University of Twente

Faculty of Chemical Technology

Universitat de Barcelona

UNIVERSITAT DE BARCELONA

Dep. Enginyeria Química

Polimerització en fase gas d'etilè amb un catalitzador del tipus metal·locè

Homo-polimerització i co-polimerització etilè/1-hexè

Autor: Roger Bringué Tomàs

Mentors: ir. M.F. Bergstra (UT)
prof. dr. ing. G. Weickert (UT)
prof. dr. ing. F.Cunill (UB)

Date: Febrer 2002

UNIVERSITAT DE BARCELONA
Biblioteca de Física i Química

Sumari

En aquest projecte s'estudia les reaccions de polimerització de l'etilè i de co-polimerització de l'etilè/1-hexè en fase gas amb un catalitzador heterogeni del tipus metal·locè.

L'objectiu del treball és determinar els paràmetres cinètics ajustant el model proposat a les dades obtingudes dels experiments realitzats. S'investiga l'increment en la velocitat de reacció causat per l'addició del co-monomer 1-hexè.

D'aquesta manera s'han dut a terme sèries de reaccions a diferents temperatures i pressions en els experiments d'homo-polimerització i sèries de reaccions a diferents concentracions d'1-hexè en els experiments de co-polimerització.

Les sèries de temperatures pels experiments d'homo-polimerització s'han executat a una pressió de 10 bar d'etilè, utilitzant Tefló com a llit i TIBA com a scavenger i co-catalitzador. La temperatura varia des de 50 fins a 80 ºC. Fins a 70 ºC els experiments permeten descriure la constant d'activació i la constant de desactivació mitjançant l'equació d'Arrhenius. Així, els valors de l'energia d'activació per la constant d'activació i per la constant de desactivació són, respectivament, 50.3 KJ/mol i 35.5 KJ/mol. Els resultats obtinguts dels experiments realitzats no mostren una tendència òbvia per la constant de propagació. A partir de 70 ºC s'observen desviacions de l'equació d'Arrhenius. Una possible explicació d'aquest fet podria ser runaway tèrmic a escala de partícula.

Experiments a 10 i 20 bar mostren que l'ordre de reacció per l'etilè en els experiments d'homo-polimerització és molt proper a 1.

Els experiments de co-polimerització s'han dut a terme a 70 ºC i 20 bar de pressió. La concentració d'etilè és d'un 50 % en volum mentre que la concentració d'1-hexè varia des de 0 fins a 1.2 % en volum. Com a inert s'ha utilitzat nitrogen. Aquests experiments han servit per a desenvolupar un sistema de control eficaç i acurat per a la concentració, temperatura i pressió. No s'ha pogut obtenir, però, informació cinètica d'ells degut a impureses presents durant els experiments.

Índex

1 Introducció **1**

1.1 Propietats del LLDPE 1

1.2 Objectius del projecte 2

2 Teoria **4**

2.1 Sistema catalític 4

2.1.1 Catalitzador 4

2.1.2 Co-catalitzador 5

2.1.3 Catalitzador supotats del tipus metal·locè 8

2.2 Mecanisme de reacció 10

2.2.1 Activació 10

2.2.2 Reacció de propagació 10

2.2.2.1 Homo-polimerització 11

2.2.2.2 Co-polimerització 11

2.2.3 Terminació de la cadena de polímer 12

2.2.4 Desactivació 13

2.2.4.1 Formació de cations binuclears metal·locens 13

2.2.4.2 Desactivació amb MAO 14

2.2.4.3 Desactivació amb TIBA 14

2.2.4.4 Formació de centres adormits 14

2.2.4.5 Reaccions de desactivació amb impureses 15

2.2.4.6 Inestabilitat química a elevades temperatures 15

2.2.4.7 Runaway tèrmic a escala de temperatura 15

2.3 Model cinètic per homo-polimerització 15

2.4 Model cinètic per co-polimerització 18

3 Instal·lació i procediment experimental. 20

3.1 Instal·lació experimental 20

3.1.1 Reactor 20

3.1.2 S'istema d'entrada al reactor. 21

3.1.3 Sistema d'injecció 22

3.1.4 Sistema de sortida del reactor. 22

3.2 Control d'un reactor amb múltiples components. 23

3.2.1 Control de la pressió 23

3.2.2 Control de la temperatura 25

3.2.3 Control de les concentracions 25

3.3 Procediment experimental. 26

3.3.1 Preparació del reactor 27

3.3.2 Experiment 28

3.3.3 Neteja del reactor. 29

3.3.4 Altres procediments. 29

4 Mètodes per a analitzar els experiments. Homo-polimerització 30

4.1 Determinació de la velocitat de reacció. 30

4.2 Mètode analític 31

4.2.1 Constant de desactivació. 31

4.2.2 Constant d'activació. 32

4.3 Mètode numèric 32

4.4 Energia d'activació de la constant de propagació. 34

4.5 Energia d'activació de la constant de desactivació. 34

4.6 Energia d'activació de la constant d'activació. 34

5 Mètodes per a analitzar els experiments. Co-polimerització 35

5.1 Concentració dels monòmers 35

5.2 Determinació de la velocitat de reacció. 37

6 Resultats i discussions **40**

6.1 Control i condicions d'operació 40

6.2 Homo-polimerització. Sèrie de temperatures 43

6.2.1 Constant de desactivació 44

6.2.2 Constant d'activació 46

6.2.3 Constant de propagació 47

6.2.4 Velocitat de reacció màxima 48

6.2.5 Energia d'activació de la constant de desactivació 49

6.2.6 Energia d'activació de la constant d'activació 50

6.2.7 Energia d'activació de la constant de propagació 51

6.2.8 Producció 51

6.2.9 Producció 60 52

6.2.10 % 60 53

6.3 Homo-polimerització. Sèrie de pressions 54

6.4 Co-polimerització 56

6.5 Discussions 61

6.5.1 Formes de les representacions gràfiques 61

6.5.2 Comentaris sobre $E_{a,d}$ i ordre de reacció 62

6.5.3 Efectes del co-monòmer 63

6.5.4 Comentaris sobre l'adsorció 63

7 Conclusions **66**

8 Recomanacions **67**

Bibliografia **68**

Símbols i abreviacions **72**

Llista de figures i taules **74**

Índex dels apèndixs **76**

1 *Introducció*

El grup Industrial Polymerization Processes (IPP) de la Universitat de Twente enfoca la seva recerca en l'estudi de les reaccions catalítiques de polimerització d'olefines. Aquestes reaccions són accelerades per catalitzadors del tipus Ziegler-Natta o del tipus metal·locè.

En aquest projecte, s'estudia la producció de polietilè lineal de baixa densitat (Linear Low Density Polyethylene, LLDPE) amb un catalitzador del tipus metal·locè.

La polimerització en fase gas d'olefines amb catalitzadors sòlids és una reacció complexa, implicant efectes cinètics i físics. A nivell cinètic, la reacció pot comportar múltiples centres actius en la superfície del catalitzador, els quals tenen les seves pròpies velocitats d'activació, polimerització, i desactivació. A nivell físic, la reacció comporta el trencament de les partícules originals de catalitzador i la dispersió dels fragments en la partícula creixent de polímer; l'adsorció i la difusió dels reactants a través del polímer fins a la superfície del catalitzador; i la transferència del calor generat a la superfície del catalitzador durant la reacció.

A causa de la dispersió dels fragments de catalitzador en tota la partícula de polímer, existeixen dos nivells de difusió. Els reactants difonen primer a nivell macroscòpic, entre els fragments de catalitzador que estan envoltats per una carcassa de polímer semicristal·lí; tot seguit, en la superfície de les micropartícules, s'adsorbeixen en el polímer, i llavors difonen a través d'ell fins a la superfície del catalitzador.

La termodinàmica de l'adsorció dels monòmers en poliolefines cristal·lines controla l'accessibilitat d'aquests a la superfície del catalitzador, és a dir, la velocitat de polimerització.

La solubilitat dels penetrants en polímer cristal·lí depèn de les propietats del penetrant i del polímer. Per penetrants poc solubles, l'adsorció pot ser descrita per la llei de Henry. Aquest és el cas d'etilè adsorbit en polietilè: la quantitat adsorbida és suficientment petita de tal manera que la matriu de polímer no experimenta cap deformació ni cap altre tipus d'arranjament durant el procés d'adsorció. De totes maneres, a mesura que els penetrants aconsegueixen concentracions més elevades, la situació esdevé més complexa degut a les creixents interaccions entre el penetrant i el polímer. Llavors, el polímer s'infla i es plastifica a causa del penetrant adsorbit, conduint a una major mobilitat dels segments de polímer i de les molècules penetrants. Això pot fins i tot alterar la morfologia del polímer [16].

1.1 Propietats del LLDPE

L'any 1935 es polimeritzà per primer cop etilè, que donà com a resultat una molècula amb petites ramificacions que contenia pocs àtoms de carboni. Des de llavors la ciència de l'etilè ha evolucionat molt i avui en dia es comercialitzen tres tipus de polietilè diferents: polietilè d'alta densitat (High-density Polyethylene, HDPE), polietilè lineal de baixa densitat (Linear Low Density Polyethylene, LLDPE), i polietilè de baixa densitat (Low-density Polyethylene, LDPE).

El HDPE, produït amb catalitzadors organometàl·lics, és una cadena de carbonis d'estructura regular amb molt poques ramificacions (menys de 7 per 1000 àtoms de carboni). Com a conseqüència d'aquest regularitat, les cadenes de polímer s'empaquen eficientment, el resultat n'és un material altament cristal·lí amb una corresponent densitat elevada. El polímer s'utilitza, entre d'altres coses, per a manufacturar ampolles, embalatges, tancs de fuel i canonades.

Per una altra banda, el LDPE, que és preparat mitjançant un procés radicalari a alta pressió, és un polímer altament ramificat, amb aproximadament 60 ramificacions per 1000 àtoms de carboni. Això fa que sigui un material molt menys cristal·lí i de menor densitat, amb bones propietats laminars, però amb una major permeabilitat de gasos (CO_2, O_2, Nitrogen). L'aplicació més estesa del LDPE és la formació de làmines per a embalar i també per a revestir cables.

Entre el HDPE i el LDPE podem trobar el LLDPE. Pot ser preparat per polimerització en solució o en fase gas, i és, de fet, un co-polímer d'etilè amb un 8-10 % d'una α-olefina, com per exemple 1-butè, 1-pentè, 1-hexè o 1-octè. D'aquesta manera es produeix una cadena amb un número controlat de petites ramificacions, i densitat intermitja entre el HDPE i el LDPE, podent-se preparar un polímer en diversos graus de densitat depenent del tipus de co-monòmer utilitzat. Així usant 1-octè obtenim LLDPE de menor densitat que el producte produït quan 1-butè és incorporat a la cadena, ja que amb aquest últim el polímer resultant s'empaca més eficientment al ser les ramificacions més curtes [34].

El LLDPE comença ara a competir amb el LDPE en la formació de films i de motlles per la seva superior resistència a ser penetrat per partícules dures. També té millor tenacitat, i menor temperatura de fragilitat que el LDPE, i s'usa per substituir barreges de HDPE i LDPE.

La taula 1 presenta la comparació d'algunes propietats dels tres polímers esmentats [34].

Propietat	LDPE	LLDPE	HDPE
Punt de fusió[K]	383	393-403	> 403
Densitat [g/cm^3]	0.92	0.92-0.94	0.94-0.97
Film tensile strength [MPa]	24	37	43

Taula 1. Comparació de diverses propietats de LDPE, LLDPE i HDPE.

La taula 1 demostra com la ramificació juga un paper important en la determinació de certes propietats dels tres polímers.

1.2 Objectius del projecte

Els objectius d'aquest treball són:

- Desenvolupar un sistema de control eficient per a dur a terme experiments en fase gas de co-polimerització etilè/1-hexè en un reactor que treballa en semi-continu
- Obtenir resultats reproduïbles en reaccions d'homo-polimerització (etilè) i co-polimerització (etilè/1-hexè) en fase gas amb un catalitzador del tipus metal·locè
- Executar sèries de temperatures per homo-polimerització per tal de caracteritzar el catalitzador
- Realitzar sèries de pressions per homo-polimerització per tal de determinar l'ordre de reacció de l'etilè

2. Teoria

En aquesta secció s'explica la base teòrica de les reaccions catalítiques en fase gas de polimerització d'etilè, i de co-polimerització d'etilè/1-hexè.

2.1 Sistema catalític

Durant el transcurs d'aquest projecte, s'han utilitzat diferents catalitzadors heterogenis industrials del tipus metal·locè. Degut a un acord de confidencialitat, l'estructura dels catalitzadors no pot ser donada. Els catalitzadors del tipus metal·locè emprats estan suportats en un portador de sílice que conté MAO.

2.1.1 Catalitzador

Els principals avantatges d'un catalitzador del tipus metal·locè enfront d'un del tipus Ziegler-Natta són: una distribució més homogènia del co-monòmer en la MWD (molecular weight distribution, distribució de pes molecular), quan el catalitzador del tipus Ziegler-Natta dóna una barreja de co-polímer de baix pes molecular i homo-polímer d'elevat pes molecular; una estreta distribució de pes molecular; elevada activitat; i, en el cas del polipropilè, una elevada tacticitat del producte.

L'estreta distribució de pes molecular (M_w / $M_n \approx 2$) és una conseqüència de l'existència d'un únic tipus de centre actiu. Així, tots els centres actius del catalitzador tindrien la mateixa cinètica [1], al contrari del catalitzador de tipus Ziegler-Natta, amb més d'un tipus de centre actiu. Això no és necessàriament un avantatge, però, ja que el pes molecular pot ser predit i el seu rang manipulat, és possible dissenyar sistemes catalítics i condicions de polimerització que portaran al producte de propietats desitjades.

Del grup IV dels sistemes metal·locè-aluminoxà (Ti, Zr i Hf), els sistemes basats en Zirconi són els més actius [2]. El metal·locè (M) és un compost organometàl·lic pseudotetrahedral, d^0. Els àtoms de transició porten dos lligands η^5-ciclopentadienil i dos σ-lligands (X). Els η^5-lligands es mantenen units a l'àtom metàl·lic durant la polimerització i defineixen l'estereoselectivitat i l'activitat d'aquesta. Els σ-lligands són eliminats durant l'activació del catalitzador.

El η^5-ciclopentadienil o lligands substituïts estan π-enllaçats pels lòbuls interiors de l'orbital p dels anions del lligand i de l'orbital 3d de l'àtom metàl·lic. Aquest enllaç és capaç de rotar lliurement al voltant de l'eix perpendicular al pla de l'anell, tot i l'àtom metàl·lic [1]. Per a evitar un ambient de canvis estèrics en les posicions coordinades, la flexibilitat dels lligands ha de ser reduïda. Això ho aconsegueix Brintzinger formant un pont entre els dos lligands, consistint en un o més àtoms de C o Si. El número i tipus d'àtoms que formen el pont determinen la rigidesa del sistema i l'angle (η^5-lligand)-M-(η^5-lligand). El η^5-lligand més comú és el propi ciclopentadienil o derivats. Els diferents substituents determinen la distància (η^5-ligand)-M. L'estructura típica d'un catalitzador de tipus metal·locè es mostra en la figura 1.

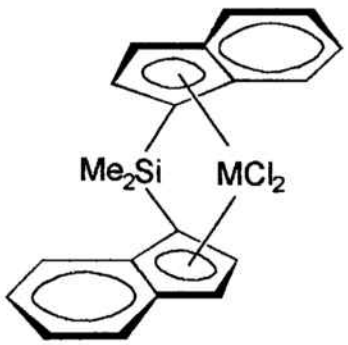


Figura 1. Estructura del catalitzador de tipus metal·locè

2.1.2 Co-catalitzador

El Metilaluminoxà (MAO) és el co-catalitzador més comunament utilitzat per sistemes catalítics de tipus metal·locè [1, 3]. La seva estructura és força complexa. Després d'investigació amb crioscopia, GPC (Gel Permeation Chromatography) i NMR (Nuclear Magnetic Resonance) s'ha descobert que és una barreja d'oligòmers que contenen diferents compostos en equilibri dinàmic ($AlMe_3$ residual i probablement unitats AlO_3 i la unitat mostrada en la figura 2) [3, 4].

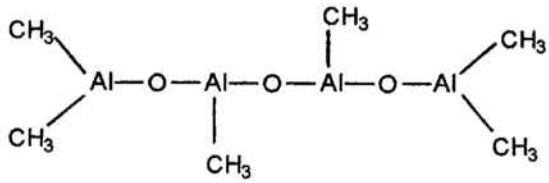


Figura 2. Estructura del complex MAO

També s'ha escrit que MAO és una estructura dinàmica d'unitats oligomèriques en una forma lineal o cíclica. Anàlisis espectrals de l'aluminoxà $[^tBuAlO]_x$ han revelat que l'estructura no era ni lineal ni cíclica, sinó una mena de compost engabiat. Degut a la gran reactivitat amb oxigen i aigua, i la completa insolubilitat en hidrocarburs i solvents aromàtics, la seva caracterització és molt difícil [14].

Utilitzar MAO com a co-catalitzador té diversos inconvenients: la gran quantitat necessària (Al/Zr $\approx 10^3$ raó molar, per sistemes suportats Al/Zr $\approx$ 100 és suficient), i, conseqüentment, l'elevat residu d'Al en el producte; l'elevat cost; i la degeneració de l'activitat amb el temps. Utilitzant compostos de Bor aquests problemes poden ser superats ja que són necessàries menors concentracions, i per tant, el seu ús és més econòmic. En combinació amb petites quantitats de MAO els compostos de Bor han provat ser actius [1,3]

En sistemes catalítics del tipus metal·locè, un co-catalitzador com MAO té diverses funcions, totes elles compten per l'activació dels centres actius:

1. Alquilació del compost metal·locè [2,4].
2. Interacció entre els centres àcids de Lewis de l'aluminoxà i el metal·locè per a formar espècies metal·locenes alquil-catiòniques [2,4].
3. Estabilització de les espècies metal·locenes alquil-catiòniques [2,4].
4. Eliminació de les impureses [2,4].
5. Reactivació de complexos inactius formats per reaccions de transferència d'hidrogen [2,3].

El metal·locè primer complexa amb MAO i tot seguit la reacció d'alquilació continua [2,3]:

$L_2MCl_2 + MAO \leftrightharpoons L_2MCl_2 \cdot MAO$

Reacció 1. Complexació amb MAO

$L_2MCl_2 \cdot MAO \leftrightharpoons L_2M(CH_3)Cl + AlCl(CH_3)O^-$

Reacció 2. Metilació del metal·locè

Un excés de MAO condueix a una dialquilació del metal·locè:

$L_2MCl_2 \cdot MAO \leftrightharpoons L_2M(CH_3)_2 + AlCl(CH_3)O^-$

Reacció 3. Dialquilació del metal·locè

Alguns investigadors proposen que el compost trimetilalumini (TMA) present en MAO és el responsable de l'alquilació [5,6,7]:

$L_2MCl_2 + MAO \cdot xAL(CH_3)_3 \rightarrow L_2M(CH_3)Cl + MAO \cdot xAL(CH_3)_2Cl$

Reacció 4. Alquilació del metal·locè

L'actual centre actiu en la polimerització d'olefines és $L_2M(CH_3)^+$ [2, 3, 4]. En presència de MAO els centres àcid de Lewis poden acceptar un CH_3^- o Cl^-, anions del metal·locè alquilat. Això dóna com a resultat un catió alquilat metal·locè i un anió pobrement coordinat. MAO pot estabilitzar l'anió formant un anió AlL_4^-: la càrrega es deslocalitza per tota l'estructura de gàbia [3]. Si un anió és alliberat, pot atacar el catió metal·locè nucleòfilament, que és el procés de terminació més comú en la polimerització catiònica clàssica [8].

L'activació procedeix de la següent manera [2,9]:

$L_2M(CH_3)Cl + MAO \leftrightharpoons L_2M(CH_3)Cl \cdot MAO \leftrightharpoons [L_2M(CH_3)]^+ + [MAO\text{–}Cl]^-$

Reacció 5. Activació

S'utilitza sovint Triisobutilalumini (TIBA) (mirar figura 3) com a co-catalitzador juntament amb MAO. TIBA també pot alquilar el catalitzador de tipus metal·locè. A

més a més, s'usa també com a scavenger (segrestant d'impureses), ja que reacciona amb oxigen i compostos que contenen oxigen.

La combinació d'ambdós components ha provat conduir a un increment en l'activitat i a una menor desactivació [10]. Una possible explicació d'aquest fenomen podria ser que la presència de TIBA canvia l'estructura del MAO en sílica. Degut a què l'estructura de MAO encara no ha estat descoberta, la interacció amb TIBA, i la possible formació d'ambients d'activació més estables pel catalitzador, només pot ser especulada.

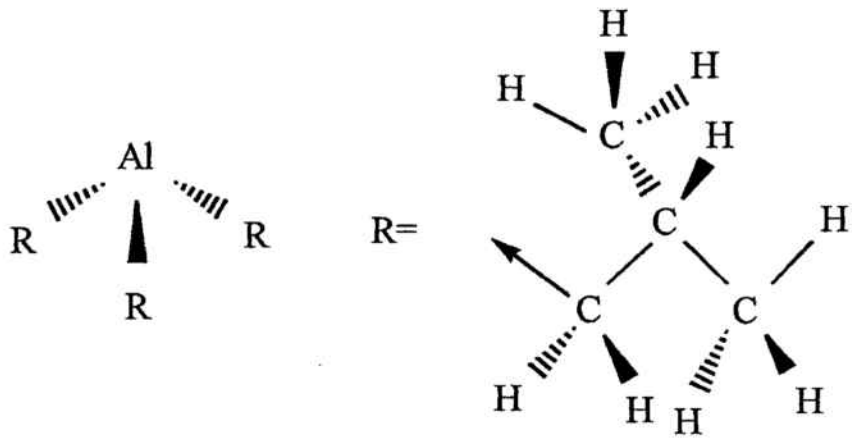


Figura 3. Estructura del TIBA

2.1.3 Catalitzadors suportats del tipus metal·locè

Els sistemes homogenis són capaços de polimeritzar diverses olefines però és necessari un gran excés de MAO per tal d'activar-los: la raó Al/Zr es troba al voltant de 15000 [10]. S'observa un màxim en l'activitat a una certa raó Al/Zr, depenent de la temperatura de polimerització i dels substituents dels lligands [8]. A partir d'això es pot concloure que, en el cas de catalitzador amb ponts Zr/MAO, el nombre de centres actius no és a priori el 100% de tots els àtoms de Zr, sinó que és una funció de diversos paràmetres, incloent-hi l'estructura del metal·locè [11].

Aquest excés de MAO necessari fa els sistemes homogenis inefectius des del punt de vista econòmic, i a més d'aquest, altres desavantatges afavoreixen l'ús de sistemes metal·locènics suportats:

- Dificultat en el control de la morfologia del producte
- Les partícules actives del catalitzador homogeni són molt petites i no poden ser utilitzades en reactors FBR (Fluid Bed Reactor), el tipus de reactor més emprat en la indústria en polimerització, a causa de les dificultats en el control de la distribució d'aquestes en la zona de reacció

Un sistema suportat (heterogeni) condueix a la formació de partícules uniformes de polímer amb una estreta distribució de grandària de partícula i una elevada densitat. A més a més, aquests sistemes poden reduir el consum de MAO. En el cas del polipropilè, els sistemes suportats han demostrat produir un polímer d'elevat pes molecular fins i tot a temperatures relativament altes. En sistemes homogenis, s'obté una dràstica disminució del pes molecular a partir de temperatures al voltant de 60 °C. La distribució de pes molecular del producte és la mateixa que en el cas de sistemes homogenis, que és típicament estreta [12].

Alguns portadors tenen MAO adsorbit en la superfície de sílica, abans que el metal·locè sigui introduït. Així el metal·locè pot "flotar" entre els dinàmics grups MAO i, conseqüentment, el seu comportament és similar al d'un sistema homogeni, amb elevada activitat [3,13].

En els sistemes suportats la raó Al/Zr pot ser reduïda des de 10^3-10^4 mol/mol fins a aproximadament 100 mol/mol, abaratint així considerablement els costos. De totes maneres, l'activitat es redueix significativament si el zirconi es diposita directament sobre la superfície de sílica [12,14,15].

Utilitzant SiO_2 com a portador es necessita un altre procediment de preparació que suposa una representació diferent de la reacció d'activació proposada:

$\equiv Si–OH + MAO \rightarrow \equiv Si–O–MAO$

$\equiv Si–O–MAO + L_2MX_2 \rightarrow \equiv Si–O–(MAO)^{\delta-}(L_2MX)^{\delta+}$

on X pot ser CH_3 o Cl.

Reacció 6. Interacció Silica-MAO-metal·locè; activació del sistema catalític

L'esquema de reaccions proposat pot ser explicat de la següent manera: possiblement MAO es troba químicament fixat a la superfície de SiO_2 per la reacció amb grups hidroxi. El metal·locè interacciona amb el MAO fixat per a formar el precursor del catalitzador. Aquest és llavors alquilat pel trialquilalumini per a formar les espècies actives [15].

