

EFECTO DE IMPUREZAS OXIGENADAS SOBRE LA ACTIVIDAD DE UN SISTEMA CATALÍTICO ZIEGLER-NATTA UTILIZADO EN LA POLIMERIZACIÓN DE ETILENO

Otto Soto^{1*}, Johana Carrero², Edgar González¹, Maria Sanchez¹, Eddy Nuñez¹, Juan Fernandez²

1: Laboratorio de catálisis Ziegler-Natta, Investigación y Desarrollo C.A, Complejo Petroquímico Ana María Campos, Venezuela.

2: Laboratorio de Química Inorgánica, La Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela.

* E-mail: osoto@indesca.com

RESUMEN

La presencia de impurezas en reacciones de polimerización utilizando catalizadores Ziegler-Natta afecta el desempeño de los mismos, y en consecuencia la productividad del sistema catalítico. En este trabajo se presenta un estudio del efecto de tres impurezas polares oxigenadas: acetona, etanol y agua, sobre la productividad del sistema catalítico $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{Al}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$, utilizado en la polimerización de etileno. Se encontró que un aumento en la concentración de estas impurezas provocó una disminución en la productividad siendo la acetona la que generó la caída más pronunciada.

Palabras Claves: polietileno, sistema catalítico Ziegler-Natta, polimerización en suspensión.

ABSTRACT

The performance of Ziegler-Natta catalyst in polymerization reaction is affected by the presence of active impurities and the productivity of these system decreases accordingly. the effect of three different species (namely methyl ketone, ethanol or water) on the performance of $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{Al}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ catalytic system used in the ethylene polymerization, was studied. It was found that the higher the concentration of impurities causes lower the productivity. When methyl ketone was used as a contaminant, the productivity decreased sharply.

Keywords: impurity, Ziegler-Natta catalytic system, suspension polymerization, productivity

1. INTRODUCCIÓN

Las resinas poliolefínicas, se sintetizan industrialmente mediante la polimerización a través de catálisis coordinativa, utilizando catalizadores de tipo Ziegler-Natta. Los catalizadores Ziegler-Natta son altamente dependientes de las condiciones de reacción, son afectados por la presencia de impurezas, tales como agua, oxígeno, cetonas, acetileno, sulfuros, monóxido de carbono, dióxido de carbono, entre otros. Estos componentes pueden reaccionar de manera irreversible con el catalizador, causando la disminución en la actividad del mismo. [1-2]

2. PARTE EXPERIMENTAL

Materiales: Para llevar a cabo las reacciones de polimerización se utilizó TiCl_4 soportado sobre MgCl_2 como pre-catalizador, trietilaluminio (TEA) como co-catalizador, hexano como medio de solución y etileno como monómero, todos suministrados por Poliolefinas internacionales C.A. Se empleó hidrógeno (U.A.P, AGA) como regulador de la masa molecular; etanol (Riedel-de Haën, p.a 99.8% de pureza), acetona (Riedel-de Haën, p.a 99.8% de pureza) y agua (Tipo-1, PEQUIVEN) como impurezas oxigenadas. Los reactivos, gases y disolventes fueron manipulados bajo una corriente de Nitrógeno (U.A.P, AGA). Se purificó el hexano haciéndolo pasar por un sistema conformado por columnas rellenas de tamiz molecular de 3-10Å. El contenido de humedad fue verificado a través del método Karl Fisher empleando un KF Coulometro Metrohm.

Reacciones de polimerización: En un reactor Büchi de acero inoxidable (1L), se inyectó hexano, trietilaluminio y el precatalizador Ziegler-Natta. Se introdujo hidrógeno al reactor 2,2 bares y luego se inyectó etileno hasta alcanzar una presión de 10,30 bares. La reacción se llevo a cabo a una temperatura de 80°C durante 2 horas. La adición controlada de cada impureza, se realizó inyectando una disolución de las especies a evaluar en hexano, en una cantidad correspondiente a la concentración deseada.

