concentración de cadenas radicales de longitud n, mol/L
$P_r$	Concentración de cadenas radicales en crecimiento, mol/L. Modelo estándar
Pol	Polímero, g
Q	Concetración de la especie inhibida, mol/L
q	Flujo de reactivos/producto de entrada/salida a un reactor CSTR
$r_A, r_B$	Relaciones de reactividad de los monómeros A y B
$r_p$	Velocidad de polimerización, mol/L-s
S	Término de salida en el balance de energía en el reactor, cal/s
T	Temperatura del medio de reacción en balance de energía, °C
$T_j$	Temperatura de la camisa del reactor, °C
$T_e$	Temperatura de entrada del etileno, °C
t	tiempo, s
U	Coefficiente global de transferencia de calor, cal/cm <sup>2</sup> -s-°C
V	Volumen del reactor, mL
$\Delta H$	Entalpía de polimerización
$\zeta$	Factor de probabilidad de propagación
$\rho$	Densidad, g/mL
$\mu_i$	Momento i de las cadenas vivas, mol/L
$\nu_i$	Momento i de las cadenas muertas, mol/L

# A4

## Abreviaturas y acrónimos

A	Metal de transición en la polimerización por coordinación
DASSL	Librería de programas para solución de ecuaciones algebraico-diferenciales. Differential and algebraic sequential solution library
DCC	Distribución de composición química de copolímero (en la copolimerización de etileno con $\alpha$ -olefinas)
DPM	Distribución de pesos moleculares
DP	Grado de polimerización
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
CRP	Polimerización radicalica controlada
CSTR	Reactor continuo tipo tanque agitado
EANL	Ecuaciones algebraicas no-lineales
EDO	Ecuación diferencial ordinaria
EPDM	Copolímero de etileno, propileno más un dieno
GPC	Cromatografía de permeación en gel
HDPE	Polietileno de alta densidad
HHH	Código de prueba experimental de niveles Alto, Alto, Alto
HHL	Código de prueba experimental de niveles Alto, Alto, Bajo
HLH	Código de prueba experimental de niveles Alto, Bajo, Alto
HLL	Código de prueba experimental de niveles Alto, Bajo, Bajo
IR	Detector de infrarrojo en cromatografía
L	Ligando en la polimerización por coordinación
LCB	Ramificación larga en poliolefinas

LCBD	Distribución de ramas largas en poliolefinas
LLDPE	Polietileno lineal de baja densidad
LS	Detector de luz dispersa en cromatografía (Light Scattering)
M	Metal de transición en la polimerización por coordinación
M	Monómero en el contexto de la polimerización
MAO	Óxido de metil-aluminio
Oct	Monómero 1-Octeno
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de alta densidad
PEBD	Polietileno de baja densidad
PELBD	Polietileno lineal de baja densidad
PDI	Índice de polidispersidad
PM	Peso molecular
PP	Polipropileno
QSSA	Estado cuasi estado estacionario. Quasi Steady State Assumption
R	Radical alquilo
RAM	Random access memory
RI	Detector de índice de refracción en cromatografía.
RL	Radicales libres
RMN	Resonancia magnética nuclear
SCADA	Supervisory Control And Data Acquisition
SCB	Ramificación corta en poliolefinas
SEC	Size Exclusion Chromatography
SSC	Catalizador de un sitio (Single Site Catalyst)
TEA	Trietilaluminio
TGA	Termogravimetric Analysis
TMA	Trimetilaluminio
UHMWPE	Polietileno de ultra alto peso molecular
ULDPE	Polietileno de ultra bajo peso molecular
VISC	Sensor de viscosidad en cromatografía
VLDPE	Polietileno de muy bajo peso molecular

X Halógeno en la polimerización por coordinación  
ZN Ziegler-Natta