2.2 *Mecanisme de reacció*

El mecanisme de reacció per homo-polimerització i co-polimerització consisteix en quatre passos principals:

- Activació del catalitzador
- Reacció de propagació
- Terminació de la cadena de polímer
- Desactivació

2.2.1 *Activació*

L'activació consisteix en la formació dels centres actius. Aquest procés és descrit en la secció 2.1.2 com l'alquilació del centre Zr, i el mecanisme postulat es mostra en la reacció 6. Experiments espectroscòpics conclueixen que els cations metal·locens, $L_2M(CH_3)^+$, són les espècies actives [2].

La raó Al/Zr global és de vital importància per a l'extensió de l'activació. La influència de la reacció de polimerització (inicial) en l'activació no es coneix. A més a més s'ha suggerit que hi pot haver efectes estèrics que juguen un paper important en el procés d'activació.

2.2.2 *Reacció de propagació*

S'assumeix que les reaccions de polimerització amb un catalitzador del tipus metal·locè involucren la inserció del monòmer en l'enllaç metall-carboni. El procés d'inserció pot ser descrit pel mecanisme Cossee i Arlman de polimerització [2]. En espècies catiòniques metal·locèniques, l'àtom metàl·lic es troba coordinat amb els π-lligands i un grup alquil (la creixent cadena de polímer). Durant la polimerització, el

monòmer es coordina amb aquest complex catiònic insaturat que és altament electrofílic. Tot seguit s'inserta el monòmer en l'enllaç metall-carboni per a produir una cadena de polímer, P. La migració d'aquesta, i la formació de l'enllaç metall-carboni succeeix simultàniament a través d'un estat de transició de quatre centres. Això dóna com a resultat la creació d'un centre coordinat vacant en el lloc ocupat originalment per la cadena de polímer. Aquest procés, que involucra el gir del creixent polímer cap a la posició prèvia del monòmer coordinat, continua fins a la terminació de la cadena de polímer [2].

2.2.2.1 Homo-polimerització

La reacció de propagació per l'homo-polimerització es mostra a sota.

$$M\text{–}R + H_2C{=}CH_2 \rightarrow M\text{–}(\text{–}CH_2\text{–}CH_2)_n\text{–}P$$

Reacció 7. Inserció del monòmer en homo-polimerització

2.2.2.2 Co-polimerització

El mecanisme de reacció més simple per a co-polimerització inclou quatre reaccions de propagació diferents:

$$M\text{–}A\text{–}R + A \rightarrow M\text{–}A\text{–}A\text{–}R \qquad k_{paa}$$

$$M\text{–}B\text{–}R + A \rightarrow M\text{–}A\text{–}B\text{–}R \qquad k_{pba}$$

$$M\text{–}A\text{–}R + B \rightarrow M\text{–}B\text{–}A\text{–}R \qquad k_{pab}$$

$$M\text{–}B\text{–}R + B \rightarrow M\text{–}B\text{–}B\text{–}R \qquad k_{pbb}$$

A, a ≡ etilè

B, b ≡ 1-hexè

Reacció 8. Inserció del monòmer en co-polimerització

2.2.3 Terminació de la cadena de polímer

La terminació de la cadena de polímer o transferència de cadena pot ser definida com el procés mitjançant el qual una cadena de polímer s'acaba i una altra

hidrogen, monòmer, co-catalitzador i transferència de cadena espontània. La importància relativa de les diferents reaccions de transferència depèn de les condicions de reacció i del catalitzador utilitzat. De totes maneres, la transferència de la cadena de polímer és sovint una combinació de totes elles [17].

Totes les següents reaccions de terminació mantenen el centre actiu i una nova cadena pot ser formada:

$M–CH_2–CH_2–P \rightarrow M\text{-}H + CH_2=CH–P$

Reacció 9. Eliminació β-Hídrida

$M–CH_2–CH_2–P + CH_2=CH_2 \rightarrow M–CH_2–CH_3 + CH_2=CH\text{-}P$

Reacció 10. Transferència amb monòmer en homo-polimerització

$M–A–P + A \rightarrow M–A + A–P$

$M–B–P + A \rightarrow M–A + B–P$

$M–A–P + B \rightarrow M–B+ A–P$

$M–B–P + B \rightarrow M–B + B–P$

A ≡ etilè

B ≡ 1-hexè

Reacció 11. Transferència amb monòmer en co-polimerització

$M–CH_2–CH_2–P + AlR_3 \rightarrow M–R + R_2Al\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}P$

Reacció 12. Transferència amb co-catalitzador

$M–CH_2–CH_2–P + H_2 \rightarrow M–H + CH_3\text{-}CH_2\text{-}P$

Reacció 13. Transferència amb hidrogen

M representa el metall de transició del catalitzador i P la cadena de polímer

Quan hidrogen és present en el reactor, la transferència amb hidrogen és sovint el procés de terminació de cadena més eficaç [1,18,19]. En absència d'hidrogen, la transferència amb monòmer esdevé el procés més important. L'eliminació β-Hídrida agafa importància per a la majoria dels catalitzadors del tipus metal·locè, encara que la seva influència és petita en comparació amb la transferència amb hidrogen o monòmer [1].

2.2.4 Desactivació

Set processos de desactivació són coneguts i probablement expliquen tota la desactivació observada [20]. Aquests processos són:

- Formació de cations binuclears metal·locens
- Desactivació amb MAO
- Desactivació amb TIBA
- Formació de centres adormits
- Reaccions de desactivació amb impureses
- Inestabilitat química a temperatures elevades
- Runaway tèrmic a escala de partícula

2.2.4.1 Formació de cations binuclears metal·locens

La desactivació dels catalitzadors del tipus metal·locè sembla procedir mitjançant la formació intermitja de cations binuclears metal·locens o de complexos binuclears amb un metilè del pont alquil entre Zr i Al i mitjançant la reducció del metall de transició cap a l'estat trivalent. Aquest procés de desactivació dels metal·locens s'ha trobat que és de segon ordre respecte les espècies catalítiques actives. Se suggereix la següent etapa de desactivació en dos estadis, en la què els centres actius, C^*, es desactiven primer reversiblement seguit per un procés irreversible per a formar, respectivament, les espècies inactives I_1 i I_2 [1]:

$$2C^* \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\longleftrightarrow}} I_1 \xrightarrow{k_2} I_2$$

Reacció 14. Desactivació per formació de centres binuclears

2.2.4.2 Desactivació amb MAO

Tot i que MAO és necessari com a co-catalitzador per a activar el centre metàl·lic, també pot reaccionar amb un centre actiu desactivant-lo. Aquest procés és reversible, ja que el centre inactiu pot tornar a reaccionar amb MAO i reactivar-se [21].

$$[L_2Zr(CH_3)]^+ + MAO \rightarrow L_2Zr^+–CH_2–Al(CH_3)–O– + CH_4$$

Reacció 15. Desactivació amb MAO

$$L_2Zr^+–CH_2–Al(CH_3)–O– + MAO \rightarrow [L_2Zr(CH_3)]^+ + –O–Al(CH_3)–CH_2–Al(CH_3)–O–$$

Reacció 16. Reactivació amb MAO

2.2.4.3 Desactivació amb TIBA

Un excés de TIBA en el reactor pot desactivar el catalitzador de forma irreversible.

2.2.4.4 Formació de centres adormits

Es poden formar centres adormits per la mateixa cadena de polímer creixent, o per la interacció amb un co-catalitzador com metilaluminoxà. CO també en pot formar. Els centres adormits poden ser reactivats mitjançant reaccions de transferència de cadena, per exemple amb hidrogen.

2.2.4.5 Reaccions de desactivació amb impureses

Els catalitzadors del tipus metal·locè són molt sensibles a traces d'aigua, oxigen i altres compostos que contenen oxigen. A nivell de ppm les impureses desactiven el catalitzador irreversiblement.

2.2.4.6 Inestabilitat química a elevades temperatures

Si una partícula de catalitzador experimenta elevades temperatures, es poden accelerar processos de descomposició de complexos vitals, d'enllaços atòmics i d'estructures orientades. La interacció catalitzador co-catalitzador és vital per a l'estabilitat del centre actiu. A elevades temperatures poden ocórrer canvis, conduint generalment cap a una desactivació accelerada i permanent.

2.2.4.7 Runaway tèrmic a escala de partícula

El runaway tèrmic a escala de partícula és el resultat de limitacions externes de transferència de calor. Pot ocórrer en els primers minuts de la polimerització a les partícules més grosses de catalitzador, que tenen una gran quantitat de centres actius però poca superfície per a transferir tot el calor produït. Si el calor produït durant la reacció és major que el transferit, augmentarà la temperatura de la partícula. Això pot resultar en una desactivació massa ràpida del catalitzador, pobres propietats del polímer i pobra morfologia de la partícula de polímer.

Es podria evitar el runaway tèmic a escala de partícula pre-polimeritzant el catalitzador. Això és, començant la polimerització en condicions suaus, per exemple a baixa temperatura, baixa concentració o baixa pressió [30].

2.3 Model cinètic per homo-polimerització

El model cinètic proposat s'ha desenvolupat durant diversos anys en el departament Industrial Polymerization Processes (IPP) de la Universitat de Twente, i ha estat derivat i verificat per Samson [22] i Meier [23] per a un catalitzador de tipus metal·locè basat en Zr.

La velocitat de polimerització, R_p, pot ser escrita com segueix:

(1) $$R_p = k_p C^* C^*_m$$

amb C^* número de centres actius [mol/g_{cat}]

C^*_m concentració del monòmer en els centres actius [kg/m^3]

La constant de velocitat de propagació, k_p, depèn de la temperatura d'acord amb l'equació d'Arrhenius:

(2) $$k_p = k_{p,0} e^{-\frac{E_{p,act}}{RT}}$$

amb $E_{p,act}$ energia de propagació [KJ/mol]

Aquest model té en compte els processos d'activació, propagació i desactivació de la reacció de polimerització. A partir de l'esquema d'aquests processos (figura 4) es pot obtenir el següent sistema d'equacions (equacions 3 i 4).

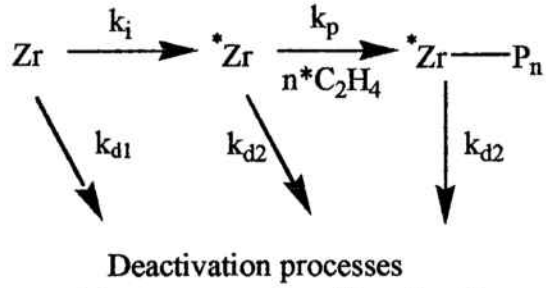


Figura 4. Esquema dels processos de polimerització

(3) $$\frac{dC}{dt} = -(k_i + k_{d_1}) \cdot C$$

(4) $$\frac{dC^*}{dt} = k_i \cdot C - k_{d_2} \cdot C^*$$

amb C número de centres actius potencials [mol/g_{cat}]

k_i constant de la velocitat d'activació [s^{-1}]

k_{d1}, k_{d2} constants de la velocitat de desactivació [s^{-1}]

Les condicions inicials per aquestes dues equacions són, respectivament:

$$t = 0 \qquad C = C_0$$

$$t = 0 \qquad C^* = 0$$

Sota condicions isotèrmiques es pot resoldre el sistema d'equacions diferencials.

$$R_p = k_p C_m^* C_0 \frac{k_i}{k_{d_2} - k_{d_1} - k_i}\left(e^{-(k_i + k_{d1})\cdot t} - e^{-k_{d2}\cdot t}\right) \qquad (5)$$

Si els centres actius es troben situats en la part amorfa del polímer, la concentració d'etilè absorbit en ell pot ser estimada per la llei de Henry. Assumint això, la concentració en els centres actius és proporcional a la concentració global (externa). Una nova constant, k_p', que inclou k_p, C_0, i la constant de Henry, pot ser definida (mirar apèndix V).

D'acord amb el model d'activació proposat per Smit [24], podem assumir que $k_{d1} = 0$, fet que permet redefinir k_{d2} com k_d. Amb això, i com que k_i té valor finit, és possible reescriure l'equació *(5)* de la següent manera:

$$R_p = k_p' C_m \frac{k_i}{k_i - k_d}\left(e^{-k_d\cdot t} - e^{-k_i\cdot t}\right) \qquad (6)$$

L'equació del model per a la producció es pot obtenir integrant l'equació *(6)* amb el temps:

$$Y = \int_0^\infty R_p \cdot dt = k_p' C_m \frac{k_i}{k_i - k_d}\left(\frac{1}{k_d} - \frac{1}{k_i}\right) \qquad (7)$$

La constant de la velocitat de desactivació, així com la d'activació, depenen de la temperatura d'acord amb l'equació d'Arrhenius si s'assumeix que aquests dos processos de la reacció de polimerització estan basats en reaccions químiques:

(8) $$k_d = k_{d,0} e^{-\frac{E_{d,act}}{RT}}$$

(9) $$k_i = k_{i,0} e^{-\frac{E_{i,act}}{RT}}$$

amb $E_{d,act}$ energia d'activació [KJ/mol]

$E_{i,act}$ energia de desactivació [KJ/mol]

2.4 *Model cinètic per co-polimerització*

Les principals equacions cinètiques, d'acord amb les equacions descrites en l'apartat 2.2.2.2, són:

(10) $$R_A = -k_{paa} P_t^* [A] - k_{pba} Q_t^* [A]$$

(11) $$R_B = -k_{pab} P_t^* [B] - k_{pbb} Q_t^* [B]$$

Velocitats de reacció per a cada tipus de polímer creixent P i Q, assumint estat quasi estacionari (quasi steady state assumption, QSSA);

(12) $$R_{P_t^*} \cong 0 \cong -k_{pab} P_t^* [B] + k_{pba} Q_t^* [A]$$

(13) $$R_{Q_t^*} \cong 0 \cong -R_{P_t^*}$$

(14) $$C^* = P_t^* + Q_t^*$$

amb R_i velocitats de polimerització

P^*_t concentració el polímer que té etilè com a unitat terminal

Q^*_t concentració el polímer que té 1-hexè com a unitat terminal

Mitjançant certs procediments matemàtics es pot arribar a la clàssica equació per co-polimerització:

(15)

$$\frac{R_A}{R_B} = \left(\frac{[A]}{[B]}\right)\left[\frac{r_a \frac{[A]}{[B]} + 1}{1 + r_b \frac{[A]}{[B]}}\right]$$

Aquest relació descriu la velocitat relativa a la qual els monòmers A i B reaccionen per a instantàniament formar el co-polímer. La composició molar del co-polímer depèn de la composició dels monòmers en la mescla, així com també la raó entre els monòmers, i les raons de velocitat r_a i r_b.

(16)

$$r_a = \frac{k_{paa}}{k_{pab}}$$

(17)

$$r_b = \frac{k_{pbb}}{k_{pba}}$$

Aquestes raons de velocitat o constants relatives de propagació donen la constant de velocitat de reacció d'una reacció d'homo-polimerització específica en relació a la seva reacció de polimerització creuada, que no és més que un pas de la co-polimerització.

3 Instal·lació i procediment experimental

3.1 Instal·lació experimental

3.1.1 Reactor

La figura mostra un diagrama del reactor Buchi IV, reactor on s'han executat tots els experiments. El Buchi IV es troba emplaçat en la sala d'experimentació número 3 del High Pressure Lab (HPL, laboratori d'alta pressió).

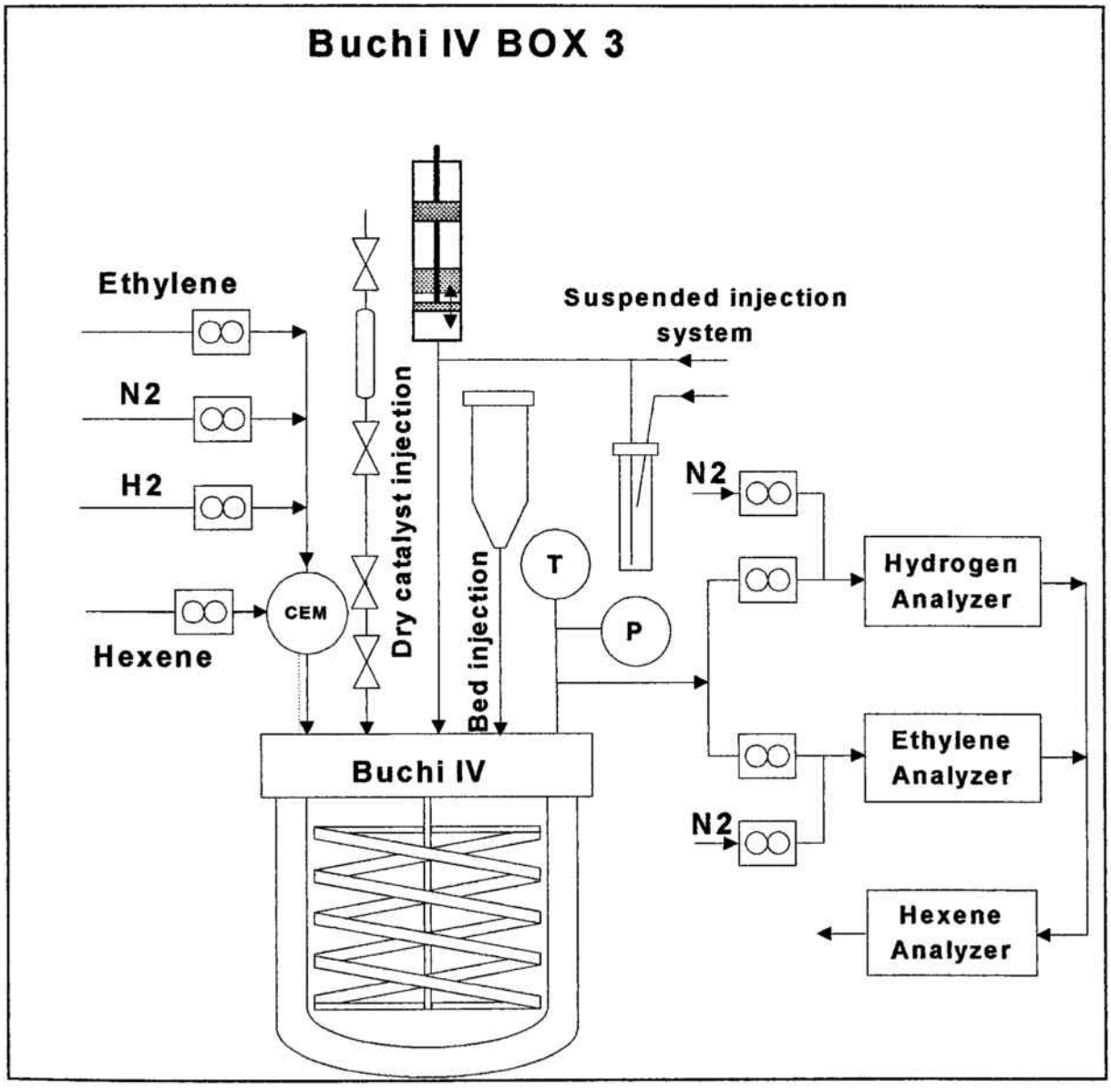


Figura 5. Diagrama esquemàtic del reactor Buchi IV

El reactor té una capacitat de 1.5 litres i és operat en semi-continu. El catalitzador s'injecta al principi de l'experiment, i els monòmers s'introdueixen contínuament. Durant l'experiment un petit flux continu pot ser tret del reactor i enviat als analitzadors. El reactor també pot ser operat en discontinu, introduint els monòmers només al principi de la reacció.

Es poden dur a terme reaccions d'homo-polimerització (etilè) i de co-polimerització (etilè/1-hexè).

El reactor pot treballar fins a 40 bar.

L'agitador, del tipus hèlix, és operat a 600 rpm. Aquesta velocitat de rotació garanteix una bona distribució de les partícules en el si del reactor.

Durant els experiments de polimerització el reactor s'opera isotèrmicament i isobar. L'ordinador guarda els valors de la temperatura i de la pressió cada deu segons. Altres variables són també mesurades i guardades, les més importants són:

- Temps de reacció
- Temperatura d'entrada de l'aigua de refrigeració a la jaqueta del reactor
- Temperatura de sortida de l'aigua de refrigeració de la jaqueta del reactor
- Temperatura de l'aigua de la coberta del reactor
- Fluxos d'entrada al reactor a través de controladors de flux (etilè, 1-hexè, nitrogen, hidrogen)
- Fluxos de sortida del reactor cap als analitzadors
- Concentracions dins del reactor (etilè, 1-hexè,hidrogen)

3.1.2 Sistema d'entrada al reactor

Quatre gasos diferents poden ser introduïts al reactor durant un experiment: etilè, 1-hexè, nitrogen, i hidrogen.

Els fluxos d'etilè, hidrogen i nitrogen són controlats per un MFC (multiple flow controller), mentre que el flux d'1-hexè és controlat per un LFC (liquid flow controller), seguit per un CEM (controlled evaporation mixer).

Com que el catalitzador és molt sensible a impureses, tots els gasos i l'hexà es purifiquen abans d'introduir-los al reactor. L'etilè, l'hidrogen i el nitrogen són purificats pel sistema central de purificació del HPL (laboratori d'alta pressió).

Els gasos flueixen a través d'una columna BTS (Cu) i d'una plena de tamisos moleculars (columna MS).

1-hexè es purifica dintre de la sala d'experimentació mitjançant dues columnes BTS i MS.

3.1.3 Sistema d'injecció

El llit s'introdueix dintre del seu recipient i s'injecta al reactor.

El TIBA, utilitzat com a scavenger i co-catalitzador, s'injecta juntament amb hexà mitjançant sistema d'injecció en suspensió.

El catalitzador es pot injectar de dues maneres diferents: injecció seca o injecció en suspensió. La injecció seca utilitza nitrogen per a introduir el catalitzador dintre del reactor, mentre que la injecció en suspensió es du a terme amb hexà líquid.

3.1.4 Sistema de sortida del reactor

Una mostra del gas pot ser extreta del reactor i enviar-la als analitzadors durant el transcurs de l'experiment per tal de conèixer la concentració de les diferents espècies. Aquesta mostra es divideix en dos fluxos diferents, un dels quals s'envia a l'analitzador d'hidrogen a través d'un controlador de flux, i l'altre als analitzadors d'etilè i 1-hexè, que estan disposats en sèrie, també a través d'un controlador de flux. Ambdós fluxos són diluïts primer per un flux exactament conegut de nitrogen abans d'entrar als respectius analitzadors.

En aquesta instal·lació s'han construït un seguit d'elements de seguretat, com vàlvules de seguretat i un disc de ruptura (mirar Safety Report en l'apèndix I).

3.2 *Control d'un reactor amb múltiples components*

El principal objectiu d'aquest projecte és trobar les influències de diversos paràmetres del procés en les cinètiques d'homo-polimerització i co-polimerització. Per aconseguir-ho és important poder-los controlar acuradament durant els experiments. Els següents paràmetres han de ser controlats:

- Temperatura
- Pressió
- Concentració d'etilè
- Concentració de 1-hexè
- Concentració de nitrogen
- Concentració d'hidrogen

3.2.1 *Control de la pressió*

S'han provat dues configuracions de control de la pressió. La primera configuració de control (A) es mostra en la figura 6.

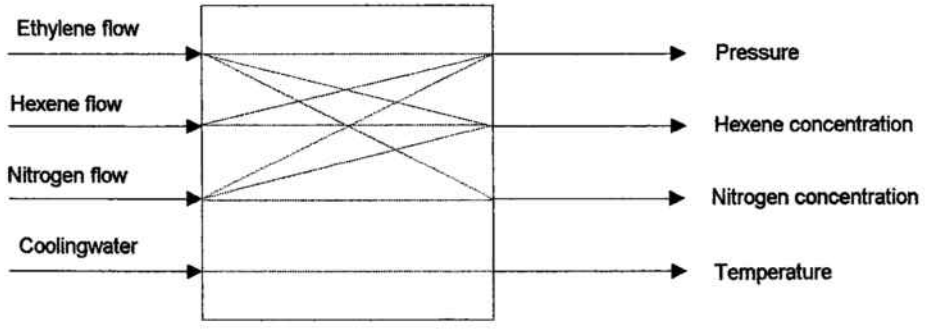


Figura 6. Configuració de control A

En aquest esquema de control, la pressió és controlada pel controlador de flux d'etilè. Les concentracions de nitrogen i de 1-hexè són controlades pels seus respectius controladors de flux. La temperatura del reactor és controlada per l'aigua de refrigeració de la jaqueta, mitjançant un 900 EPC Eurotherm. Com es pot veure

en la figura 6, els diferents fluxos dels components influeixen directament en els altres paràmetres controlats per flux. Els paràmetres del sistema estan acoblats. S'ha de tenir en compte que, com a mesura de seguretat, només es pot introduir 1-hexè al reactor quan els altres fluxos són junts superiors a 200 ml/min.