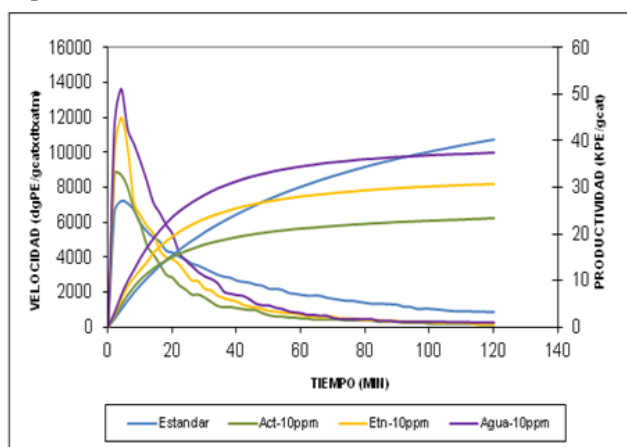
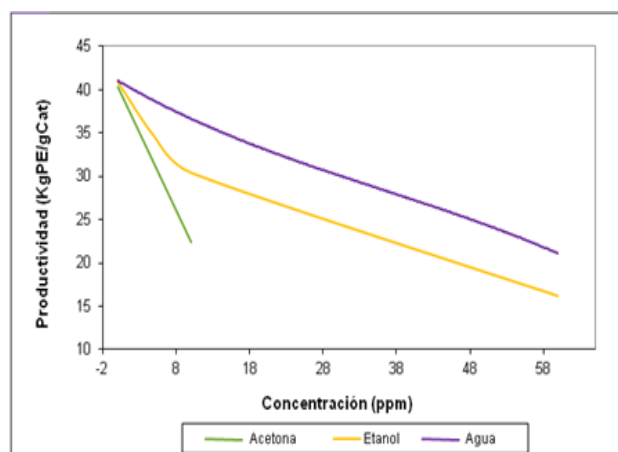
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Se estudió el efecto de moléculas oxigenadas con distintos grupos funcionales, acetona, agua o etanol, adicionadas en pequeñas cantidades, sobre la productividad del sistema catalítico $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{Al}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$. En la tabla 1, se muestra el efecto de la adición de las moléculas oxigenadas sobre la productividad global del sistema catalítico.

Tabla 1. Efecto de la concentración de impurezas oxigenadas en la polimerización de etileno.

	<i>Productividad (KPE/gCAT)</i>		
	Acetona	Etanol	Agua
3	36.66 ± 2.538	34.65 ± 0.692	37.18 ± 2.531
5	27.20 ± 3.302	30.43 ± 2.941	32.64 ± 0.424
8	27.09 ± 1.117	27.72 ± 2.913	27.52 ± 1.499
10	22.95 ± 0.601	16.21 ± 1.576	21.04 ± 1.774
Estándar	40.28 ± 5.515		

Se encontraron disminuciones de la productividad que van de 3,1 a 24,07 Kg PE/g donde se aprecia una tendencia a la disminución de la productividad como respuesta al aumento en la concentración de cada impureza.

**Figura 1.** Efecto de la concentración de impurezas oxigenadas en la polimerización de etileno.**Figura 2.** Efecto de la concentración de impurezas oxigenadas sobre la productividad.

Esto puede ser atribuido a un bloqueo de los sitios activos en el catalizador por parte de especies resultantes de la reacción entre la impureza y el catalizador, lo que a su vez impediría la coordinación de la olefina y se traduciría en una disminución de la actividad. El efecto más pronunciado sobre la productividad se observa con la adición de acetona. Esto se puede apreciar en la Figura 1, donde se presenta el efecto de cada impureza a la misma concentración. La acetona en una concentración de 10ppm, lleva a una disminución del 43%, por encima del efecto provocado por la adición de agua (8%) o etanol (24%), a la misma concentración.

En la Figura 2 se muestra el comportamiento de las diferentes impurezas sobre la actividad, se observa para los tres casos una tendencia lineal a la disminución de la productividad con respecto al aumento de la concentración de la impureza. Al compararse las pendientes de las tres rectas, se puede establecer el siguiente orden con respecto al efecto sobre la productividad:



4. CONCLUSIONES

El efecto de tres impurezas oxigenadas sobre la actividad de un sistema catalítico Ziegler-Natta mostró disminución en la productividad con el aumento en la concentración de dichas impurezas, la acetona registró la caída más pronunciada, quizás debido a un mayor bloqueo de los sitios activos del catalizador.

5. REFERENCIAS

- [1]. Zhenghong, L., Zhikai, C., Yoatang, S., 2006, "Effects of Impurity on Propylene Polymerization", Chinese J. Chem. Eng., 14, 194-199.,
- [2]. M., Hegedus, L., McCabe, R., 1980, "Catalyst Poisoning", Catalyst Deactivation, 471-489. *Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 1993; 31 (10): 1383-1393.