Experiments pas a pas (step experiments) s'han dut a terme per a observar les influències de les variables de control en les diferents variables controlades. El problema d'aquests experiments és que la velocitat de reacció no és lineal i el model de la reacció és, de fet, l'objectiu d'aquest treball i, per tant, encara no és conegut.

També s'ha provat un esquema de control diferent (B) (mirar figura 7). La principal diferència entre aquesta configuració i la configuració A és que la pressió és ara controlada pel flux de sortida, i que el flux de nitrogen es manté constant.

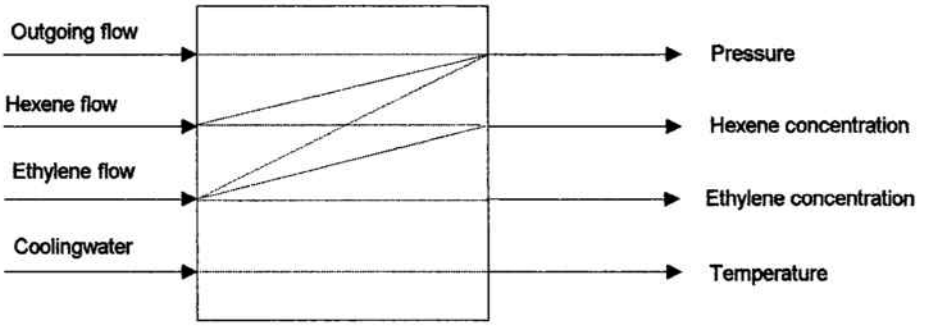


Figura 7. Configuració de control B

En aquesta configuració la variable de control per a controlar la pressió no influencia les altres variables controlades. També s'han dut a terme diversos experiments amb aquesta configuració.

S'han executat experiments en condicions reals per tal de decidir quina és la configuració de control més apropiada, arribant a la conclusió que l'A presenta més avantatges que la B. La configuració A és més ràpida en el control de la pressió, ja que el major consum durant la reacció és d'etilè, així és més favorable controlar la pressió directament amb el controlador de flux de l'etilè. La configuració B té un gran inconvenient: el flux de sortida va a través dels analitzadors. Així quan el flux varia, es produeixen petites fluctuacions en el flux que travessa els analitzadors, i, tenint en

compte que el cabal de nitrogen utilitzat per a diluir és fix, el resultat són fluctuacions en les concentracions mesurades d'etilè i 1-hexè.

La configuració del hardware del reactor és, ara per ara, una limitació per a la configuració B; així doncs la configuració utilitzada és la A.

L'ordinador allotja el control PI (proporcional integral) i manté la pressió constant en el setpoint ajustant el cabal del controlador de flux d'etilè d'entrada al reactor. La unitat de control és capaç de mantenir la pressió en un marge de 0.05 bar del setpoint.

3.2.2 Control de la temperatura

Una unitat de control vigila la temperatura del reactor. Aquest sistema consisteix en dos banys calents, diversos sensors tèrmics, una unitat de control PID (proporcional integral derivatiu) Eurotherm 900 EPC i una vàlvula automàtica mescladora. La temperatura dins del reactor és mesurada i enviada a la unitat PID. Aquesta unitat envia una senyal a la vàlvula, on es barreja aigua calenta d'un dels banys amb aigua freda de la xarxa, fins a obtenir la temperatura desitjada. La unitat de temperatura és capaç de mantenir la temperatura en un marge de 0.1 °C del setpoint. La coberta del reactor s'escalfa separadament, a una temperatura constant, amb l'aigua calenta de l'altre bany.

3.2.3 Control de les concentracions

Les concentracions d'etilè, 1-hexè, nitrogen i hidrogen dins del reactor són controlades per una tecnologia especial de mescla líquid/gas (CEM, controlled evaporation mixer), que permet dosificacions molt acurades de 1-hexè en la mescla de la fase gas. Les concentracions d'etilè i de 1-hexè es mesuren contínuament mitjançant dos analitzadors d'infrarojos (IR) i la concentració d'hidrogen es mesura contínuament mitjançant un detector tèrmic de conductivitats (TCD).

L'ordinador allotja el sistema de control PID de les concentracions. Els senyals dels analitzadors IR i del TCD són rebuts per un HP3852 Data Acquisitor and Control Unit (DACU) i les dades són enviades a l'ordinador i processades (gravades i mostrades en la pantalla) per aquest. Les dades que provenen de la DACU són els paràmetres d'entrada. Aleshores el programa calcula un setpoint per

a cada component per a les vàlvules dels controladors de flux i aquest setpoint és convertit en senyal, enviat a la DACU i finalment als controladors de flux.

Aquesta unitat de control és capaç de mantenir les concentracions constants dintre d'un rang del 10% del setpoint.

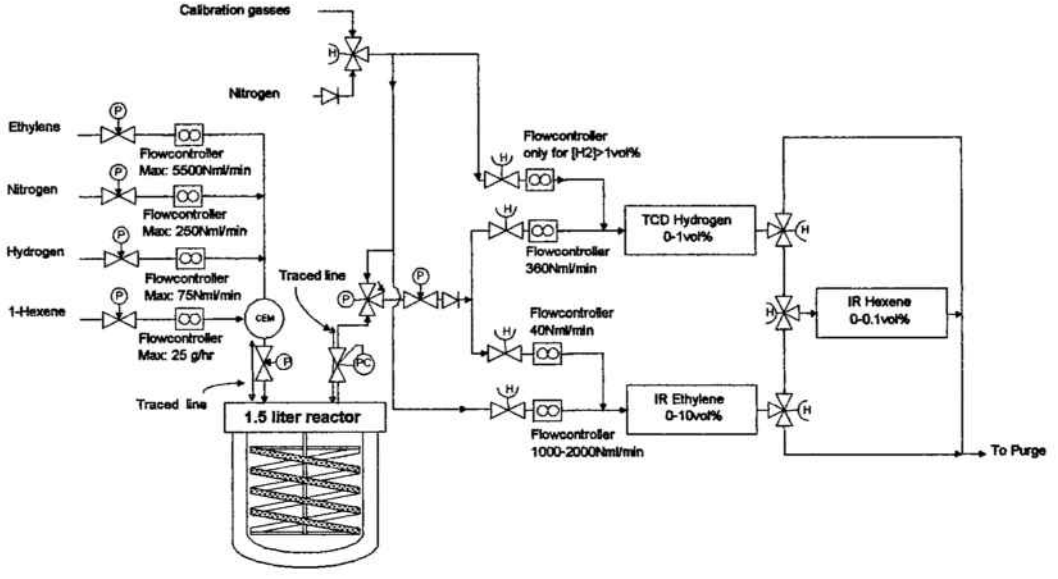


Figura 8. Sistema de control de les concentracions

Per a prevenir la condensació del 1-hexè, la temperatura del CEM es manté constant per calefacció elèctrica (125 ºC) i la canonada des del CEM fins al reactor s'escalfa mitjançant un bany d'oli (100 ºC).

3.3 Procediment experimental

El mateix procediment experimental s'ha seguit per a executar tots els experiments sota les mateixes condicions, per tal d'obtenir una bona descripció cinètica de la reacció de polimerització.

Durant l'arrencada i el transcurs de l'experiment no és permès d'estar present en la sala d'experimentació. D'aquesta manera tot l'experiment és operat des de fora, sent possible gràcies a l'automatització de gairebé tot el procediment experimental. L'operació d'aquest és controlat per un programa HPVEE, que és un llenguatge de programació visual.

El procediment experimental podria ser dividit en tres parts: la preparació del reactor per a l'experiment, l'experiment en si, i la neteja del reactor.

3.3.1 Preparació del reactor

Primer de tot es fa test de fuites. S'omple el reactor amb 20 bar de nitrogen, i durant deu minuts es mesura i es comprova la temperatura i la pressió del reactor per a veure si hi ha fuites.

Tot seguit es renta el reactor. Durant aquest procediment, el reactor s'omple de nitrogen i s'evacua diverses vegades durant 30 minuts aproximadament. A més a més, també es fan fluir els respectius gasos pels controladors de flux per tal de netejar-los.

Es podia escollir com a llit PTFE, tefló (Algoflon ®), polietilè (PE), o bé sal (NaCl). Finalment s'ha escollit tefló per dues raons. La primera, és que utilitzant tefló es pot separar fàcilment el polímer produït del llit per decantació en aigua amb l'ajuda d'un tensioactiu (també en el cas de la sal però aquesta presenta molts problemes d'impureses). La segona raó, és la seva no porositat. Cap dels gasos, i especialment aire, oxigen o aigua, s'adsorbeix en ell, per la qual cosa presenta menys problemes d'impureses.

El llit s'ha assecat en un forn al buit a 80 ºC durant 48 hores, i aleshores s'ha emmagatzemat en una vitrina inertitzada, anomenada Glove Box, on la concentració d'aigua i oxigen es manté per sota d'un ppm. En aquesta vitrina es pesen 75 g de tefló, s'introdueixen en el seu recipient, que és fixat a la instal·lació per un tècnic, i s'injecten al reactor. Després de la injecció el llit s'agitat juntament amb 10 bar d'etilè durant 10 minuts, i tot seguit es fa el buit mantenint la temperatura per sobre de 90 ºC durant almenys 15 minuts més.

Mentrestant el catalitzador i TIBA són pesats en la vitrina inertitzada on són emmagatzemats.

Passats els 15 minuts s'injecta l'scavenger i s'agita el contingut del reactor (llit + scavenger) durant 10 minuts. Finalment s'evacua novament el reactor i tot està apunt per a començar l'experiment.

Tot aquest procediment s'executa automàticament gràcies a l'ordinador, a excepció de la injecció de TIBA que es fa manualment però des de fora de la sala d'experimentació. La temperatura és en tot moment superior a 93 ºC

3.3.2 *Experiment*

Després de la injecció de TIBA, el reactor es refreda fins a la temperatura desitjada (temperatura d'operació de l'experiment).

Com es menciona en la descripció de la instal·lació experimental, el catalitzador es pot injectar per dues vies diferents. La injecció seca s'utilitza preferencialment en els experiments de co-polimerització, ja que la injecció en suspensió condueix a la condensació i/o absorció de 1-hexè en l'hexà líquid injectat, i la reacció en fase gas (gas-sòlid) comença com una polimerització slurry (gas-líquid-sòlid). Tot i que aquesta última presenta velocitats de reacció més elevades degut a la major concentració dels monòmers en la superfície del catalitzador, una polimerització slurry causa problemes en el control de la concentració de 1-hexè en fase gas, com pot ser comprovat en la figura 9. La concentració d'hexè cau bruscament quan s'injecta l'hexà. En els experiments d'homo-polimerització les dues vies poden ser utilitzades, però la injecció en suspensió ha estat escollida.

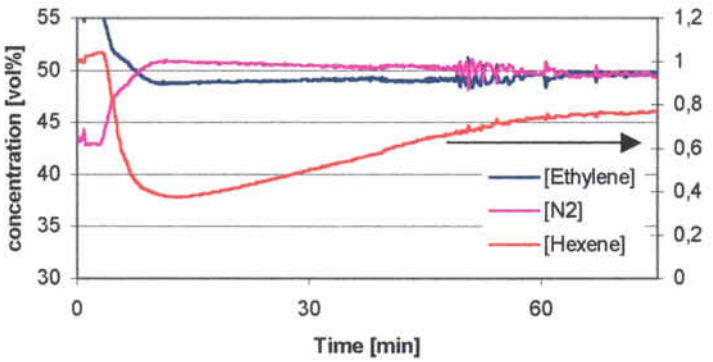


Figura 9. Efecte de la injecció en suspensió en el control de la concentració de 1-hexè en experiments de co-polimerització. L'eix de la dreta correspon a la concentració de 1-hexè

Abans d'injectar el catalitzador, s'instauren les concentracions de cada monòmer al setpoint desitjat.

L'experiment dura 2 hores.

3.3.3 Neteja del reactor

Després de l'experiment, es purga el reactor, s'evacua fins al buit i es neteja diverses vegades omplint-lo amb nitrogen i fent el buit successivament.

Finalment un tècnic obre el reactor i es neteja l'interior. El polímer produït es recull i es pesa tot seguit.

3.3.4 Altres procediments

Altres procediments dels descrits anteriorment se segueixen periòdicament:

- Cada dilluns es calibren els analitzadors
- Quan són buits, els recipients de 1-hexè i hexà es reomplen
- Quan són saturades, les columnes de purificació es regeneren (1 vegada cada 3-4 mesos)

El procés experimental es mostra detallat en l'apèndix II.

4 Mètodes per a analitzar els experiments. Homo-polimerització.

En aquesta secció es donen les equacions necessàries per a analitzar les dades experimentals. La base de tots els càlculs del model és la corba de la velocitat de polimerització enfront el temps (R_p vs. t).

4.1 Determinació de la velocitat de reacció

Abans d'utilitzar el model cinètic per a determinar els paràmetres que caracteritzaran el comportament del catalitzador, és necessari calcular la velocitat de reacció a partir de les dades enregistrades per l'ordinador durant l'experiment realitzat. Bàsicament, l'ordinador enregistra tots els fluxos d'entrada i de sortida del reactor, la temperatura dins del reactor, la temperatura de la jaqueta calefactora (temperatura de l'aigua d'entrada i de sortida), la pressió i les concentracions de cada component dins del reactor.

En els experiments d'homo-polimerització només l'etilè és alimentat al reactor, així el balanç de matèria es redueix només al de l'etilè:

$$F_{in} - F_{out} + \frac{dm_g}{dt} + \frac{dm_s}{dt} - R_p = 0 \qquad (18)$$

amb	$F_{in/out}$	cabal d'etilè alimentat/extret a/del reactor	kg/h
	m_g	massa d'etilè present en la fase gas	kg
	m_s	massa d'etilè adsorbit en el polímer	kg
	R_P	velocitat de polimerització	kg/(gcat h)

La quantitat d'etilè adsorbit en polietilè no es té en compte perquè la seva influència ha provat ser negligible [24,25]. Així, l'equació *(26)* es transforma en:

(19) $$R_p = F_{in} - F_{out} + \frac{dm_g}{dt}$$

on

(20) $$m_g = n_g \cdot M_{w,eth}$$

Per a calcular els mols d'etilè en la fase gas, n_g, s'ha utilitzat l'equació virial truncada al segon coeficient (mirar apèndix IV).

4.2 Mètode analític

Amb aquest mètode, s'obté una primera aproximació dels valors de les constants d'activació i de desactivació.

4.2.1 Constant de desactivació

Com que la constant d'activació és major que la constant de desactivació, es pot assumir que per temps grans:

(21) $$e^{-k_i \cdot t} << e^{-k_d \cdot t}$$

I d'aquesta manera es pot assumir que la velocitat de reacció (equació *(6)*) per temps grans és:

(22) $$R_p = k'_p C_m \frac{k_i}{k_i - k_d}\left(e^{-k_d \cdot t}\right)$$

Si prenem logaritmes neperians a l'equació *(22)* i representem el logaritme neperià de la velocitat de reacció enfront del logaritme neperià del temps, obtindrem una línia recta amb pendent $-k_d$:

(23) $$Ln(R_p) = Ln\left(k'_p C_m \frac{k_i}{k_i - k_d}\right) - k_d \cdot t$$

4.2.2 Constant d'activació

Per a valors petits del temps, i com que k_i és major que k_d, l'equació *(6)* es pot rescriure com segueix:

(24) $$R_p = k'_p C_m \frac{k_i}{k_i - k_d}\left(1 - e^{-k_i \cdot t}\right)$$

Com que el valor de la constant d'activació és petit, i només vàlid per valors de t petits, podem obtenir la següent expressió:

(25) $$R_p = k'_p C_m \frac{k_i}{k_i - k_d}\left(e^{+k_i \cdot t}\right)$$

Si prenem logaritmes neperians a l'equació *(25)* i representem el logaritme neperià de la velocitat de reacció enfront del logaritme neperià del temps, obtindrem una línia recta amb pendent k_i.

(26) $$Ln(R_p) = Ln\left(k'_p C_m \frac{k_i}{k_i - k_d}\right) + k_i \cdot t$$

4.3 Mètode numèric

El mètode utilitzat és una minimització numèrica d'una funció objectiu (GF). Aquesta funció és la suma d'un error ponderat (Weighed_Error) i d'un error en la producció, i es defineix de la següent manera:

$$GF(k_p', k_i, k_d, t_{start}, t_{end}) = 3\frac{\sum_{t=t_{start}}^{t=t_{end}} Weighed_Error}{\sum_{t=t_{tart}}^{t=t_{end}} weight_factor} + \sum_{t=t_{start}}^{t=t_{end}} \left| Y_{\text{model}} - Y_{meas} \right| \quad (27)$$

$$Weighed_Error = \left| R_{p,meas} - R_{p,\text{model}} \right| \cdot weight_factor \quad (28)$$

El factor de ponderació, weight_factor, té normalment un valor de 1, però pot ser augmentat si és necessari. D'aquesta manera es pot donar més pes a les parts estables de la corba experimental enfront de les oscil·lants. La GF és funció de k_p', k_i, k_d, i del temps inicial i final de la reacció (aquests dos últims valors coneguts). Els valors inicials de les constants d'activació i de desactivació són els resultats del mètode analític.

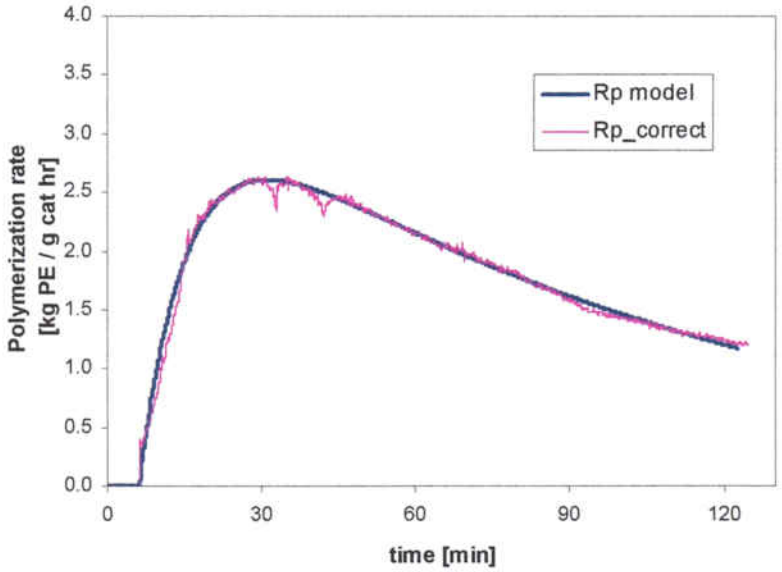


Figura 10. Exemple de la modelització de la corba de la velocitat de reacció enfront el temps, en el qual R_p_correct correspon a la representació de l'equació *(6)* per a l'experiment GEH010822

Aquest mètode condueix a un bon ajust de les dades experimentals com es mostra a la figura 10 per a l'experiment GEH010822.

4.4 *Energia d'activació de la constant de propagació*

L'energia de propagació es pot obtenir d'una versió modificada de l'equació *(2)*, tenint en compte la constant de Henry.

(29) $$k'_p = k'_{p,0} e^{-\frac{E_{p,act}}{RT}}$$

Representant el logaritme neperià de k'_p enfront -1/T, la pendent és el paràmetre desitjat:

(30) $$\ln(k'_p) = \ln\left(k'_{p,0}\right) - \frac{E_{p,act}}{RT}$$

4.5 *Energia d'activació de la constant de desactivació*

Representant el logaritme neperià de k_d enfront -1/T, de l'equació *(8)*, la pendent és el paràmetre desitjat:

(31) $$\ln(k_d) = \ln\left(k_{d,0}\right) - \frac{E_{d,act}}{RT}$$

4.6 *Energia d'activació de la constant d'activació*

Representant el logaritme neperià de k_i enfront -1/T, de l'equació *(9)*, la pendent és el paràmetre desitjat:

(32) $$\ln(k_i) = \ln\left(k_{i,0}\right) - \frac{E_{i,act}}{RT}$$

5 Mètodes per a analitzar els experiments. Co-polimerització

En aquesta secció es mostren totes les equacions per a analitzar les dades experimentals en co-polimerització . La base de tots els càlculs del model és la corba de la velocitat de polimerització enfront del temps.

5.1 Concentració dels monòmers

La concentració de monòmer en els centres actius és aquella del gas adsorbit en la part amorfa de la creixent cadena de polímer.

Pot ser expressada com segueix:

(33) $$C^*_{m,i} = k_{H,i} \cdot P_{m,i}$$

amb	$C_{m,i}^*$	concentració del monòmer i en els centres actius	mol/L
	$k_{H,i}$	constant de Henry pel monòmer i (mirar apèndix V)	mol/L bar
	$P_{m,i}$	pressió parcial del monòmer i	bar

La pressió parcial es pot escriure:

(34) $$P_{m,i} = \frac{C_{m,i} \cdot R \cdot T}{M_i}$$

amb	M_i	pes molecular del monòmer i	g/mol
	$C_{m,i}$	concentració global en la fase gas del monòmer i	kg/m^3

Tal i com s'explica en l'apèndix V no sempre es pot utilitzar la llei de Henry per a descriure el comportament dels monòmers adsorbits en el polímer. Hi ha una pressió, a partir de la qual es pot observar una desviació de la llei de Henry superior

al 5%. Aquesta és major de 20 bar (pressió d'operació global pels experiments de co-polimerització) per a l'etilè.

En canvi, per l'1-hexè aquesta pressió és inferior. D'aquesta manera hi ha un límit superior per a la concentració d'1-hexè si es vol continuar emprant la llei de Henry, és a dir, si es vol considerar una adsorció lineal. Aquest límit superior es mostra en la taula 2:

T [°C]	$\%_{hexene,10\ bar}$	$\%_{hexene,20\ bar}$
50	1.2	0.6
60	1.7	0.85
65	2.1	1.05
70	2.4	1.2
75	2.9	1.45
80	3.4	1.7

Taula 2. Límit superior de la concentració 1-hexè per diferents temperatures a les pressions de 10 i 20 bar, a partir de la qual s'observen desviacions superiors al 5% de la llei de Henry

Els experiments de co-polimerització s'han executat a 70 °C, així el límit superior de la concentració d'hexè és 1.2%.

La llei de Henry descriu l'adsorció de substàncies pures en la part amorfa del polímer, però s'utilitza per a descriure l'adsorció d'una fase binària de gas (etilè/hexè). S'assumeix que ambdós components es comporten com si fossin purs, sense cap interacció entre ells, aproximació vàlida per concentració baixes.

Ara bé, aquesta assumpció no és sempre aplicable. S'ha provat que existeix un comportament sinèrgic quan dos components, especialment dos hidrocarburs, s'adsorbeixen en un polímer. La quantitat adsorbida de cada component en el polímer és més gran quan ambdós hidrocarburs són presents en la fase gas que quan són purs (mirar secció 6.5.4).

5.2 *Determinació de la velociatat de reacció*

El balanços de matèria per a l'etilè i el 1-hexè s'expressen de la següent manera:

(35) $$F_{in,A} - F_{out,A} + \frac{dm_{g,A}}{dt} + \frac{dm_{s,A}}{dt} - R_A = 0$$

(36) $$F_{in,B} - F_{out,B} + \frac{dm_{g,B}}{dt} + \frac{dm_{s,B}}{dt} - R_B = 0$$

amb	$F_{in,A/B}$	cabal d'etilè/1-hexè alimentat al reactor	kg/h
	$F_{out,A/B}$	cabal d'etilè/1-hexè extret del reactor	kg/h
	$m_{g,A/B}$	massa d'etilè/1-hexè present en el gas	kg
	$m_{s,A/B}$	massa d'etilè/1-hexè adsorbida en el polímer	kg
	R_A	velocitat de reacció de l'etilè	kg/(gcat h)
	R_B	velocitat de reacció del 1-hexè	kg/(gcat h)

Per a poder interrelacionar els resultats experimentals amb el model, s'ha de definir un paràmetre nou: la raó built-in.

La raó built-in ens indica la quantitat de component B, aquí 1-hexè, què s'ha incorporat en l'estructura polimèrica, i es pot escriure:

(37) $$\chi_B = \frac{F_{in,B} - F_{out,B}}{(F_{in,A} - F_{out,A}) + (F_{in,B} - F_{out,B})}$$

La quantitat de 1-hexè en el polímer és una mesura de la qualitat del LLDPE.

Una altra relació entre els resultats experimentals i el model es troba en la velocitat de reacció global. Lògicament, la velocitat de reacció global es defineix com la suma de les velocitats de reacció de l'etilè i del 1-hexè.

(38) $$R_{tot} = R_A + R_B$$

Assumint que [28]:

(39) $$Q_t^* << P_t^*$$

l'equació *(10)* i *(11)* poden ser rescrites com segueix:

(40) $$R_A = R_A^{'} \cdot P_t^*$$

(41) $$R_B = R_B^{'} \cdot P_t^*$$

Així,

(42) $$R_{tot} = (R_A^{'} + R_B^{'}) \cdot P_t^* = \left(-k_{paa}[A] - k_{pab}[B]\right) \cdot P_t^*$$

El nombre de centres actius respecte al temps es pot escriure:

(43) $$\frac{dC^*}{dt} = k_i C - k_d (C^*)^n$$

L'ordre de la reacció de desactivació s'assumeix n=1. L'activació dels centres actius es pot escriure com:

(44) $$\frac{dC}{dt} = -(k_i) \cdot C$$

Amb totes aquestes equacions, la velocitat de reacció global es pot expressar com segueix:

(45) $$R_{tot} = (R_A^{'} + R_B^{'}) \frac{k_i}{k_d - k_i} \left(e^{-k_i \cdot t} - e^{-k_d \cdot t} \right)$$

6. *Resultats i discussions*

El primer experiment va ser executat el 21 de febrer de 2001, i des de llavors més de cent se n'han dut a terme. Els primers han estat utilitzats per a desenvolupar un sistema d'operació (control) així com també per a determinar les condicions d'operació, com la quantitat de catalitzador, co-catalitzador o la velocitat d'agitació. Uns 40 experiments han estat necessaris per a aquest propòsit. Els següents experiments s'han utilitzat per a caracteritzar el catalitzador en els modes d'homo i co-polimerització.

6.1 Control i condicions d'operació

L'inici d'aquest projecte va consistir en desenvolupar el sistema de control de la pressió i les concentracions de la instal·lació.

Els primers experiments s'han utilitzat per a escollir la millor configuració de control de la pressió. Aquest apartat s'explica en la secció 3.2.1. Finalment, la configuració A, on la pressió és controlada pel controlador de flux de l'etilè, és l'escollida.

Per a controlar la pressió, s'ha utilitzat un sistema de control PI (proporcional integral).

S'ha desenvolupat un control PID (proporcional integral derivatiu) per a la concentració de 1-hexè, i un control PI per al nitrogen i hidrogen. La concentració d'etilè no es controla directament, però quan tres dels quatre components són regulats, el quart queda òbviament fixat.

Alguns experiments més s'han necessitat per a trobar els valors apropiats dels paràmetres de control de la pressió i concentració: el guany proporcional, k_c, la constant de temps integral, τ_I, i la constant de temps derivatiu, τ_D. El procediment anomenat *The Ziegler-Nichols Tuning Technique* s'ha utilitzat per a aquest propòsit (mirar apèndix III).

Les següents figures mostren exemples d'experiments amb un bon control de la pressió i de les concentracions dels diferents components i d'altres amb control inadequat.

En la figura 11, es mostra l'experiment de co-polimerització GEH010607. S'hi pot veure clarament els efectes de la injecció del catalitzador (el catalitzador s'ha

introduït via injecció seca, mirar secció 3.1.3). Després d'injectar el catalitzador dins del reactor amb nitrogen (notar el pic en la representació gràfica de la pressió), la concentració dels monòmers oscil·la durant 15 minuts fins que torna al setpoint.

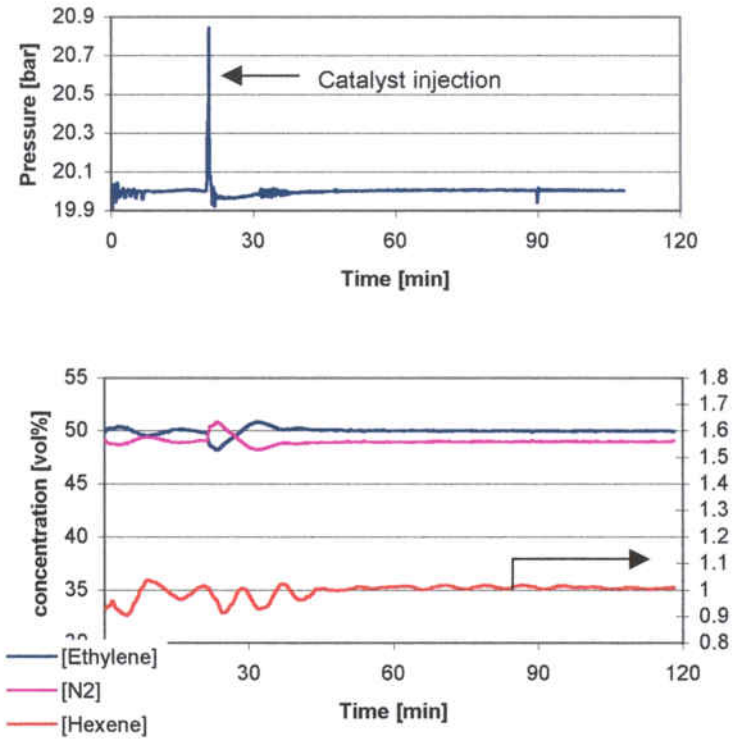
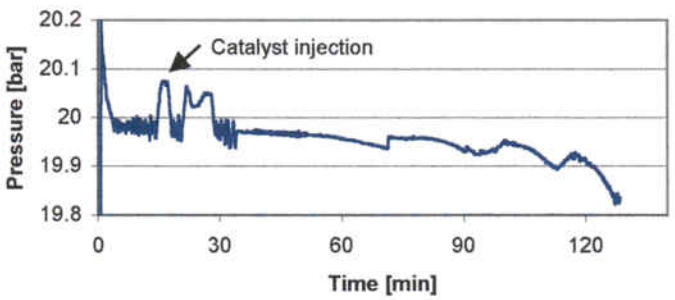


Figura 11. Experiment GEH010607. Exemple de bon control, amb les típiques oscil·lacions després de la injecció del catalitzador (t=25 min). En la segona gràfica les concentracions d'etilè i nitrogen es poden llegir a l'eix de coordenades de l'esquerra, mentre que l'eix dret és pel 1-hexè

Per altra banda, en la figura 12 es presenta un exemple de mal control. Després de la injecció del catalitzador, s'observa una considerable caiguda de la concentració de 1-hexè i de la pressió.



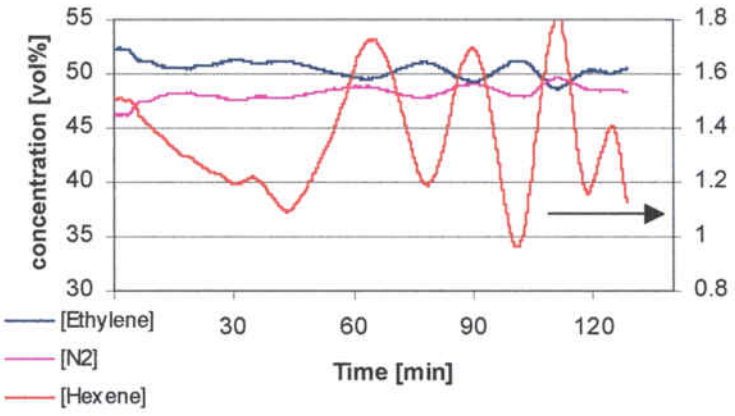


Figura 12. Experiment GEH010330. Exemple de mal control, amb una caiguda de la pressió i de la concentració de 1-hexè quan el catalitzador és injectat (t=5min) i oscil·lacions després

La caiguda de la concentració de 1-hexè és deguda a la injecció de nitrogen i a la consumició del monòmer durant la reacció, què el respectiu sistema de control no és capaç de contrarestar.

La configuració del programa HPVEE permet canviar els valors dels paràmetres de control (k_c, τ_I, τ_D), així com esborrar la història de l'acció integral, durant l'experiment. D'aquesta manera es poden corregir petits defectes en el control mentre s'executa l'experiment.

Els primers experiments realitzats han servit també per a ajustar les condicions d'operació. Grans quantitats de catalitzador signifiquen elevada activitat, però també més dificultat en el control. Un altre impediment que condiciona la quantitat de catalitzador a utilitzar és la capacitat del sistema de refrigeració existent, amb la impossibilitat de refrigerar tot el calor produït durant la reacció si se n'usa molt.

Experiments consecutius han conduït a disminuir la quantitat de catalitzador utilitzat, trobant el valor òptim al voltant de 30 mg.

La quantitat de TIBA s'ha fixat al voltant de 150 mg i la velocitat d'agitació a 600 rpm.

6.2 *Homo-polimerització. Sèrie de temperatures*

Per tal de caracteritzar el catalitzador, s'han dut a terme alguns experiments d'homo-polimerització a diferents temperatures. L'objectiu d'aquests experiments és determinar paràmetres importants que expliquen el comportament del catalitzador com la constant de desactivació, k_d, la constant d'activació, k_i, la constant de propagació, k_p', la velocitat de reacció màxima, $R_{p,max}$, la producció, i les energies d'activació de les constants de desactivació, activació i propagació.

Els resultats d'aquests experiments es mostren en les taules 3 i 4. Tots els experiments s'han executat a una pressió de 10 bars d'etilè, utilitzant al voltant de 30 mg de catalitzador i 150 mg de TIBA, i durant tots ells dues hores. La temperatura varia de 50 a 80 ºC.

Experiment	Temperatura [°C]	C_m [kg/m^3]	k_d [min^{-1}]	k_i [min^{-1}]	k_p' [kg PE·m^3 / (g cat h KgE)]	$R_{p,max}$ [kgPE/ gcat h]
GEH010913	50	10.9	0.01	0.18	0.22	2.32
GEH010822	60	10.6	0.01	0.11	0.33	2.64
GEH010907	60	10.6	0.01	0.13	0.33	3
GEH010906	65	10.4	0.012	0.18	0.36	3.21
GEH010813	70	10.2	0.013	0.22	0.27	2.41
GEH010828	70	10.2	0.015	0.26	0.40	3.57
GEH010905	75	10.0	0.011	0.1	0.27	2.16
GEH010820	80	9.9	0.021	0.32	0.37	3.2
GEH010904	80	9.9	0.014	0.18	0.30	2.47

Taula 3. Resultats de la sèrie de temperatures I

Experiment	Temperatura [°C]	Producció [kg PE/ g cat]	Producció 60 [kg PE/ g cat]	% 60
GEH010913	50	3.41	1.46	57
GEH010822	60	4.81	1.97	54
GEH010907	60	4.98	2.21	59
GEH010906	65	4.92	2.3	62
GEH010813	70	3.48	1.7	62
GEH010828	70	4.82	2.53	68
GEH010905	75	3.76	1.59	58
GEH010820	80	3.54	1.9	72
GEH010904	80	3.63	1.77	65

Taula 4. Resultats de les sèrie de temperatures II

6.2.1 Constant de desactivació

La figura 13 mostra la tendència de la gràfica de la constant de desactivació enfront la temperatura.

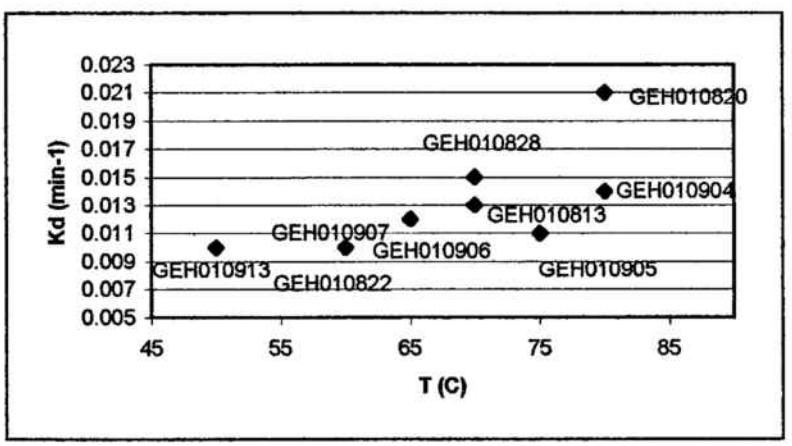


Figura 13. k_d Sèrie de temperatures

La constant de desactivació augmenta a mesura que augmenta la temperatura. Aquest fet era esperat, ja que a elevades temperatures poden ocórrer processos de descomposició de les partícules de catalitzador. Aquesta explicació pren importància si es pensa que les partícules de catalitzador estan, tot i la bona agitació del reactor, probablement a una temperatura superior que la fase gasosa (el sensor de temperatura es troba a la part superior del reactor), especialment les partícules més grosses, en les quals el calor produït pot ser major que el calor transferit.

Per altra banda, l'increment de la constant de desactivació amb la temperatura no és molt gran.

Finalment és possible comparar els valors de k_d obtinguts pel mètode numèric amb els obtinguts pel mètode analític:

Experiment	K_d numèric [min^{-1}]	K_d analític [min^{-1}]
GEH010913	0.0102	0.0069
GEH010822	0.0098	0.0096
GEH010907	0.0104	0.0089
GEH010906	0.0118	0.0101
GEH010813	0.0128	0.0122
GEH010828	0.0147	0.0113
GEH010905	0.0106	0.0096
GEH010820	0.0211	0.0157
GEH010904	0.0142	0.0124

Taula 5. Comparació dels valors de k_d obtinguts pel mètode numèric i analític

El percentatge de la desviació mitjana del mètode analític en relació amb el numèric és un 15%.

6.2.2 Constant d'activació

La següent gràfica mostra la tendència de la constant d'activació enfront de la temperatura:

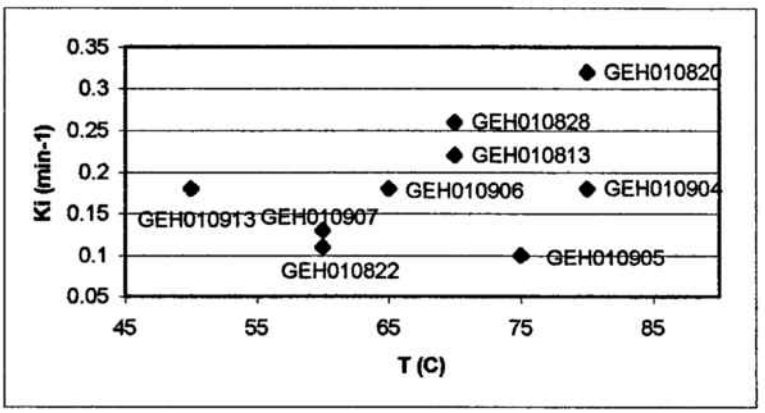


Figura 14. k_i Sèrie de temperatures

La constant d'activació augmenta, a mesura que augmenta la temperatura. Aquest comportament també era esperat, si s'assumeix que l'activació és un efecte químic que pot ser descrit per l'equació d'Arrhenius (equació *(9)*).

És possible comparar els valors de k_i obtinguts pel mètode numèric amb els obtinguts mitjançant el mètode analític:

Experiment	K_i numèric [min^{-1}]	K_i analític [min^{-1}]
GEH010913	0.1472	0.1539
GEH010822	0.1052	0.1896
GEH010907	0.1332	0.2139
GEH010906	0.1807	0.2546
GEH010813	0.2197	0.1498
GEH010828	0.2633	0.2552
GEH010905	0.1019	0.1065

GEH010820	0.3221	0.5997
GEH010904	0.179	0.1412

Taula 6. Comparació dels valors de k_i obtinguts pel mètode numèric i analític

El percentatge de la desviació mitjana del mètode analític en relació amb el numèric és un 25%.

6.2.3 Constant de propagació

Els valors de la constant de propagació (k_p') mostrats en la taula 3 inclouen la constant de Henry (mirar apèndix V). Els valors reals per k_pC_0 són els següents:

Experiment	T [°C]	k_pC_0 [kg PE· m^3 / (g cat h KgE)]
GEH010913	50	2.922E-03
GEH010822	60	4.760E-03
GEH010907	60	4.760E-03
GEH010906	65	5.392E-03
GEH010813	70	4.191E-03
GEH010828	70	6.365E-03
GEH010905	75	4.335E-03
GEH010820	80	6.132E-03
GEH010904	80	4.972E-03

Taula 7. Valors de k_pC_0

La figura 15 mostra la tendència de la constant de propagació enfront la temperatura.

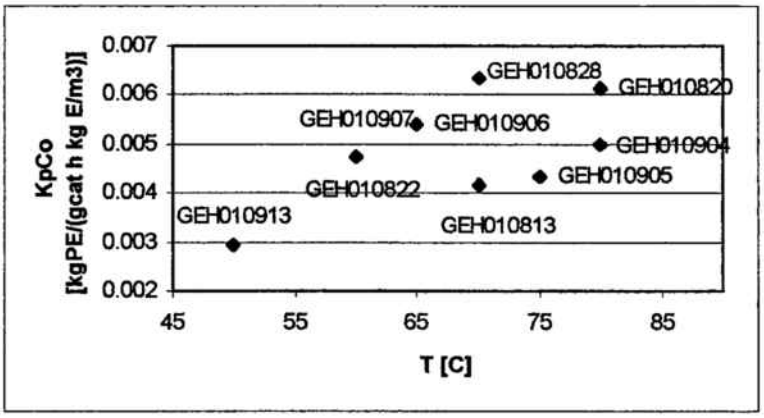


Figura 15. k_pC_0 Sèrie de temperatures

Sembla haver-hi un màxim de K_pC_0 a aproximadament 70 °C. Això no era esperat, ja que la constant de propagació hauria d'augmentar amb la temperatura.

6.2.4 Velocitat de reacció màxima

La figura 16 mostra la tendència de la velocitat de reacció màxima enfront la temperatura.

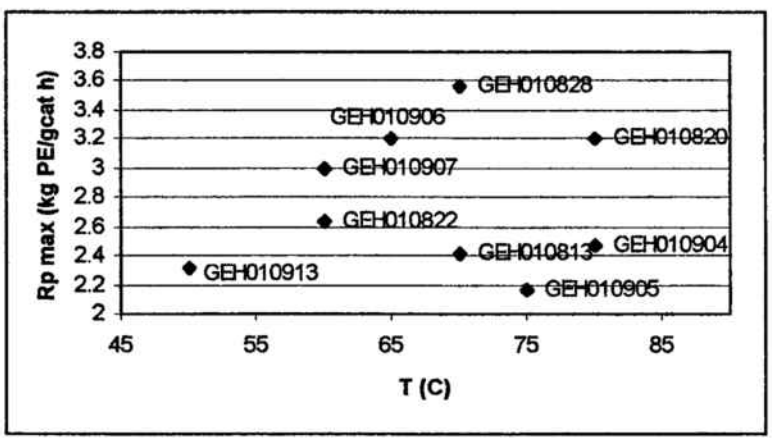


Figura 16. $R_{p,max}$ Sèrie de temperatures

Hi ha un màxim de $R_{p,max}$ al voltant de 70 °C. S'esperava que la velocitat de reacció màxima augmentés incrementant la temperatura, ja que la constant d'activació ho fa, i aquests dos paràmetres van molt lligats.

6.2.5 Energia d'activació de la constant de desactivació

Com ja s'ha explicat en la secció 4.4, l'energia d'activació per la constant de desactivació és la pendent de la gràfica del ln (k_d) enfront 1000/RT, representada en la figura 17.

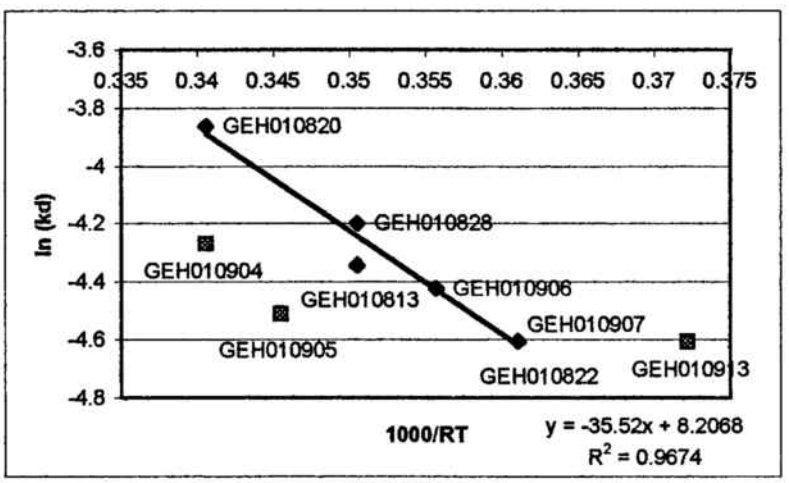


Figura 17. $E_{a,d}$ Sèrie de temperatures. L'ajust per mínims quadrats és pels punts ròmbics

Com es pot observar en la figura 17, no tots els punts segueixen la tendència lineal esperada. Els experiments GEH010904 (80 °C), GEH010905 (75 °C), i GEH010913 (50 °C), representats per punts quadrats en la gràfica, es desvien de la tendència que els altres sis punts semblen seguir.

Prenent aquests últims sis punts, i ajustant-los a una recta per mínims quadrats, es poden obtenir els valors de l'energia d'activació i del factor pre-exponencial, $k_{d,0}$:

$k_{d,0}$ [min^{-1}]	$3.7 \cdot 10^3$
$E_{a,d}$ [kJ/mol]	35.5

Taula 8. Estimació dels valors del factor pre-exponencial i de l'energia d'activació de la constant de desactivació

6.2.6 Energia d'activació de la constant d'activació

La figura 18 mostra la gràfica de ln (k_i) enfront 1000/RT. La pendent d'aquesta correspon a l'energia d'activació de la constant d'activació.

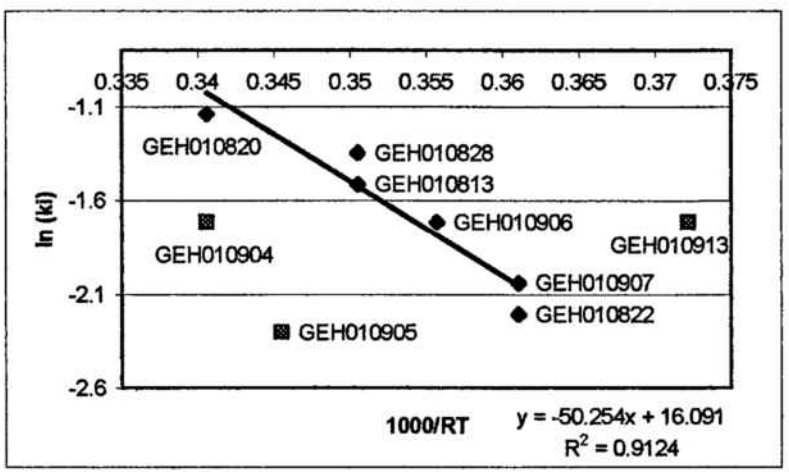


Figura 18. $E_{a,i}$ Sèrie de temperatures. L'ajust per mínims quadrats és pels punts ròmbics

Un altre cop els experiments GEH010904 (80 °C), GEH010905 (75 °C), i GEH010913 (50 °C), representats per punts quadrats en la figura, sembla que es desvien de la tendència lineal dels altres punts.

Utilitzant aquests sis punts per ajustar-los per mínims quadrats a una recta, s'obté els valors de l'energia d'activació i del factor pre-exponencial, $k_{i,0}$.

$k_{i,0}$ [min^{-1}]	$9.7 \cdot 10^6$
$E_{a,i}$ [kJ/mol]	50.3

Taula 9. Estimació dels valors del factor pre-exponencial i de l'energia d'activació de la constant d'activació

6.2.7 *Energia d'activació de la constant de propagació*

El mateix procediment seguit en les seccions 6.2.6 i 6.2.7 s'utilitza per a estimar l'energia d'activació de la constant de propagació. En la figura 19 es mostra la representació gràfica de $\ln(k_p C_0)$ enfront 1000/RT.

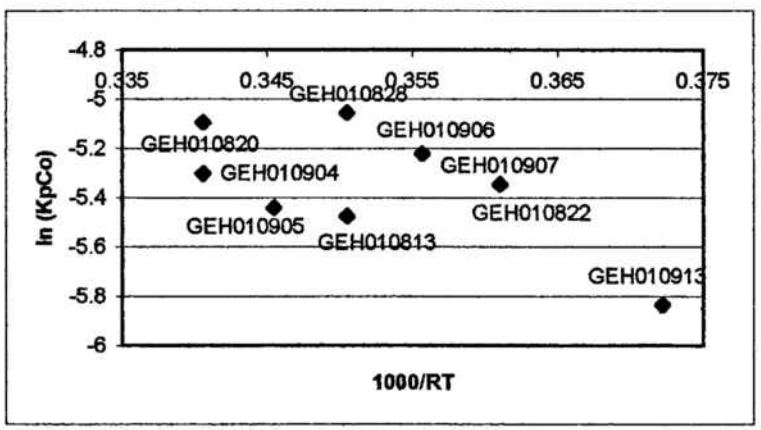


Figura 19. $E_{a,p}$ Sèrie de temperatures

En aquest cas, però, no es pot observar cap tendència clara dels sis punts que s'han utilitzat en les seccions anteriors.

6.2.8 *Producció*

La producció es calcula a partir de la quantitat de polímer obtingut i pesat després de netejar el reactor, restant-li el pes del llit introduït al principi.

Ara bé, aquest valor no és exactament la quantitat de polímer produït durant l'experiment, ja que una petita part es perd durant la neteja degut a la naturalesa del producte (estàtic i enganxós).

La figura 20 mostra la tendència de la gràfica de la producció enfront la temperatura.

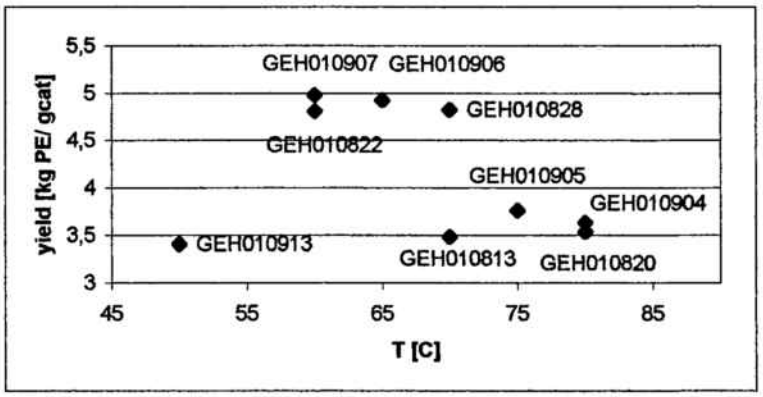


Figura 20. Producció Sèrie de temperatures

Sembla haver-hi un màxim de la producció al voltant de 65 °C. Es podria pensar que aquest paràmetre hauria d'augmentar a mesura que ho fa la temperatura, ja que això passa amb la constant d'activació i propagació. Però també s'ha de tenir en compte que la constant de desactivació disminueix.

Encara que la polimerització de l'etilè és una reacció exotèrmica, és a dir, s'hauria d'obtenir un màxim de la producció (molt lligada a la conversió) a una certa temperatura, la disminució aquí observada sembla ser més deguda a processos de desactivació i runaway tèrmic a escala de temperatura que a un efecte cinètic.

6.2.9 Producció 60

La producció 60 es defineix com la producció obtinguda després de 60 minuts de reacció. Al contrari del paràmetre de la secció anterior, aquest valor s'estima numèricament a partir del model proposat. La producció 60 es calcula integrant la corba de la velocitat de reacció obtinguda pel model pels primers 60 minuts de reacció.

La figura 21 mostra la representació gràfica d'aquest paràmetre respecte de la temperatura.

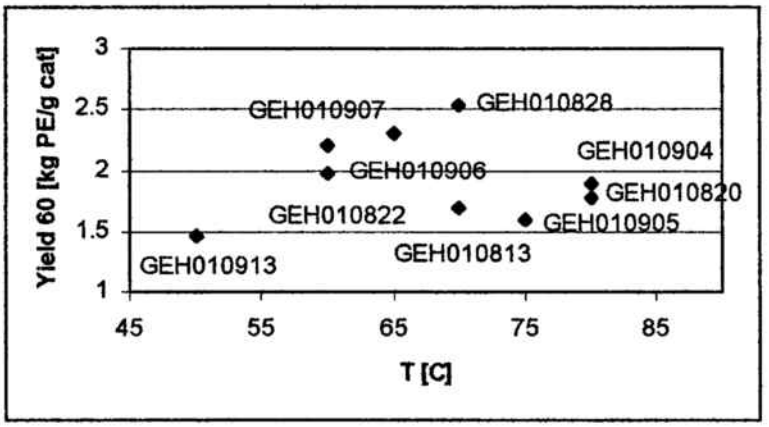


Figura 21. Producció 60 Sèrie de temperatures

Sembla haver-hi un màxim al voltant de 70 °C. En aquesta gràfica els efectes de la desactivació haurien de ser menys importants que en el cas de la producció, perquè el catalitzador no ha tingut tant de temps per a desactivar-se (60 minuts enfront els 120 minuts que dura tot l'experiment). I això sembla ser el que succeeix, el màxim es troba uns 5 °C desplaçat en comparació amb la gràfica de la producció.

6.2.10 % 60

% 60 es defineix com el percentatge de la producció total que s'obté durant els primers 60 minuts de reacció. Es pot expressar de la següent manera:

(46)
$$\%60 = \frac{producció60}{producció} \cdot 100$$

La figura 22 mostra la tendència de la gràfica de %60 enfront la temperatura.

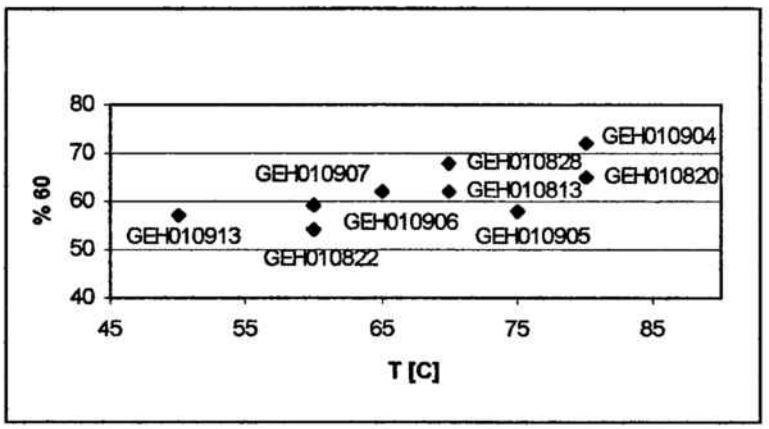


Figura 22. %60 Sèrie de temperatures

El paràmetre %60 pot donar una idea de la importància de la desactivació en l'experiment. Alts percentatges signifiquen elevada desactivació, però no necessàriament una gran activació seguida d'elevada desactivació, encara que aquest és el cas.

Com era esperat, %60 augmenta quan la temperatura s'incrementa, obtenint valors força grans pels experiments realitzats a 80 ºC.

6.3 Homo-polimerització. Sèrie de pressions

El model desenvolupat fins ara assumeix reacció de primer ordre per a l'etilè. Els experiments de la sèrie de pressions ho haurien de provar. Desafortunadament, només s'ha pogut executar un experiment a 20 bar (juntament amb els de 10 bar).

Els experiments s'han executat a 70 ºC, amb 30 mg de catalitzador i 150 mg de TIBA. Ambdós experiments han durat dues hores.

En la taula 10 es presenten els resultats obtinguts dels experiments GEH010828 (10 bar) i GEH010720 (20 bar).

Experiment	Pressió [bar]	Cm [kg/m^3]	Producció [kg PE/g cat]
GEH010828	10	10.2	4.82
GEH010720	20	21.3	9.56

Taula 10. Resultats de la sèrie de pressions I

Tornant a l'equació *(6)*,

$$R_p = k'_p C_m \frac{k_i}{k_i - k_d}\left(e^{-k_d \cdot t} - e^{-k_i \cdot t}\right) \qquad (6)$$

Es pot veure que la velocitat de reacció és una funció de la temperatura, la pressió i el temps de reacció. k'_p, k_i i k_d no varien pels dos experiments (al ser funcions únicament de la temperatura i ser aquesta constant). C_m és funció de la temperatura i de la pressió, per tant variarà d'un experiment a l'altre. A més a més, s'ha de tenir en compte que a l'haver-ho calculat a partir de l'equació virial de segon ordre (apèndix IV) no és una funció lineal.

Així, si la reacció és de primer ordre es complirà:

$$\frac{R_{p,P_1}}{R_{p,P_2}} = \frac{C_{m,P_1}}{C_{m,P_2}} \qquad (47)$$

Finalment, i com que el temps de reacció és el mateix pels dos experiments es pot rescriure l'equació *(47)* com segueix:

$$\frac{Producció_{P_1}}{Producció_{P_2}} = \frac{C_{m,P_1}}{C_{m,P_2}} \qquad (48)$$

Fent els càlculs pertinents arribem al següent resultat:

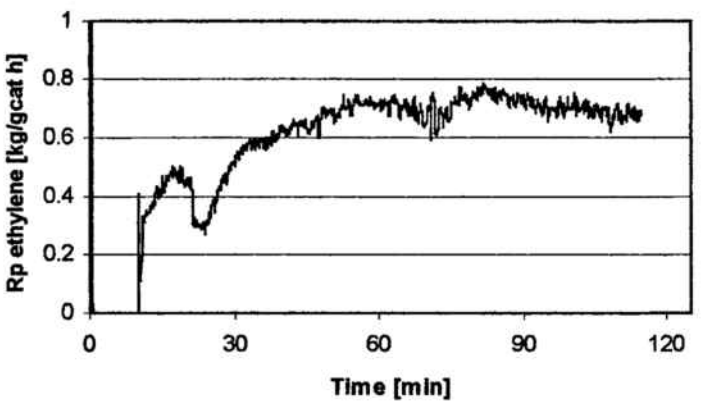
$Producció_{P1}$/ $Producció_{P2}$	C_{m1}/C_{m2}
2.0	2.1

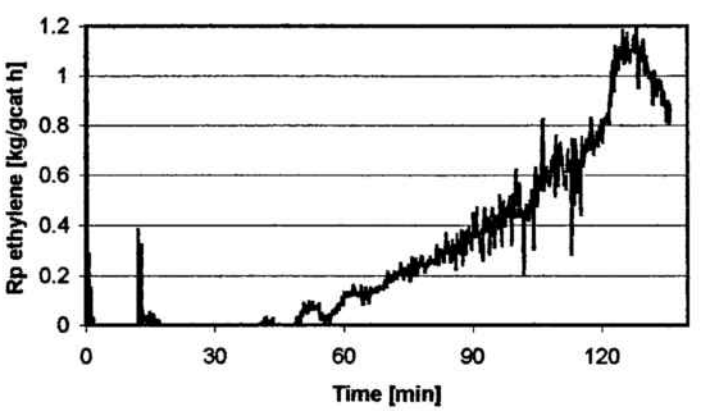
Taula 11. Resultats de la sèrie de pressions II

Sembla ser que l'ordre de la reacció és molt proper a la unitat. Ara bé, s'haurien de fer més experiments a diferents pressions per a comprovar-ho.

6.4 Co-polimerització

Han aparegut molt problemes quan s'han començat a executar els primers experiments de co-polimerització. S'han obtingut resultats estranys en les corbes de la velocitat de reacció, així com activitats molt baixes:





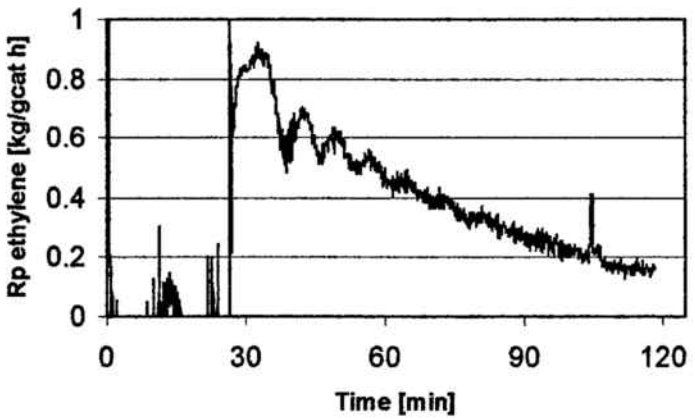


Figura 23. Tres exemples d'experiments de co-polimerització fallits, amb activitats baixes i formes de les corbes de la velocitat de reacció no esperades. Tots els experiments s'han dut a terme a 70 °C, 20 bar, 50% etilè, 49% nitrogen i 1% 1-hexè

S'ha executat un procediment pas-a-pas (step-by-step) per a determinar les causes d'aquests resultats en els experiments de co-polimerització. Sembla obvi un problema amb impureses (la baixa activitat i les "estranyes" formes de les gràfiques ho fan pensar). El mencionat procediment ha servit per a localitzar la font d'aquestes impureses.

Les impureses podrien ser causa de:

- reactor brut
- llit contaminat
- recipient del llit brut
- recipient del catalitzador brut
- catalitzador desactivat
- etilè no suficientment pur
- nitrogen no suficientment pur
- 1-hexè no suficientment pur

Es creu que el reactor no pot estar brut durant els experiments perquè el procediment de preparació del reactor (secció 3.3.1) el neteja durant 30 minuts a més de 90 °C, i posteriorment s'injecta TIBA.

Els recipients del llit i del catalitzador s'han netejat amb hexà, després col·locat en un bany d'ultrasons i finalment en un forn durant tota una nit.

S'ha canviat el llit per un de nou i "net" procedent del magatzem.

S'ha canviat l'antic catalitzador per un de "fresc". De totes maneres no es creu que el catalitzador sigui el problema ja que s'han realitzat experiments amb ell en un microreactor obtenint activitat elevada.

Després d'això s'ha executat un nou experiment obtenint els mateixos resultats fallits. Les impureses s'han d'haver introduït al reactor a través dels controladors de flux, única entrada del reactor durant l'experiment.

El següent pas ha estat executar un experiment d'homo-polimerització. I per a assegurar-se que l'etilè és suficientment pur, el reactor s'ha evacuat i omplert de nou amb etilè diversos cops. Aquest experiment es mostra en la figura 24, i, tot i que l'activitat no és molt gran, si l'etilè fos el causant del problema, el catalitzador s'hauria d'haver inactivat després de dos o tres evacuacions, o com a mínim més ràpidament del que ho ha fet. Així doncs, l'etilè no sembla ser el problema.

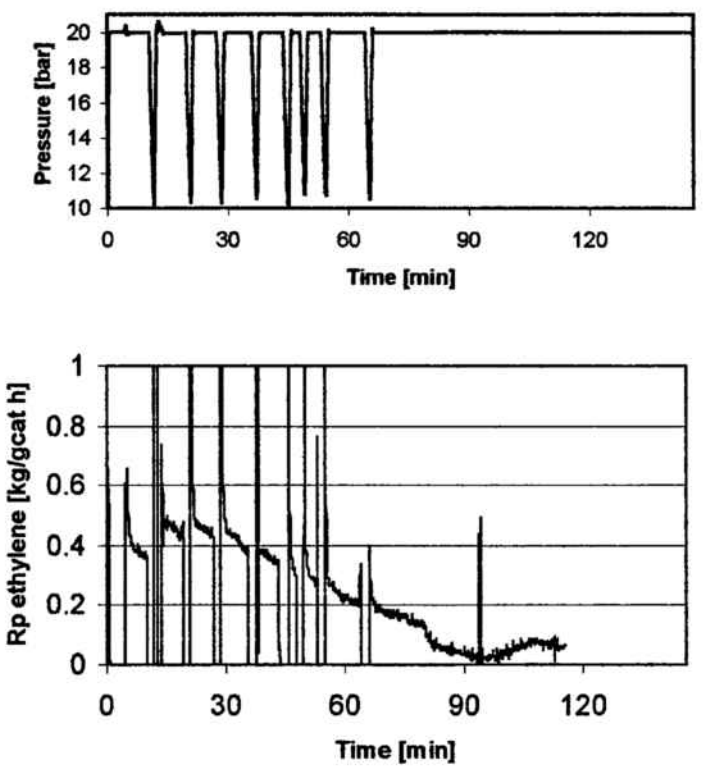


Figura 24. Experiment GEH010702. Reactor vuit vegades evacuat i omplert d'etilè

Per a comprovar el 1-hexè, s'ha executat un experiment d'homo-polimerització, i en t= 60 min s'ha obert el controlador de flux del 1-hexè alimentant un cabal continu. La figura 25 mostra aquest experiment. La caiguda de la velocitat de reacció i de la diferència de temperatura demostra que en el moment d'obrir el controlador de flux, han entrat impureses al reactor, és a dir, el flux de 1-hexè està contaminat. L'increment de la velocitat de reacció (de l'activitat) i de la diferència de temperatura després d'un cert temps mostra que les impureses només afecten temporalment. Aquest increment és degut a l'efecte del co-monòmer, i era l'esperat en el moment d'obrir el controlador.

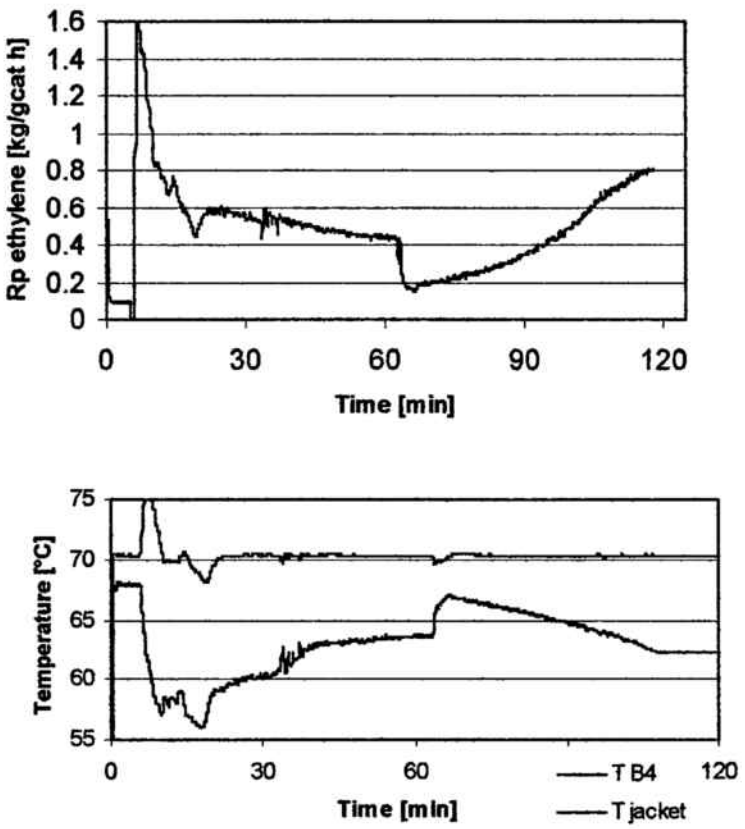


Figura 25. L'experiment GEH010704 mostra els efectes del 1-hexè impur

Alguns gasos, com CO, formen centres adormits, que inactiven completament el catalitzador durant un temps, però permetent la reactivació quan no són presents. Aquesta podria ser una possible explicació de l'ocorregut en l'experiment GEH010704, mostrat en la figura 25.

Per a comprovar el nitrogen, s'ha executat un experiment d'homo-polimerització a 20 bar i 75 ºC. Després d'una estona, s'han evacuat 10 bar d'etilè i tot seguit s'ha omplert el reactor amb 10 bar de nitrogen. D'aquesta manera la concentració d'etilè es redueix a un 50 %. Assumint primer ordre, s'hauria d'observar la meitat de la velocitat de reacció, però enlloc d'això la reacció s'ha parat. Després d'un cert temps, s'han tornat a evacuar 10 bar del reactor, que s'han substituït per 10 d'etilè. Així la concentració d'etilè s'ha incrementat fins a un 75 %. Degut a aquest increment, s'ha pogut observar una reactivació de la reacció, però molt per sota del 75 % del valor inicial que s'hauria d'esperar. Sembla ser que el flux de nitrogen també porta impureses. Es mostra l'experiment en la figura 26.

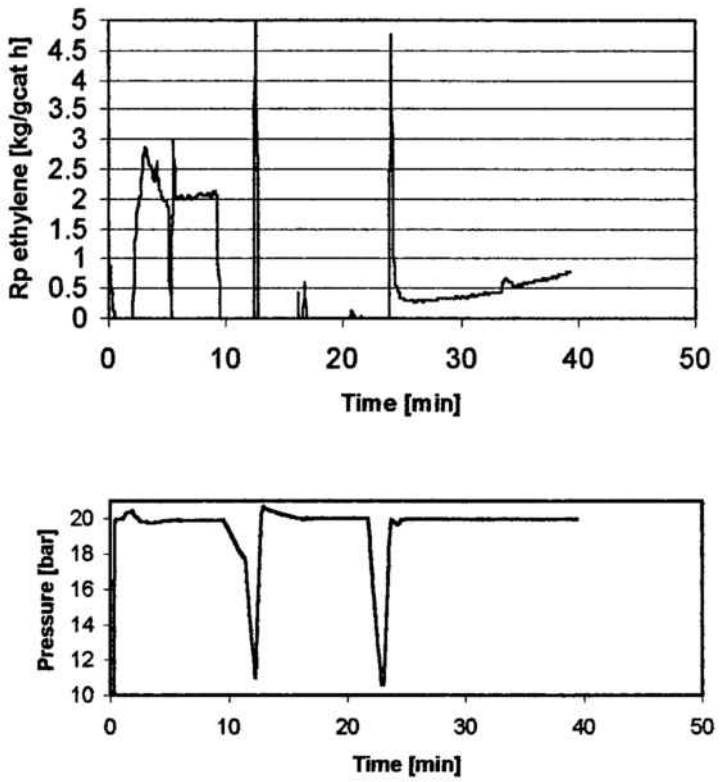


Figura 26. L'experiment GEH010718 mostra els efectes del nitrogen impur

Amb el procediment pas-a-pas, s'ha pogut localitzar el problema: tant el flux de nitrogen com el de 1-hexè porten impureses. Lamentablement això no s'ha pogut solucionar regenerant el sistema de purificació.

La impossibilitat d'utilitzar 1-hexè i nitrogen implica que no es poden realitzar experiments de co-polimerització, i, a més a més, la injecció seca no es pot utilitzar perquè es fa mitjançant nitrogen.

D'aquesta manera, s'impedeix la realització d'una part del projecte: no es pot caracteritzar, de moment, el catalitzador en co-polimerització.

La injecció seca, procediment utilitzat en co-polimerització, sembla ser el problema principal de la baixa activitat observada, ja que el catalitzador es posa en contacte amb el nitrogen des del començament de la reacció.

Després d'això, s'han executat diversos experiments d'homo-polimerització (via injecció en suspensió), obtenint velocitats de reacció elevades.

El catalitzador és molt sensible a impureses, s'haurien d'introduir alguns canvis en la instal·lació. Un millor sistema de purificació pel 1-hexè i utilitzar Argó enlloc de nitrogen podria ser un començament.

6.5 Discussions

En aquesta secció s'intenten donar algunes explicacions per a entendre els resultats obtinguts.

6.5.1 Formes de les representacions gràfiques

Es pot observar el mateix comportament en gairebé totes les gràfiques de paràmetres experimentals. En una primera part, fins als 70 ºC, el valor del paràmetre representat augmenta amb la temperatura. En tots els casos, aquesta tendència era l'esperada. A partir de 70 ºC, però, s'observa un decreixement (comportament no esperat a priori).

Així, s'obté un màxim en les gràfiques de k_pC_0, $R_{p,max}$, i producció enfront la temperatura.

Una possible explicació d'aquest comportament podria ser que a partir de 70 ºC hi ha runaway tèrmic a escala de partícula.

Aquest fenomen només es dóna en els primers moments de la reacció, quan coincideixen elevats valors de la velocitat de reacció (i molt calor produït) amb la poca superfície de transferència de les partícules més grans de catalitzador, en les què hi ha una major concentració de centres actius. Això significa que les partícules

se sobrescalfen (no són capaces de transferir tot el calor produït) i alguns dels centres actius es desactiven.

La conseqüència del runaway tèrmic a escala de partícula és que es té menys catalitzador actiu disponible quan comença la reacció, observant d'aquesta manera menys activitat. Així, s'obtenen valors més baixos de k_pC_0, $R_{p,max}$, producció i producció 60 dels què eren esperats. Teòricament, això no hauria d'afectar la constant d'activació, k_i, ni la constant de desactivació, k_d, ja que el runaway tèrmic a escala de partícula només ocorre al principi de la reacció, reduint el nombre de centres actius (desactivant-los completament), però no necessàriament afectant l'activitat de les partícules que no s'han sobrescalfat, no sembla haver-hi desactivació parcial d'aquestes.

Les gràfiques de k_i i k_d semblen corroborar-ho, s'observa un constant increment del valor d'aquests paràmetres amb la temperatura.

6.5.2 Comentaris sobre $E_{a,d}$ i ordre de reacció

La taula 12 mostra la comparació dels valor de $E_{a,d}$ i de l'ordre de reacció per tres sistemes diferents: homo-polimerització (experiments duts a terme satisfactòriament), co-polimerització etilè/hexè, i co-polimerització propilè/etilè [28].

	Etilè	1-hexè/etilè	Propilè/etilè
$E_{a,d}$ [KJ/mol]	35.5	55.7-58.7	54.34-58.7
Ordre de reacció	1	1.24	1.17-1.19

Taula 12. Comparació dels valors de $E_{a,d}$ i ordre de reacció obtinguts amb els d'altres sistemes trobats en la bibliografia

Comparats amb els valors trobats en la bibliografia, els resultats obtinguts són una mica menors, però del mateix ordre de magnitud.

6.5.3 *Efectes del co-monòmer*

Encara que no s'han pogut executar experiments vàlids degut a la presència d'impureses al reactor, es poden donar certes explicacions de l'efecte esperat del 1-hexè en la reacció de polimerització.

S'ha observat que la presència d'1-hexè influeix en la velocitat de reacció de la polimerització d'etilè de la següent manera [28]:

- La posició del pic de la corba de la velocitat de reacció es desplaça respecte de l'obtinguda en homo-polimerització
- S'observa un increment de l'activitat
- La constant de desactivació disminueix

S'han proposat diverses possibles causes per a explicar aquest efecte, què incideixen en la cinètica, la difusió i l'adsorció:

- Trencament de les partícules de catalitzador degut a la presència de 1-hexè que exposen nous centres actius
- Activació dels centres adormits
- Formació de nous centres actius per reaccions que involucren 1-hexè però no etilè
- Efecte "accionant" del 1-hexè per a incrementar la constant de propagació
- Desplaçament de molècules complexades com per exemple bases de Lewis
- Inflament el LLDPE degut a la presència de 1-hexè, què condueix a un increment de la concentració d'etilè adsorbit en el polímer i d'aquesta manera a un increment de la velocitat de reacció

6.5.4 *Comentaris sobre l'adsorció*

La llei de Henry es pot aplicar sempre i quan la quantitat dels penetrants adsorbits sigui el suficientment petita com per a no comportar cap tensió d'inflament ni cap altre reordenament en el si de la matriu polimèrica durant el procés

d'adsorció. Aquest és el cas quan es treballa amb sistemes diluïts (pressions parcials baixes). De totes maneres, així que els penetrants aconsegueixen concentracions més elevades, la situació esdevé més complexa degut a un increment de les interaccions entre el polímer i els penetrants. Aleshores els penetrants plastifiquen i inflen el polímer, conduint a una incrementada mobilitat dels segments de polímer i de les molècules penetrants. Aquest tipus d'adsorció és descrita per la teoria de Flory-Huggins.

S'ha desenvolupat un model basat en l'equilibri químic i la termodinàmica de Flory-huggins per a descriure l'adsorció d'etilè i 1-hexè en LLDPE (mirar apèndix VI).

Els paràmetres d'interacció encara s'han de determinar experimentalment abans d'obtenir resultats numèrics fiables. En aquest projecte s'han utilitzat estimacions, per tant els valors obtinguts no són vàlids, però la tendència sí que seria la correcta.

La figura 27 mostra la tendència de les masses dels monòmers adsorbits enfront la fracció d'1-hexè en la fase gas. Com ja s'ha dit, els valors de les masses adsorbides donats pels eixos no són representatius.

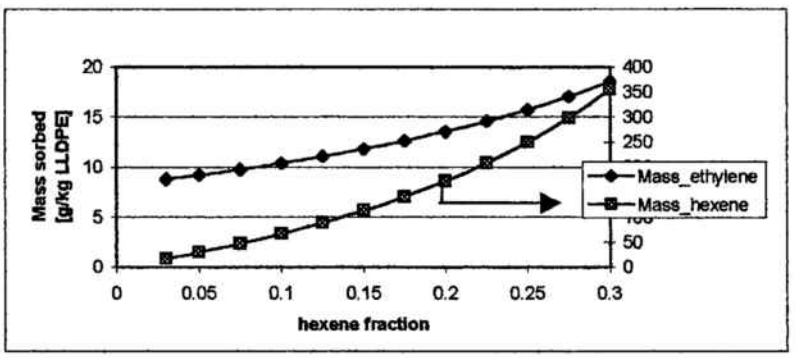


Figura 27. Tendència de la massa d'etilè i 1-hexè adsorbida en LLDPE enfront la fracció de 1-hexè en fase gas

Com es pot veure en la gràfica, la presència del co-monòmer té un efecte sinèrgic en la quantitat d'etilè adsorbit en el polímer. D'aquesta manera, la presència de 1-hexè en el reactor fa que la concentració d'etilè en els centres actius sigui més elevada, obtenint així velocitats de reacció superiors.

Aquest fenomen físic també succeeix quan enlloc de 1-hexè altres hidrocarburs són presents en el reactor. Tot fa pensar que la presència d'hexà també condueix a un augment de la velocitat de reacció. Així doncs, en els resultats obtinguts dels experiments d'homo-polimerització s'hauria de tenir en compte la quantitat d'hexà en el reactor, component que hi és introduït durant la injecció en suspensió del catalitzador. L'hexà no reacciona amb l'etilè, per tant només el fenomen físic seria el causant de l'augment de la velocitat de reacció, a diferència del cas del 1-hexè en què hi tenim el fenomen físic més el químic.

Com ja s'ha esmentat anteriorment, els valors dels eixos de la figura 27 no són representatius. Però si s'assumeix que els comportaments del 1-hexè i l'hexà són similars (de fet les dues molècules són físicament similars), i hom es fixa en la tendència mostrada en la figura 27, es pot veure que és important controlar la quantitat d'hexà utilitzat en la injecció del catalitzador. Una petita variació en el volum d'hexà líquid utilitzat durant aquesta, podria conduir a un canvi significatiu en la concentració d'etilè en els centres actius.

7 *Conclusions*

Control:

- S'ha desenvolupat un acurat sistema de control per les concentracions d'etilè i 1-hexè, la temperatura i la pressió.

Homo-polimerització :

- La reproducibilitat no és molt alta en les condicions experimentals utilitzades, sobretot a temperatures elevades. A partir de 70 °C sembla haver-hi runaway a escala de partícula
- El model proposat en aquest projecte s'ajusta força bé a les corbes experimentals, en especial a baixes temperatures
- L'energia d'activació de la constant de desactivació, $E_{a,d}$, té un valor de 35.5 KJ/mol amb el catalitzador del tipus metal·locè utilitzat. L'energia d'activació de la constant d'activació, $E_{a,i}$ és 50.3 KJ/mol
- L'energia d'activació de la constant de propagació no s'ha pogut calcular, degut a la dispersió dels punts experimentals
- L'ordre de reacció de l'etilè és molt proper a la unitat
- La quantitat d'etilè adsorbit en el polímer depèn de la quantitat d'hexà injectat amb el catalitzador. La concentració d'etilè en els centres actius augmenta si s'incrementa la concentració d'hexà en el reactor

Co-polimerització:

- El catalitzador és molt sensible a impureses. Amb l'actual instal·lació experimental no és possible executar experiments en co-polimerització
- El flux de nitrogen està contaminat amb impureses
- El flux de 1-hexè probablement també es troba contaminat amb impureses
- El sistema d'injecció en suspensió del catalitzador no pot ser utilitzat en experiments de co-polimerització degut a la condensació o absorció de 1-hexè en hexà durant la injecció

8 *Recomanacions*

Per a verificar si realment succeeix runaway tèrmic a escala de partícula a temperatures elevades (70-80 °C), seria interessant introduir, abans de la polimerització pròpiament dita, una etapa de pre-polimerització. És a dir, començar la polimerització en condicions suaus, com per exemple a temperatura o pressió parcial d'etilè baixa. D'aquesta manera, les partícules de catalitzador tenen temps de créixer i així presentar més superfície per a transferir el calor produït durant la polimerització en condicions més dràstiques.

S'haurien d'introduir alguns canvis en la instal·lació experimental per tal de poder eliminar les impures als fluxos de nitrogen i 1-hexè i així poder executar els experiments de co-polimerització. S'hauria de millorar els sistemes de purificació d'aquestes espècies.

Una alternativa seria alimentar el co-monòmer juntament amb un scavenger per a eliminar les impureses del flux. Enlloc de nitrogen, es podria utilitzar Argó com a inert.

S'haurien d'executar més experiments a diferents pressions per a verificar l'ordre de reacció de l'etilè en homo-polimerització.

S'hauria d'experimentar per a determinar els paràmetres d'interacció del model d'adsorció multicomponent basat en la termodinàmica de Flory-Huggins.

S'hauria de millorar el sistema d'injecció en suspensió per tal de poder controlar la quantitat d'hexà què és introduït en el reactor quan el catalitzador és injectat, ja que la massa d'etilè adsorbida en el polímer en depèn força.

Es podria utilitzar un antiestàtic per a millorar la neteja del reactor i minimitzar les pèrdues de polímer durant la mateixa.

Bibliografia

[1] E.P. Moore, *Polypropylene Handbook*, Montell USA (1996)

[2] K. V. Gupta et al., *Metallocene Complexes of Group 4 Elements in the Polymerization of Monoolefins*, J. of Macromol. Sc., 34, 439-514 (1994)

[3] W. Kaminsky, *New polymers by metallocene catalyst*, Macromol. Chem. Phys. 197,3907-3945 (1996)

[4] P. C. Möhring, N.J. Coville, *Homogeneous Group 4 metallocene Ziegler-Natta catalysts: The influence of ciclopentadienyl-ring substituents*, J. of Organometallic Chemistry, 479, 1-29 (1994)

[5] L. Resconi, S. Bossi, L. Abis, *Study of the Role of Methylaluminoxane in Homogeneous Olefin Polymerization*, Macromolecules 23, 4489-4491 (1990)

[6] D. Cam, U. Giannini, *Concerning the reaction of zirconocene dichloride and methyaluminoxane: homogeneous Ziegler-Natta catalitic systems for olefin polymerization*, Macromol. Chem. Phys. 193, 1049-1055 (1992)

[7] I. Tritto, S. Li, M.C. Sachi, G. Zannoni, *^{1}H and ^{13}C NMR Spectroscopic Study of Titanium Metallocene-Aluminoxane Catalysts for Olefin Polymerizations*, Macromolecules 26, 7111-7115 (1993)

[8] J.C.W. Chien, R. Sugimoto, *Kinetics and stereochemical control of propylene polymerization initiated by ethylene bis (4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl) Zirconium Dichloride/Methyl Aluminoxane catalyst*, J. of Polymer Sc: Part A: Polymer Chemistry 29, 459-470 (1991)

[9] V. Zucchini, T. Dall Occo and L. Resconi, *Ziegler-Natta catalysis for the polyolefin industry: Present status and prespectives*, Indian J. Tech. 31, 247-262 (1993)

[10] J.T.M. Pater, *Polymerization of ethylene in slurry phase with heterogeneous metallocene catalysts –a kinetic study*, Graduation Report, University of Twente, November 1996

[11] W. Spaleck, *The influence of aromatic substituens on the polymerization behavior of bridged zirconocene catalysts*, Organometallics 13, 954-963 (1994)

[12] K. Soga, M. Kaminaka, *Polymerization of Propene with a rac-$(CH_3)_2Si(2,4\text{-}(CH_3)_2C_5H_3)(3',5'\text{-}(CH_3)_2C_5H_3)ZrCl_2$/MAO/$SiO_2$-Al($iC_4H_9)_3$ catalyst system*, Macromol. Rapid Commum. 15, 593-600 (1994)

[13] W. Kaminsky, F. Renner, *High melting polypropylenes by silica-supported zirconocene catalysts*, Macromol. Rapid Commun. 14, 239-244 (1993)

[14] K. Soga, M. Kaminaka, *Polymerization of propene with heterogeneous catalyst system Et[Ind$H_4]_2ZrCl_2$/MAO/SiO_2 combined with trialkylaluminium*, Macromol. Rapid Commun. 13, 221-224 (1992)

[15] K. Soga, M. Kaminaka, *Polymerization of propene with zirconocene-containing supported catalyst activated by common trialkylaluminiums*, Macromol. Chem. Phys. 194, 1745-1755 (1993)

[16] R. H. Hutchinson, W. H. Ray, Polymerization of Olefins through Heterogeneous Catalysis. VIII. Monomer sorption Effects, Journal of Applied Polymer Science, vol. 41, 51-81 (1990)

[17] V. A. Zakharov, E. A., T.B. Mikenas, A. M. Volodin, E. N. Vitus and A. G. Potapov, *Surface acidic sitres of highly disperse magnesium chloride: IR and ESR spectroscopy studies*, Macromol. Symp. 89, 55-62 (1996)

[18] Y. V. Kissin, R. I. Mink, T.E. Nowlin, *Ethylene Polymerization Reactions with Ziegler-Natta catalysts. I Ethylene Polymerization Kinetics and Kinetic Mechanism*, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry 37, 4255-4272 (1999)

[19] Y. V. Kissin, R. I. Mink, T.E. Nowlin, A. J. Brandolini, *Ethylene Polymerization Reactions with Ziegler-Natta catalysts. III Chain-End Structures and Polymerization Mechanism*, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry 37, 4281-4294 (1999)

[20] Y. Choik, *The reaction kinetics, modeling and control of solid catalyzed gas phase olefin polymerization reactors*, PhD report, University of Wisconsin-Madison, USA, 1984

[21] W. Kaminsky and C. Strübel, *Hydrogen transfer reactions of supported metallocene catalysts*, Journal of molecular catalysis A: Chemical 128, 191-200 (1998)

[22] J. J. C. Samson, *Liquid and Gas phase polymerization of propylene with a highly active Ziegler-Natta catalyst –Experimental setup and kinetic study*, PhD report, University of Twente, (1998)

[23] G. B. Meier, *Gas phase polymerization of ethylene with heterogeneous metallocene catalyst*, Graduation report, University of Twente, (1996)

[24] W. R. Smit, *Gas phase polymerization of propylene with a heterogeneous metallocene catalyst. A sorption and kinetic study*, Graduation report, University of Twente, (June 1998)

[25] J. W. Aanstoot, *Gas Phase Polymerization of Propylene with a Heterogeneous Metallocene Catalyst. A molecular weight and kinetic study*, Graduation Report, University of Twente, 1999

[26] Robert H. Perry, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, Ed. McGraw-Hill, sixth edition, 1984

[27] R. H. Hutchinson, W. H. Ray, *Polymerization of Olefins through Heterogeneous Catalysis. VIII. Monomer Sorption Effects*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 41, 51-81 (1990) and references cited therein

[28] S. Chakravarti, W. H. Ray, *Kinetic Study of Olefin Polymerization with a Supported Metallocene Catalyst. II. Ethylene/1-hexene Copolymerization in Gas Phase*, Journal of Applied Polymer Science, 80: (8) 1096-1119, May 23 (2001)

[29] M. F. Bergstra, *Gas phase polymerization of propylene with a heterogeneous metallocene catalyst – A kinetic study*, Graduation Report, University of Twente, September 1999

[30] J. T. M. Pater, *Prepolymerization and Morphology – Study on the factors determining powder morphology in catalytic propylene polymerization*, PhD Thesis, University of Twente, 2001

[31] K. Vermeulen, *Co-polymerization of propylene and ethylene with a highly active Ziegler-Natta catalyst – The exploration and development of the possibilities of kinetic modeling*, Graduation Report, University of Twente, June 1999

[32] Yury V. Kissin, Robert I. Mink, Thomas E. Nowlin, Anita J. Brandolini, *Kinetics and mechanism of ethylene polymerization and co-polymerization reactions with heterogeneous Titanium-based Ziegler-Natta catalyst*, Edison Research Lab., Mobil Chemical Co., Edison, USA

[33] A. v.d. Noort, R. Streur, *Multi-component Sorption in LLDPE – Development of a model that describes the sorption of ethylene and hexene in LLDPE*, University of Twente, April 2001

[34] J. M. G. Cowie, Polymers: chemistry and physics of modern materials, Second edition, Blackie Academic and Professional, 1997

[35] R. J. Lewis, *Sax's dangerous properties of industrial materials*, eight edition, Van Nostrand Reinhold, New York.

Símbols i abreviacions

Símbols	Descripció	Dimensió
A	Etilè	-
B	1-hexè	-
C	Número de centres actius potencials	[mol/g_{cat}]
C^*	Número de centres actius	[mol/g_{cat}]
C^*_m	Concentració del monòmer en els centres actius	[kg/m^3]
C_m	Concentració global	[kg/m^3]
$E_{d,act}$	Energia d'activació per la constant de desactivació	[KJ/mol]
$E_{i,act}$	Energia d'activació per la constant de d'activació	[KJ/mol]
$E_{p,act}$	Energia d'activació per la constant de propagació	[KJ/mol]
F_{in}, $F_{in,A}$	Cabal d'etilè alimentat al reactor	[kg/h]
$F_{in,B}$	Cabal de 1-hexè alimentat al reactor	[kg/h]
F_{out}, $F_{out,A}$	Cabal d'etilè tret del reactor	[kg/h]
$F_{out,B}$	Cabal de 1-hexè tret del reactor	[kg/h]
K_d, k_{d1}, k_{d2}	Constant de desactivació	[s^{-1}]
K_i	Constant d'activació	[s^{-1}]
k_p	Constant de propagació	[m^3/h·mol]
k_{pij}	Constant de propagació per j inserint-se al polímer amb unitat terminal i	[m^3/h·mol]
m_g, $m_{g,A}$	Massa d'etilè en la fase gas	[kg]
$m_{g,B}$	Massa de 1-hexè en la fase gas	[kg]
m_s, $m_{s,A}$	Massa d'etilè adsorbida en el polímer	[kg]
$M_{s,B}$	Massa de 1-hexè adsorbida en el polímer	[kg]
$M_{w,eth}$	Pes molecular de l'etilè	[g/mol]
$M_{w,hexè}$	Pes molecular del 1-hexè	[g/mol]

n_g	Mols d'etilè en la fase gas	[mol]
P	Pressió	[Pa]
P	Cadena de polímer	-
P_t^*	Concentració del polímer "viu" P	[mol/g_{cat}]
Q_t^*	Concentració del polímer "viu" Que	[mol/g_{cat}]
R	Constant dels gasos	[J/(mol K)]
R_A, R_B	Velocitat de reacció del monòmer A, B	[kg/(g_{cat} h)]
$r_{a,b}$	Constants relatives de propagació	-
R_p	Velocitat de reacció/polimerització	[kg/(g_{cat} h)]
R_{Pt^*}	Velocitat de reacció del polímer "viu" P	[kg/(g_{cat} h)]
R_{Q^*}	Velocitat de reacció del polímer "viu" Q	[kg/(g_{cat} h)]
R_{tot}	Velocitat de reacció global	[kg/(g_{cat} h)]
t	Temps	[s]
T	Temperatura	[k]
V	Volum	[m^3]
Y	Producció	[Kg PE/g_{cat}]
χ_B	Raó built-in	-

Llista de figures i taules

Llista de figures

Fig.	Descripció	pàg.
1	Estructura del catalitzador de tipus metal·locè	5
2	Estructura del complex MAO	6
3	Estructura del TIBA	8
4	Esquema dels processos de polimerització	16
5	Diagrama esquemàtic del reactor Buchi IV	20
6	Configuració de control A	23
7	Configuració de control B	24
8	Sistema de control de les concentracions	26
9	Efecte de la injecció en suspensió en el control de la concentració de 1-hexè en experiments de co-polimerització	28
10	Exemple de modelització de la corba de la velocitat de reacció enfront del temps	33
11	Experiment GEH010607. Exemple de bon control	41
12	Experiment GEH010330. Exemple de mal control	42
13	K_d Sèrie de temperatures	44
14	k_i Sèrie de temperatures	46
15	k_pC_0 Sèrie de temperatures	48
16	$R_{p,max}$ Sèrie de temperatures	48
17	$E_{a,d}$ Sèrie de temperatures	49
18	$E_{a,i}$ Sèrie de temperatures	50
19	$E_{a,p}$ Sèrie de temperatures	51
20	Producció Sèrie de temperatures	52
21	Producció 60 Sèrie de temperatures	53

22	%60 Sèrie de temperatures	54
23	Tres exemples d'experiments de co-polimerització fallits	57
24	Experiment GEH010702. Reactor vuit vegades evacuat i omplert d'etilè	58
25	L'experiment GEH010704 mostra els efectes del 1-hexè impur	59
26	L'experiment GEH010718 mostra els efectes del nitrogen impur	60
27	Tendència de la massa d'etilè i 1-hexè adsorbida en LLDPE enfront la fracció de 1-hexè en fase gas	64

Llista de taules

Taula	Descripció	pàg.
1	Comparació de diverses propietats de LDPE, LLDPE i HDPE	3
2	Límit superior de la concentració de 1-hexè per diferents temperatures a les pressions de 10 i 20 bar, a partir del qual s'observen desviacions superiors al 5% de la llei de Henry	36
3	Resultats de la sèrie de temperatures I	43
4	Resultats de la sèrie de temperatures II	44
5	Comparació dels valors de k_d obtinguts pel mètode numèric i analític	45
6	Comparació dels valors de k_i obtinguts pel mètode numèric i analític	47
7	Valors de k_pC_0	47
8	Estimació dels valors del factor pre-exponencial i de l'energia d'activació de la constant de desactivació	50
9	Estimació dels valors del factor pre-exponencial i de l'energia d'activació de la constant d'activació	51
10	Resultats de la sèrie de pressions I	55
11	Resultats de la sèrie de pressions II	56
12	Comparació dels valors de $E_{a,d}$ i ordre de reacció obtinguts amb els d'altres sistemes trobats en la bibliografia	62

Índex dels apèndixs

Apèndix I	Safety report	77
Apèndix II	Procediment experimental Buchi IV Box 3	88
Apèndix III	Tècnica Ziegler-Natta tunning	95
Apèndix IV	Equació Virial de segon ordre	97
Apèndix V	Càlculs d'adsorció	99
Apèndix VI	Model d'adsorció multicomponent	102
Apèndix VII	Propietats del producte	106
Apèndix VIII	Experiments	107

Apèndix I. Safety report

I.1 Anàlisi de risc

La majoria de les espècies amb les què es treballa són inflamables o fins i tot explosives. Així doncs, el principal perill que hi pot haver és la fuita d'una, o més, d'aquestes substàncies, què en contacte amb l'aire podrien originar un foc o una explosió.

Per a minimitzar aquest problema es fa un test de fuites abans de començar cada experiment. A més a més, hi ha un sistema de detecció de gasos, que permet controlar la concentració d'hidrogen, oxigen i propilè de la sala d'experimentació, juntament amb un sistema de ventilació. Si aquesta excedeix el 20 % del LEL o del MAC, s'activa una alarma, es para l'experiment automàticament i s'encén un pilot vermell situat a fora de la sala d'experimentació en la què s'ha produït la fuita.

El detector de propilè és més sensible a l'etilè que al 1-hexè, però com que aquest últim s'utilitza en molt poca quantitat, el risc no és tant elevat.

Tots els gasos, a excepció del nitrogen, són molt perillosos ja que tenen un valor de LEL baix, ara bé, l'hidrogen i l'etilè són el perill principal perquè també presenten un valor de UEL elevat. D'aquests dos, l'etilè és el què pot portar més problemes perquè es treballa amb quantitats relativament elevades comparat amb les altres espècies.

El nitrogen no comporta un excessiu risc, a no ser que es produeixi una fuita molt important, podent provocar asfixia.

Si el sistema de ventilació falla, s'interromp automàticament l'experiment.

L'scavenger, TIBA (triisobutil alumini), és molt reactiu en presència d'oxigen i aigua, per tant s'ha de manipular amb extrema cura. Com que la injecció del TIBA al reactor es fa mitjançant dues agulles, s'ha d'anar en compte a no punxar-se, ja que aquest producte és extremadament destructiu de teixits vius.

El catalitzador de tipus metal·locè emprat no és perillós, només en el cas de ser respirat podria comportar certs problemes.

De totes maneres, l'scavenger i el catalitzador només són manipulats dins de la vitrina inertitzada (glove box), sense contacte directe amb l'aire ni amb l'experimentador.

El polietilè no comporta cap risc al ser un compost quasi inert.

Per una altra banda, un altre factor de risc és el fet de treballar a pressió elevada. El principal perill, i sobretot al tractar-se d'una reacció exotèrmica, és que es descontroli la reacció i hi hagi un augment incontrolat de la temperatura, i conseqüentment de la pressió, què pot provocar una explosió. Ara bé, si es desencadenés una reacció runaway, la temperatura augmentaria però el consum dels monòmers seria més ràpid que l'alimentació d'aquests via controladors de flux. Així doncs, l'augment de la pressió provocat per l'increment de la temperatura seria contrarestat per la consumició del monòmer durant la reacció, al tractar-se d'una reacció en fase gas que produeix un sòlid. Per tant, en el cas d'una reacció runaway la pressió disminuiria.

A més a més, hi ha un conjunt de vàlvules de seguretat i un disc de ruptura per si es produeix un augment incontrolat de la pressió. Si la pressió passa de 41 bar, es talla l'alimentació de tots els gasos i s'obre la purga. Si arriba a 42 bar, s'obre una vàlvula de seguretat, i en el cas que la pressió continuï augmentant, a 45 bar es trenca el disc de ruptura. Si es produís una explosió, com que la instal·lació es troba en la sala d'experimentació 3, què no deixa de ser un búnker, i es treballa sempre amb la porta tancada, només es destruiria el sostre de la mateixa, mantenint-se les parets dempeus.

Com que la reacció estudiada és exotèrmica també és important poder controlar la temperatura. Per a fer-ho, hi ha tres banys d'aigua i l'aigua de la xarxa. Si hi hagués algun problema amb el subministrament d'aquesta última, l'experiment és interromput automàticament. En el cas que la temperatura del reactor sobrepassés els 100 ºC s'activaria una alarma.

L'aire pressuritzat també es controla.

Si durant l'execució d'un experiment es produís una caiguda de la pressió de l'aire pressuritzat, o de la xarxa d'aigua, es parés la ventilació de la sala d'experimentació i/o l'alarma del detector de gasos es disparés, l'experiment s'interrompria automàticament, s'enviaria aigua freda a les camises del reactor, s'obriria la purga i es tancaria el subministrament de gasos.

I.2 Substàncies químiques

Hydrogen			
mf:	Hidrogen		
Prop:	Colorless, odorless, tasteless gas		
	mw	2.02.	
	Mp	-259.18 °C	
	Bp	-252.8 °C	
	LEL	4.1 %	
	UEL	74.2 %	
	d	0.0899 g/L	
	autoign temp	400 °C	
	vap d	0.069	
Classification	Flammable gas		
Safety profile	Practically no toxicity except that it may asphyxiate. Highly dangerous fire and severe explosion hazard when exposed to heat, flame or oxidizers. Flammable or explosive when mixed with air, O_2, chlorine. To fight fire, stop flow of gas.		

n-Hexane		
mf:	C_6H_{14}	
Prop:	Colorless clear liquid; faint odor. Very volatile liquid. Insoluble in water.	
	mw	86.20
	ULC	90-95
	Bp	69 °C
	fp	-95.6 °C
	flash p	23 °C
	LEL	1.2 %
	UEL	7.5 %
	d	0.6603 g/L @ 20 °C /4 °C
	autoign temp	225 °C
	vap press	100 mm @ 15.8 °C
	vap d	2.97
Classification	Flammable liquid	
Safety profile	Slightly toxic by ingestion and inhalation. Flammable liquid. A very dangerous fire and explosion hazard when exposed to heat or flame. Can react vigorously with oxidizing materials. To fight fire, use CO_2, dry chemical. When heated to decompositions it emits acrid smoke and fumes.	

Hexene		
mf:	C_6H_{12}	
Prop:	Colorless liquid	
	mw	84.158
	Bp	64.5 °C
	mp	-139.9 °C
	flash p	-20.1 °C
	LEL	1.2 %
	UEL	6.9 %
	d	0.6732 g/L @ 20 °C /4 °C
	vap press	310 mm @ 38 °C
	vap d	3
Classification	Flammable liquid	
Safety profile	Moderately toxic irritant to skin, eyes, and mucous membranes. A very dangerous fire and explosion hazard when exposed to heat, flame, or oxidizers. Can react vigorously with oxidizing materials. To fight fire, use dry chemical, CO_2, foam. When heated to decomposition it emits acrid smoke and fumes.	

Ethylene		
mf:	C_2H_4	
Prop:	Colorless gas; sweet odor and taste. Soluble in water, alc, ether.	
	mw	28.06
	Bp	-103.9 °C
	mp	-169.4 °C
	fp	-181 °C
	LEL	2.7 %
	UEL	36 %
	d	0.610 g/L @ 0 °C
	autoign temp	490 °C
	vap d	0.98
Classification	Flammable gas	
Safety profile	A simple asphyxiant. High concentrations cause anesthesia. A common air contaminant. It is phytotoxic. A very dangerous fire hazard when exposed to heat or flame. Moderate explosion hazard when exposed to flame. A flammable gas. To fight fire, stop flow gas, use CO_2, dry chemical or fine water spray. When heated to decomposition it emits acrid smoke and irritating fumes.	

Nitrogen		
mf:	Nitrogen	
Prop:	Colorless gas; Colorless liquid or cubic crystals at low temp. Condenses to a liquid. Slightly sol in water; sol in liquid ammonia, alc.	
	mw	28.02
	mp	-210 °C
	d	1.2506 g/L @ 0 °C
	d (liquid)	0.808 g/L @ -195.8 °C
Classification	Nonflammable gas	
Safety profile	Low toxicity. In high concentrations it is a simple asphyxiant. The release of nitrogen from solution in the blood, with formation of small bubbles, is the cause of most symptoms and changes found in compressed air illness. It is a narcotic at high concentration and high pressure. Nonflammable gas. Can react violently with lithium, neodymium, titanium under the proper conditions.	

Polyethylene		
mf:	$(C_2H_4)_n$	
Prop:	Odorless. The high molecular weight compounds are tough, white leathery, resinous. Sol in hot benzene; insol in water.	
	mp	85-110 °C
	d	0.92 g/L @ 2 °C /4 °C
Safety profile	Questionable carcinogen with experimental tumorigenic data by implant. Reacts violently with F_2. When heated to decomposition it emits acrid smoke and irritating fumes	

Triisobutyl aluminum (TIBA)		
mf:	$(C_4H_9)_3Al$	
Prop:	Colorless liquid	
	mw	198.3
	Bp	decomposition
	flash p	< 4 °C
	d	0.7859 g/L @ 20 °C
	fp	4.3 °C
	vap press	1 mm @ 47 °C
	TLV-TWA	2 mg (Al)/m^3
Classification	Flammable solid. Spontaneously combustible	
Safety profile	A poison. Extremely destructive to living tissue. A very dangerous fire hazards; ignites on exposure to air. Incompatible with moisture; acids; air; alcohols; amines; halogens. To fight fire, use CO_2, dry sand, dry chemical. Do not use water, foam or halogenated extinguishing agents. When heated to decomposition it emits acrid smokes and irritating fumes.	

Metallocene catalyst	
Prop:	Nonflammable solid
Safety profile	Do not breathe

I.3 Clau d'abreviacions

autoign- autoignition

Bp- boiling point

d- density

flash p- flash point

fp- freezing point

g- gram

L- liter

LEL- lower explosive limit

mf- molecular formula

Mp- melting point

mw- molecular weight

P_{max}- maximal pressure

P_{work}- working pressure

temp- temperature

TLV-TWA- threshold limit value-time weighted average

T_{max}- maximal temperature

T_{work}- working temperature

UEL- upper explosive limit

ULC- underwriters laboratory classification

vap press- vapor pressure

vap- vapor

Apèndix II. Procediment experimental Buchi IV Box 3

Procedure: Preparation

Day before: waterbaths

- Switch on the three waterbaths
- Start the control program: *Buchi_IV_ethylene_polymerization.vee ©MFB*
- Start the waterbath programmer and give the desired setpoints of WB901, WB902 and WB903:
  - Waterbath "cover": 92°C
  - Waterbath "hot": 96°C
  - Waterbath "cold": 25°C
- Check on the 900EPC Eurotherm the PID values and the thermocouples from BuchiIV
- Put the 900EPC Eurotherm on main and 100% closed.

Checking pressures and levels

- Check if vessel VS201 contains enough hexene for the experiment, → Procedure Filling Hexene vessel VS201
- Check if vessel VS701 contains hexane, → Procedure Filling Hexane vessel VS701
- Check if the purge ring has a continuous nitrogen flow, FM401

Switch from Buchi III to Buchi IV

- Switch the hydrogen three-way valve V107 to Buchi IV
- Switch the gas panel three-way valve V305 to Buchi IV, Hydrogen vessel
- Switch valve 703 to Buchi IV
- Switch the valves V807, 808, 809 and 810 on the analyzers panel to Buchi IV
- Switch the water three-way valves V901 en V902 to Buchi IV

Checking the pressure reducers

- Check the pressure reducer PC601: 60 bara nitrogen.
- Check the pressure reducer PC701: 1.6 bara nitrogen.
- Check the pressure reducer PC1008: 1.6 bara nitrogen.

Install of the pressure reducers

- Install the pressure reducer PC101 (ethylene), PC301 (hydrogen) and PC604 (nitrogen) at a pressure 10 bars higher than the desired experimental pressure.
- Install also the pressure of the hexene VS201 at the right pressure (P_{exp} + 10).

Activating apparatus

- Switch on the CEM-system and install the temperature at 120°C
- Switch on the oil bath (Huber) and install the desired temperature
- Switch on the vacuum pump PU401
- Switch on the stirrer and install the desired frequency: 200 rpm
- Switch on the analyzers TCD801, IR801 and IR802.

Procedure: Weighing Bed

Bed (Teflon or PE) injection vessel (VS501)

- Bring the bed vessel VS501 as a closed system in the glove box.
- Weigh the desired amount of bed and fill the vessel (75g PTFE or 40g PE)
- Close the vessel and take it out the glove box.
- Ask a technician to fix the vessel VS501 on the reactor (gat VI).

Procedure: Leakage Check

Start the leakage test, if there is a leakage check out where it is and let a technician repair it!

Procedure: Rinsing

The rinsing procedure is full automatically.

Procedure: Bed injection

- Open valve V502.
- Lower the stirrer frequency < 50 rpm
- Start the injection procedure for the bed injection
- Bring the reactor to about 10 bars of ethylene and stir for at least 10 minutes (± 200 rpm)

- Purge the reactor and evacuate the reactor (0 rpm)
- Keep the reactor for at least 10 minutes on vacuum (200 rpm)

Procedure: Weighing catalyst and scavenger

A. Co-catalyst/scavenger injection vessel: Injection I (VS703)

- Take a clean vessel out of the oven
- Bring this vessel into the glove box
- Weigh the desired amount of scavenger (TIBA)
- Close the vessel with a cap and take it out the glove box
- Keep the vessel careful until the injection

B. Catalyst injection container: Injection II (VS1201)

- Weigh the desired amount of catalyst in a glass piece, re-zero the balance
- Fill the catalyst injection container with the catalyst
- Weigh the piece of glass back
- Let the catalyst injection container be fixed by a technician
- Rinse the connection part between the catalyst container and the reactor:
    - Pressurize the connection part by opening valve V1209 and closing it again
    - Purge the part by opening valve V1207 and closing it again, repeat this at least 5 times.

If the catalyst will be injected with injection I than repeat Procedure weighing catalyst and scavenger A.

Procedure: Flushing the nitrogen vessel for dry catalyst injection

- Start the Flush N2 for dry cat injection procedure

Procedure: Injection scavenger

- Put the needles through the lid of the scavenger vessel VS703.
- Open valve V1208 (Be sure that the catalyst injection container is still closed!)
- Open valve V402 for evacuating the reactor
- Close valve V402 again ($P_{B4} = \pm 0$ bar)
- Inject the scavenger:

- Stir the reactor for 10 minutes
- Reduce the stirrer frequency <50 rpm
- Evacuate the reactor for 10 min (open V402)
- Close valve V1208 and close V402
- Increase the stirrer frequency 200 rpm
- Open valve V1205 and V1206 of the catalyst injection container

Procedure: Install Concentrations

- Start experiment procedure from the operating software
- Switch of the vacuum pump
- Install the pressure reducer PC302 to the desired hydrogen pressure
- Close the door of BOX3 and turn the yellow card: *'GEVAAR NIET BETREDEN'*
- Start the filling procedure

Procedure: Start reaction

- Start the experiment by injecting the catalyst

Procedure: Stop reaction

- Push the STOP button of the reaction operating procedure
- Wait till the data has been saved
- Switch all the valves to the normal 0 position
- Switch the stirrer of and purge the reactor
- Cool the reactor, switch to the cold bath and switch off the waterbath 'cover' (beware if the hexene concentration is high, then first rinse and then cool)
- Switch on the vacuum pump
- Switch the stirrer on, and reduce the frequency till ±50 rpm
- Rinse the reactor 3 times by:
    - Switch off stirrer
    - Purge the reactor (open V404)
    - Evacuate the reactor (close first V404, open V402)
    - Switch stirrer on
    - Pressurize the reactor with Nitrogen till 5 bar (V313)
- Purge the reactor till 1.2 bar

Procedure: Cleaning

- Switch stirrer off, check if the reactor is cooled

- Unfasten the jacket heater connections
- Ask a technician to open the reactor
- Collect the product and weigh it
- Clean the reactor and stirrer with only small amounts of petrol ether
- Close the reactor and let it be fixed by a technician

Optional: Let technician open the bottom screw/plug, the product can be collected in a bag without opening the reactor. Blow easily N2 through the reactor, in good cooperation of the technician.

Procedure: Separating the polymer product from the bed

- Put the collected product in a huge glass bucket
- Put demi water in the glass
- Place a mechanical stirrer in the water
- Add a little bit soap to the water polymer mixture
- Stir for some hours/day
- Take the polymer out of the bucket in a sieve
- Filtrate the polymer first
- Dry the PE in the vacuum oven at 50°C

Procedure: Calibrating analyzers

(Once a week should be sufficient)

Zero calibration for the IR C2 analyzer

- Switch the valves V801 and V814 to nitrogen
- Switch valves V811, 812 and V813 to obtain the desired flow over the hexene IR-analyzer
- Open valves V803, V804, V805, V806.
- Install the mass flow controllers MFC801, MFC802, MFC803 and MFC804 at the desired flow
- Wait till the analyzer(s) is/are stabilized
- Re-zero the analyzer(s) (see also the IR manual)

Span calibration of IR ethylene/propylene analyzer

- Open the analyze gas cylinder with ethylene
- Check the pressure reducer PC1004: 1.6 bar
- Switch V801 to analyze gasses
- Wait till the C2 IR analyzer is stable

- Enter the span concentration value for the ethylene analyzer
- (Re-zero the hexene IR analyzer)
- Switch V801 to Nitrogen
- Close valves of the analyze gas cylinder with ethylene

Span calibration of IR hexene analyzer

- Open the analyze gas cylinder with hexene
- Check the pressure reducer PC1001: 1.6 bar
- Switch V801 to analyze gasses
- Wait till the hexene IR analyzer is stable
- Enter the span concentration value for the hexene analyzer
- Switch V801 to Nitrogen
- Close valves of the analyze gas cylinder with hexene

Calibrating the TCD

Make gas mixtures, which are representative for these weeks' experiments

- Prepare a gas mixture in the reactor, by using the flow controllers (50% ethylene and 50% nitrogen)
- Switch V814 to analyzers from N2 to reactor sampling
- Wait till the TCD analyzer is stable
- Re-zero the TCD
- Switch V814 again to nitrogen
- Prepare a new mixture over the MFC in the reactor (45% ethylene, 45% N_2, 10% H_2)
- Switch V814 to analyzers from N2 to reactor sampling
- Wait till the TCD analyzer is stable
- Enter the span concentration
- Switch V814 again to nitrogen

Procedure: Filling hexene vessel VS201

First filling

- Rinse the entire hexene unit with nitrogen, using valve V201.

Filling the vessel

- Close valve V205.
- Purge the hexene vessel easily with valve V209

- Evacuate the vessel till 180mbar (vapor pressure of hexene) with valve V214
- Switch valve V204 to the filling funnel
- Take away the lid of the funnel
- Open valve V202
- Pour the 1-liter bottle hexene easily under local ventilation in the funnel T201
- Fill the vessel for 80%
- Close valve V202 and switch valve V204 to nitrogen
- Switch V203 to the controlled nitrogen supply
- Close valve V214 if the pressure in the vessel is equal to the vapor pressure of hexene (180mbar)
- Pressurize the vessel slowly to 2 bar with valve V201
- Open valve V209 to purge the vessel
- Open valve V201 and rinse the hexene for 15 minutes with nitrogen
- Close the valves V209 and V201
- Switch valve V203 to the uncontrolled nitrogen supply
- Open valve V201 to install the desired pressure (P_{B4} + ±10 bar)

Procedure: Filling hexane vessel VS701

If vessel VS704 (small vessel with window) is filled with hexane than empty it:

- Connect a small tube to the exit of valve V713
- Collect the hexane in a measuring cup by opening V713
- Close V713 again and take away the tube

- Purge the hexane vessel by opening V711 (close it again)
- Open the hexane supply valve at the wall
- Switch three-way valve V702 to hexane from network ($P_{hexane\ network}$ = ±10 bar!)
- Open valve V701
- Check vessel VS701 (long window vessel)
- Close valve V701 again
- Close valve of hexane supply of network
- Purge the hexane vessel with valve V711, easily
- Switch the three-way valve V702 again to nitrogen 1.6 bar

Apèndix III. Ziegler-Nichols Tuning Technique

La Ziegler-Nichols Tuning Technique es basa en l'anàlisi de la resposta de la freqüència. És un procediment de llaç tancat. Es recomana seguir els següents passos:

- Portar el sistema fins al nivell operacional desitjat (condicions de disseny)
- Utilitzant només control proporcional i amb el llaç feedback tancat, introduir un canvi en el setpoint i variar el guany proporcional fins que el sistema oscil·li contínuament. La freqüència de l'oscil·lació contínua serà la freqüència crossover, ω_{CO}. M serà l'amplitud de la resposta del sistema amb ω_{CO}.
- Fer els següents càlculs:

$$K_u = \frac{1}{M} \text{ ultimate gain}$$

$$P_u = \frac{2\pi}{\omega_{CO}} \text{ ultimate period of sustained cycling}$$

- Utilitzant els valors de K_u i P_u, es recomana els següents valors pels controladors feedback:

	k_c	τ_I	τ_D
P	$K_u / 2$	-	-
PI	$K_u / 2.2$	$P_u / 1.2$	-
PID	$K_u / 1.7$	$P_u / 2$	$P_u / 8$

Recomanacions:

- En PI utilitzar k_c petit pel P perquè la presència del control I introdueix un retard en la fase addicional en totes les freqüències amb efectes desestabilitzadors sobre el sistema. D'aquesta manera, baixos valors de k_c mantenen aproximadament el mateix marge de guany.
- En PID, es poden utilitzar valors grans de k_c perquè el control D introdueix anticipació en la fase amb efectes estabilitzants en la resposta.

Apèndix IV. Equació Virial de segon ordre

L'equació Virial dels estats s'expressa com segueix:

$$P = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} + \frac{n^2 \cdot R \cdot B \cdot T}{V^2} + \frac{n^3 \cdot R \cdot C \cdot T}{V^3} + \ldots$$

Els coeficients B, C, dependents de la temperatura, són el segon i el tercer coeficients Virials; El primer coeficient Virial és 1. A baixes pressions només el primer i el segon coeficients són significatius.

L'equació Virial utilitzada en els càlculs és:

$$P = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} + \frac{n^2 \cdot R \cdot B \cdot T}{V^2}$$

El segon coeficient Virial es calcularà mitjançant la següent equació, extreta de l'Encyclopedia of Pure Chemicals:

$$B = a + \frac{b}{T} + \frac{c}{T^3} + \frac{d}{T^8} + \frac{e}{T^9}$$

Els valors dels paràmetres a, b, c, d, e es mostren a continuació:

	Etilè	Nitrogen	1-Hexè	Hidrogen
a	9.30840E-02	4.670E-02	2.14E-01	2.45E-02
b	-6.16650E+01	-1.495E+01	-2.43E+02	-2.85E+00
c	-6.43710E+05	-6.113E+04	-2.49E+07	-3.73E+02
d	-1.37060E+17	8.050E+13	-2.10E+19	6.27E+08
e	1.56440E+19	-4.630E+15	2.84E+21	-7.54E+09

Per a calcular el nombre de mols de cada monòmer present en el reactor, s'utilitza la següent equació:

$$n = \frac{\frac{-R \cdot T}{V} + \sqrt{\left(\frac{R \cdot T}{V}\right)^2 + 4\frac{R \cdot B \cdot T}{V^2} P}}{2\frac{R \cdot B \cdot T}{V^2}}$$

I per a calcular la densitat:

$$\rho = \frac{-M_w \cdot R \cdot T + \sqrt{(M \cdot R \cdot T)^2 + M^2 \cdot R \cdot B \cdot T \cdot P}}{2 \cdot M^2 \cdot R \cdot B \cdot T}$$

Per una altra banda, per a trobar el volum:

$$V(t) = V_r - V_{bed} - V_{PE}(t)$$

amb	V_r	volum del reactor	m^3
	V_{bed}	volum ocupat pel llit i agitador	m^3
	V_{PE} (t)	volum ocupat pel polímer	m^3
	V (t)	volum de la fase gas	m^3

Com que la producció de PE no és molt gran, V_{PE} es considera constant amb el temps.

Finalment, el volum de la fase gas s'ha trobat ser 1.285 L.

Apèndix V. Càlculs d'adsorció

V.1 Desviació de la llei de Henry

Stern proposà una correlació per a estimar el punt a partir del qual s'observen desviacions de la llei de Henry degut a efectes plastificants del penetrant. Definint P_{dev} com la pressió a la què s'observa una desviació d'un 5 % en la solubilitat, la següent relació va ser proposada:

$$\log\left(\frac{P_{dev}}{P_c}\right) = 3.025 - 3.50\left(\frac{T_c}{T}\right)$$

amb	T_c	temperatura crítica	K
	P_c	pressió crítica	bar
	T	temperatura	K

La temperatura crítica de l'etilè és 282.85 K, i la pressió crítica és 51.17 bar. Amb aquests valors, es pot utilitzar la llei de Henry en solubilitat amb una desviació menor del 5 % fins a les següents pressions dels monòmers:

T [°C]	$P_{dev,eth}$ [bar]	$P_{dev,hex}$ [bar]
50	46.8	0.12
60	57.9	0.17
65	64	0.21
70	70.6	0.24
75	77.7	0.29
80	85.3	0.34

Els experiments d'homo-polimerització s'han operat a 10 bar de pressió, i ocasionalment a 20 bar. Com es pot observar en el quadre anterior es treballarà sempre per sota de la P_{dev} en el cas de l'etilè.

En canvi no es pot dir el mateix pel 1-hexè. En aquest cas hi ha un límit superior de la concentració (o pressió parcial) per a treballar sempre sota aquest 5 % de desviació de la llei de Henry.

T [°C]	$\%_{hexene,10\ bar}$	$\%_{hexene,20\ bar}$
50	1.2	0.6
60	1.7	0.85
65	2.1	1.05
70	2.4	1.2
75	2.9	1.45
80	3.4	1.7

V.2 Constant de propagació, k_p'

Com es pot llegir en la secció 5.1, la concentració de monòmer en els centres actius es pot expressar com segueix:

(41)
$$C^*_{m,i} = k_{H,i} \cdot P_{m,i}$$

amb $C_{m,i}^*$ concentració del monòmer i en els centres actius mol/L

$k_{H,i}$ constant de Henry pel monòmer i mol/L bar

$P_{m,i}$ pressió parcial del monòmer i bar

La pressió parcial es pot escriure:

(42)
$$P_{m,i} = \frac{C_{m,i} \cdot R \cdot T}{M_i}$$

amb M_i pes molecular del monòmer i g/mol

D'aquesta manera, substituint C_m^* podem definir una nova constant de propagació (k_p'):

$$k_p C_0 C_m^* = k_p C_0 \frac{k_H RT}{M_A} C_m = k_p' C_m$$

V.3 Constant de Henry

La constant de Henry es calcula mitjançant la següent correlació:

$$\log(k_H) = -2.38 + 1.08\left(\frac{T_c}{T}\right)^2$$

amb	k_H	constant de Henry	mol/L bar
	T_c	temperatura crítica	K
	T	temperatura	K

La següent taula mostra els valors de la constant de Henry per diferents temperatures i per l'etilè i el 1-hexè.

T [°C]	$k_{H,eth}$ [mol/L bar]	$k_{H,hex}$ [mol/L bar]
50	0.02802	1.768
60	0.02503	1.236
65	0.02375	1.046
70	0.02258	0.891
75	0.02152	0.765
80	0.02055	0.661

Apèndix VI. Model d'adsorció multicomponent

Es proposa un model per adsorció multicomponent en LLDPE, basat en l'equilibri químic i la termodinàmica de Flory-Huggins. Es tenen en compte l'adsorció de 1-hexè i etilè. El model es deriva d'una mescla d'una fase gas binària en equilibri químic amb un sistema ternari (incloent el polímer) [33].

La condició d'equilibri entre dues fases, la fase gas binària i la fase ternària, s'expressen en qualitat de potencials químics en les dues fases. A l'equilibri:

equació 1

$$\Delta\mu_1^b = \Delta\mu_1^t$$
$$\Delta\mu_2^b = \Delta\mu_2^t$$

Els subíndexs 1 i 2 es refereixen als no-solvents, i el 3 al polímer. Els potencials químics poden ser obtinguts a partir de la termodinàmica de Flory-Huggins. L'energia lliure de Gibb de mescla per a un sistema binari i ternari s'obtenen, respectivament de les següents equacions:

equacions 2 i 3

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = x_1 \ln v_1 + x_2 \ln v_2 + g_{12}(v_2) x_1 v_2$$
$$\frac{\Delta G_{mix}}{RT} = n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + n_3 \ln \phi_3 + g_{12}(u_2) n_1 \phi_2 + g_{13}(u_2, \phi_3) n_1 \phi_3 + g_{23}(u_1, \phi_3) n_2 \phi_3$$

El paràmetre d'interacció, g, és la variant dependent de la concentració del paràmetre χ en la termodinàmica de Flory-Huggins. Diferenciant ΔG_m respecte x_1 i x_2 s'obtenen els potencials químics $\Delta\mu_1^b$ i $\Delta\mu_2^b$:

equació 4

$$\frac{\Delta\mu_1^b}{RT} = \ln v_1 + \left(1 - \frac{V_1}{V_2}\right) v_2 + g_{12} v_2^2 - v_1 v_2^2 \frac{\partial g_{12}}{\partial v_2}$$
$$\frac{\Delta\mu_2^b}{RT} = \ln v_2 + \left(1 - \frac{V_2}{V_1}\right) v_1 + \frac{V_2}{V_1} g_{12} v_1^2 + \frac{V_2}{V_1} v_2 v_1^2 \frac{\partial g_{12}}{\partial v_2}$$

Diferenciant ΔG_{mix} respecte n_1 i n_2, s'obté $\Delta\mu_1^t$ i $\Delta\mu_2^t$:

equació 5

$$\frac{\Delta\mu_1^t}{RT} = \ln\phi_1 + \phi_2\left(1-\frac{V_1}{V_2}\right) + \phi_3\left(1-\frac{V_1}{V_3}\right) + (g_{12}\phi_2 + g_{13}\phi_3)(\phi_2+\phi_3) - u_1u_2\phi_2\frac{\partial g_{12}}{\partial u_2} - g_{23}\frac{V_1}{V_2}\phi_2\phi_3$$
$$- u_1u_2\phi_3\frac{\partial g_{13}}{\partial u_2} - \phi_1\phi_3^2\frac{\partial g_{13}}{\partial\phi_3} + \frac{V_1}{V_2}\phi_3u_2^2\frac{\partial g_{23}}{\partial u_1} - \frac{V_1}{V_2}\phi_2\phi_3^2\frac{\partial g_{23}}{\partial\phi_3}$$

$$\frac{\Delta\mu_2^t}{RT} = \ln\phi_2 + \phi_1\left(1-\frac{V_2}{V_1}\right) + \phi_3\left(1-\frac{V_2}{V_3}\right) + \left(g_{12}\frac{V_2}{V_1}\phi_{12} + g_{23}\phi_3\right)(\phi_1+\phi_3) - \frac{V_2}{V_1}u_1^2\phi_2\frac{\partial g_{12}}{\partial u_2} - g_{13}\frac{V_2}{V_1}\phi_1\phi_3$$
$$- \frac{V_2}{V_1}u_1^2\phi_3\frac{\partial g_{13}}{\partial u_2} - \frac{V_2}{V_1}\phi_1\phi_3^2\frac{\partial g_{13}}{\partial\phi_3} + u_1u_2\phi_3\frac{\partial g_{23}}{\partial u_1} - \phi_2\phi_3^2\frac{\partial g_{23}}{\partial\phi_3}$$

La substitució de les equacions 4 i 5 en l'equació 1, més l'equació 6, condueix a tres equacions (equacions 6, 7, 8) amb tres paràmetres desconeguts ($\phi_{1,2,3}$).

equació 6

$$\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 = 1$$

Com que els volums molars i les derivades dels paràmetres d'interacció són molt difícils de calcular, el model se simplifica. S'assumeix que $V_1/V_3=0$, $V_2/V_3=0$, $V_1/V_2=0$. La dependència de la concentració dels paràmetres d'interacció també es considera negligible, obtenint d'aquesta manera les següents equacions:

equació 7

$$\frac{\Delta\mu_1^b}{RT} = \ln v_1 + g_{12}v_2^2$$
$$\frac{\Delta\mu_2^b}{RT} = \ln v_2 + g_{12}v_1^2$$

equació 8

$$\frac{\Delta\mu_1^t}{RT} = g_{12}\phi_2^2 + \phi_2\phi_3(g_{12}+g_{13}-g_{23}) + g_{13}\phi_3^2 + \ln\phi_1 + \phi_3$$
$$\frac{\Delta\mu_2^t}{RT} = g_{12}\phi_{12}^2 + \phi_{11}\phi_3(g_{12}+g_{23}-g_{13}) + g_{23}\phi_3^2 + \ln\phi_2 + \phi_3$$

Les equacions 6, 7, 8 formen el model proposat, el qual calcula les fraccions de volum dels components en la fase ternària.

Aquestes fraccions es poden convertir en quantitats de material adsorbit utilitzant:

$$S_i = \frac{\phi_i \rho_i V_{tot}}{m_3} \text{ [g/kg LLDPE]}$$

$$\mathrm{V}_{\mathrm{tot}} = \frac{V_3}{\phi_3}$$

$$V_3 = \frac{m_3}{\rho_{av}} f$$

$$\rho_{av} = \sum_{i=1}^{3} \rho_i \phi_i$$

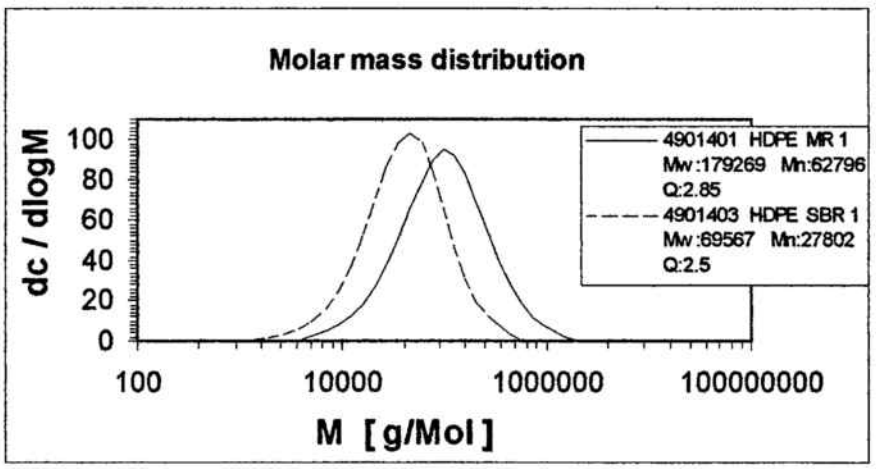
Llista de símbols

Símbol	Descripció	Unitats
ϕ_i	Fracció de volum del component i en el sistema ternari (i=1,2,3)	[-]
v_i	Fracció de volum del component i en la fase binària (i=1,2)	[-]
u_i	Fracció de volum del component i confinat en la part no-solvent de la fase ternària	[-]
g	Paràmetre d'interacció dependent de la concentració	[-]
ΔG_{mix}, ΔG_m	Energia lliure de mescla	[J/mol]
n	Fracció molar en la fase ternària	[-]
R	Constant dels gasos	[J/mol K]
T	Temperatura	[K]
V	Volum molar	[m^3/mole]
x	Fracció molar en la fase binària	[-]
χ	Paràmetre d'interacció dependent de la concentració	[-]
μ	Potencial químic	[J/mol]

Subíndexs	Descripció
1	Etilè
2	1-hexè
3	LLDPE
i	Component i
b	Fase binària
t	Fase ternària

Apèndix VII. Propietats del producte

La següent gràfica i taula mostren algunes propietats importants que determinen la qualitat del polímer produït:



PROBE	MW_SEC [g/mole]	MN_SEC [g/mole]	Mw/Mn [-]	density [g/cm^3]	C_6 [%]
MR 1	179269	62796	2.85	~,9472	0
SBR 1	69567	27802	2.5	~,9278	4,1

Probe MR1 és HDPE (homo-polimerització) produït en un microreactor mentre que SBR1 és LLDPE (co-polimerització) produït en el reactor Buchi IV.

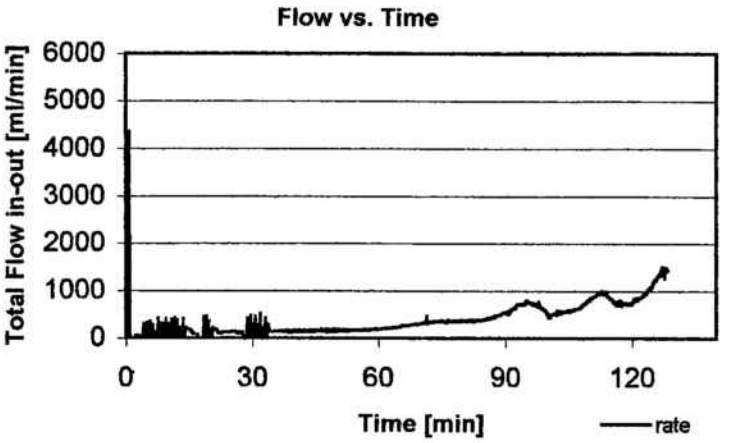
La polidispersitat és el pes molecular mig ponderat (M_w) dividit pel nombre mig de pes molecular (M_n). Per un catalitzador amb un únic tipus de centre actiu, com els catalitzadors de tipus metal·locè, s'obté una estreta distribució del pes molecular, i la polidispersitat té un valor de dos.

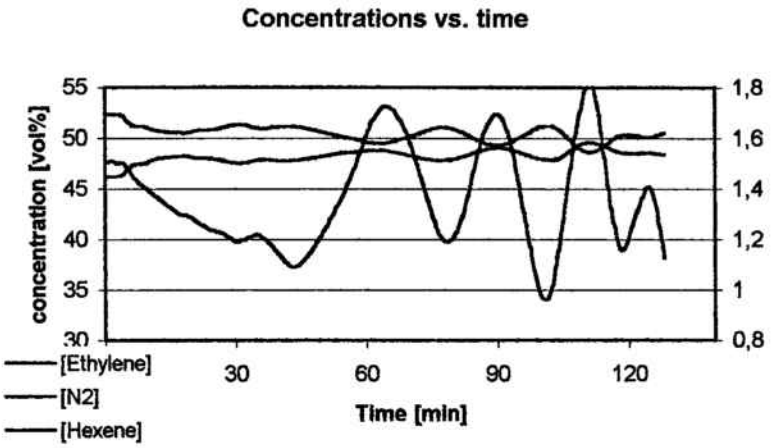
Els polímers produïts tenen un valor de polidispersitat lleugerament superior a dos. Tenint en compte que una fluctuació en la temperatura durant l'experiment té influència sobre aquest paràmetre, i que l'error inherent al càlcul dels pesos moleculars és força elevat, el valor obtingut és bo.

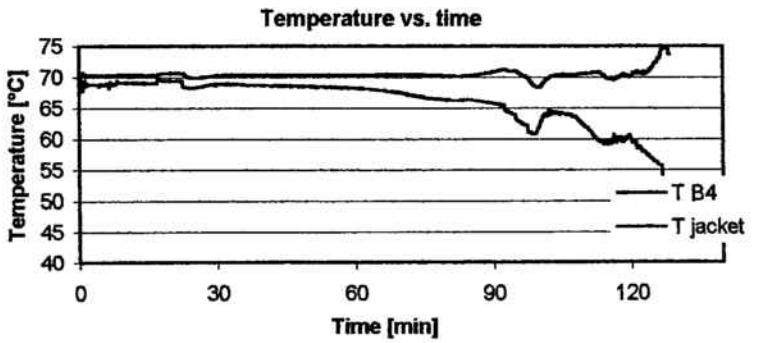
Les densitats dels polímers produïts estan dintre dels rangs de densitats donats en la taula 1 de la secció 1.1. Així, el polímer produït en el microreactor (MR1) és HDPE, i el produït en el Buchi IV (SBR1) és LLDPE.

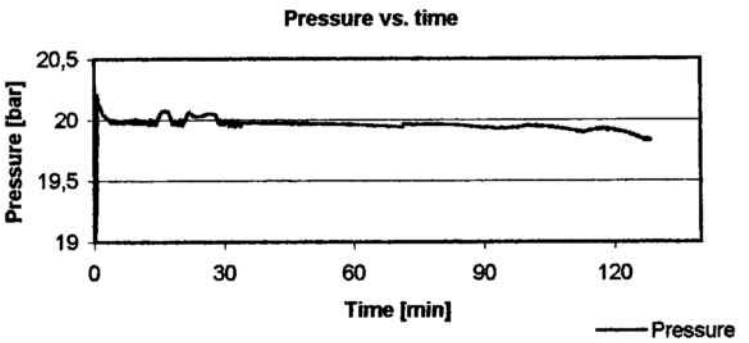
C_6 és la concentració de 1-hexè en el polímer.

Experiment	GEH010330	
Experimentator	Roger	
Catalyst preparation	metallocene	mm6/99
Catalyst	67,5	mg
TIBA	0,1065	mg
PE bed	75	g
Gas mixture		
[Ethylene]	50,0	vol.%
[Hexene]	1,5	vol.%
[Hydrogen]	0,0	vol.%
[N2]	48,5	vol.%
Total pressure	20,0	bar
Temperature	70,3	°C
Duration	129	min
Stirrer speed	600	rpm
Yield		
Total	-	g
PE produced	-	g
Yield	-	g PE/g cat

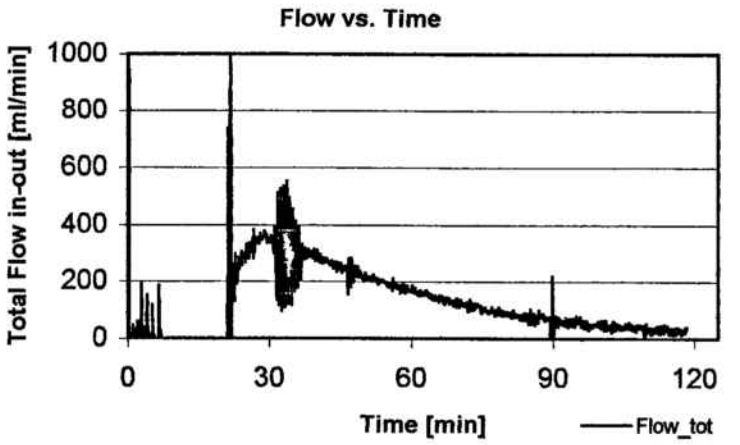


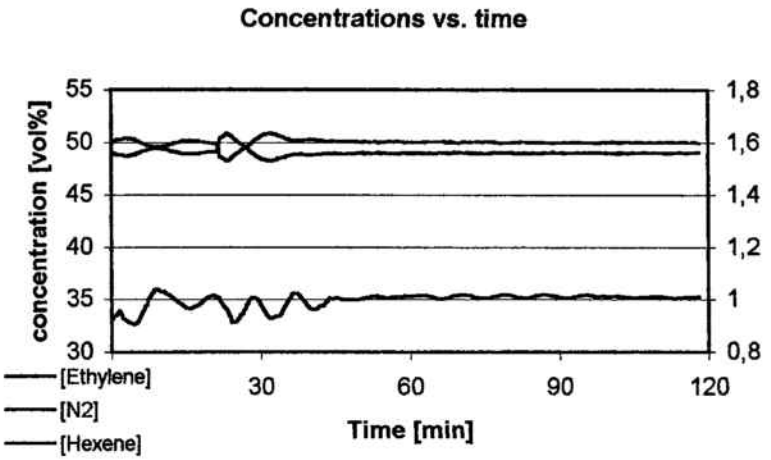


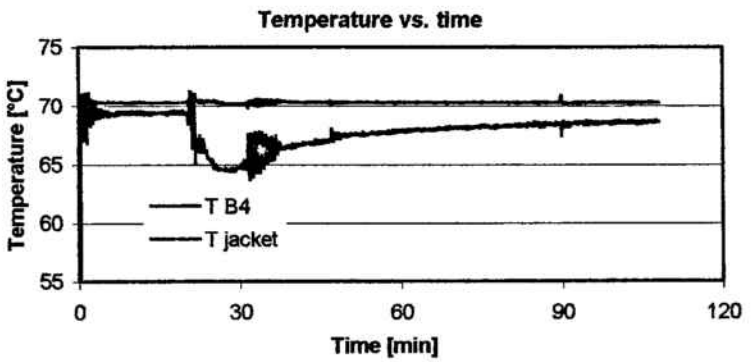


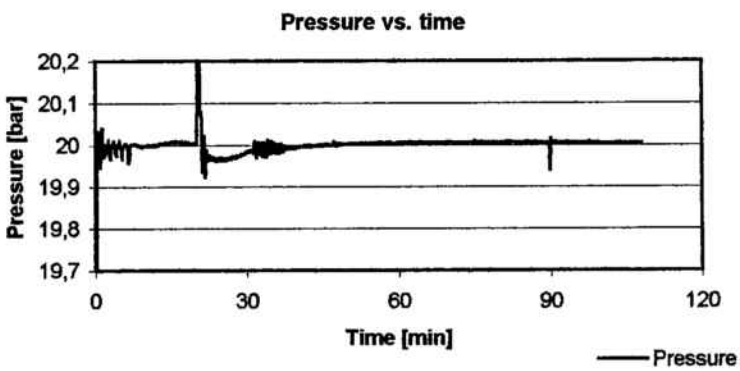


Experiment	**GEH010607**	
Experimentator	Roger	
Catalyst preparation	metallocene	mm6/99
Catalyst	22	mg
TIBA	0,1325	mg
PE bed	75	g
Gas mixture		
[Ethylene]	50,0	vol.%
[Hexene]	1	vol.%
[Hydrogen]	0,0	vol.%
[N2]	49	vol.%
Total pressure	20,0	bar
Temperature	70,3	°C
Duration	125	min
Stirrer speed	600	rpm
Yield		
Total	103,3	g
PE produced	28,3	g
Yield	1286	g PE/g cat

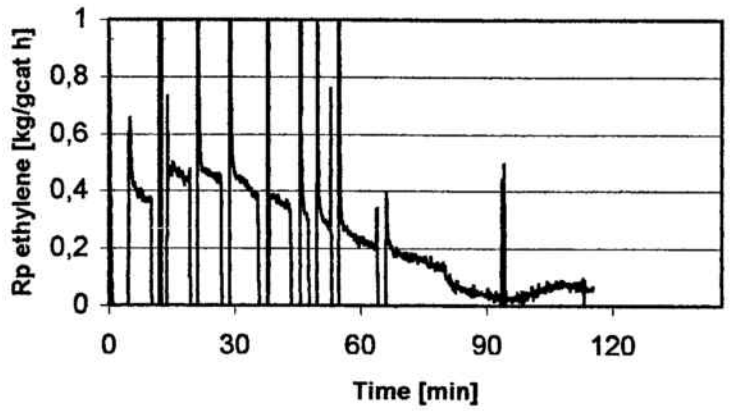




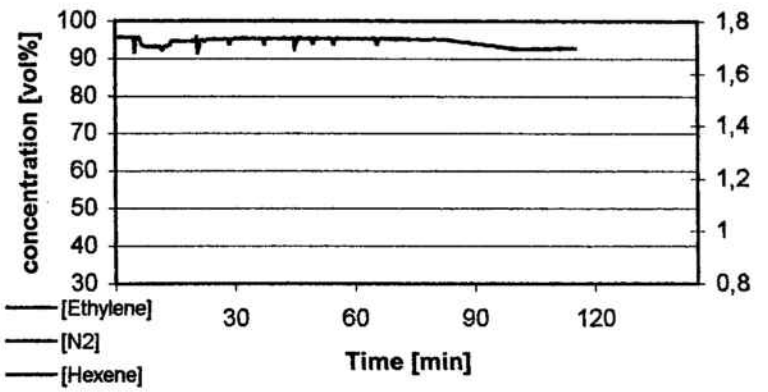




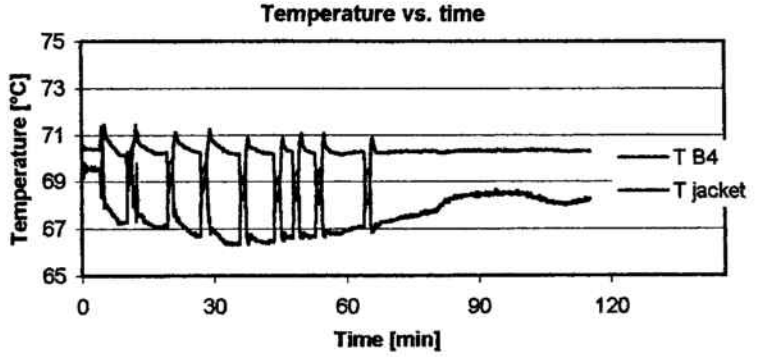
Experiment	**GEH010702**	
Experimentator	Roger	
Catalyst preparation	metallocene	mm6/99
Catalyst	50,4	mg
TIBA	0,1404	mg
PE bed	75	g
Gas mixture		
[Ethylene]	100,0	vol.%
[Hexene]	0	vol.%
[Hydrogen]	0,0	vol.%
[N2]	0	vol.%
Total pressure	20,0	bar
Temperature	70,2	°C
Duration	115	min
Stirrer speed	600	rpm
Yield		
Total	104	g
PE produced	29	g
Yield	575	g PE/g cat



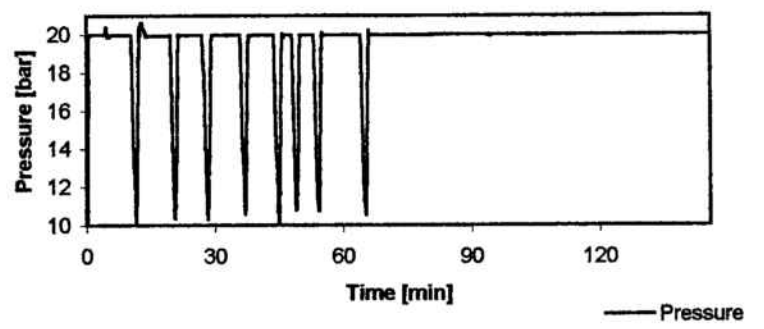
Concentrations vs. time



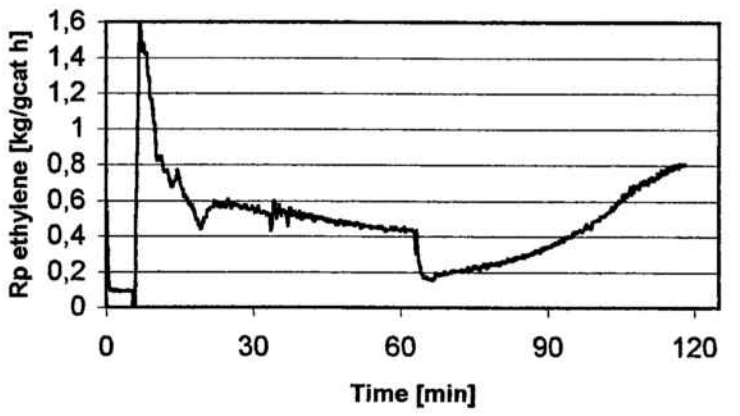
Temperature vs. time



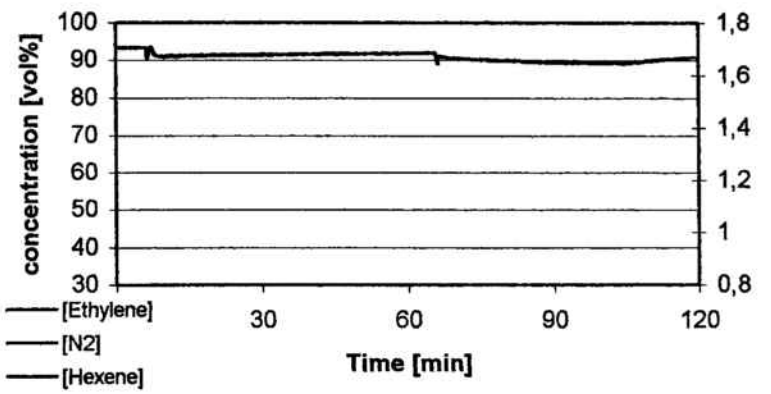
Pressure vs. time

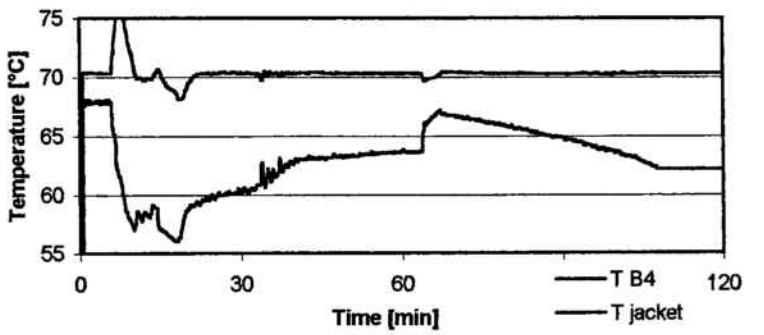


Experiment	**GEH010704**	
Experimentator	Roger	
Catalyst preparation	metallocene	mm6/99
Catalyst	98,3	mg
TIBA	0,1405	mg
PE bed	75,1	g
Gas mixture		
[Ethylene]	100,0	vol.%
[Hexene]	0	vol.%
[Hydrogen]	0,0	vol.%
[N2]	0	vol.%
Total pressure	20,0	bar
Temperature	70,3	°C
Duration	125	min
Stirrer speed	600	rpm
Yield		
Total	224	g
PE produced	148,9	g
Yield	1515	g PE/g cat

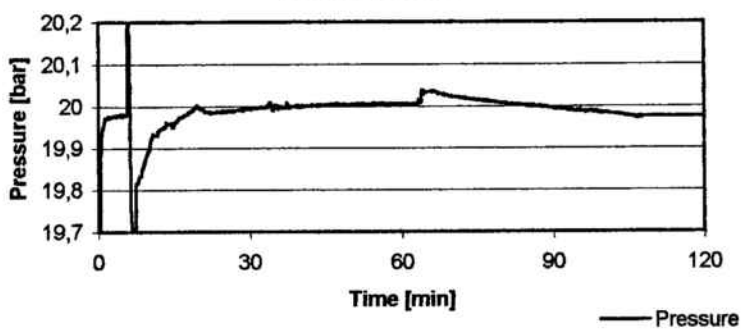


Concentrations vs. time

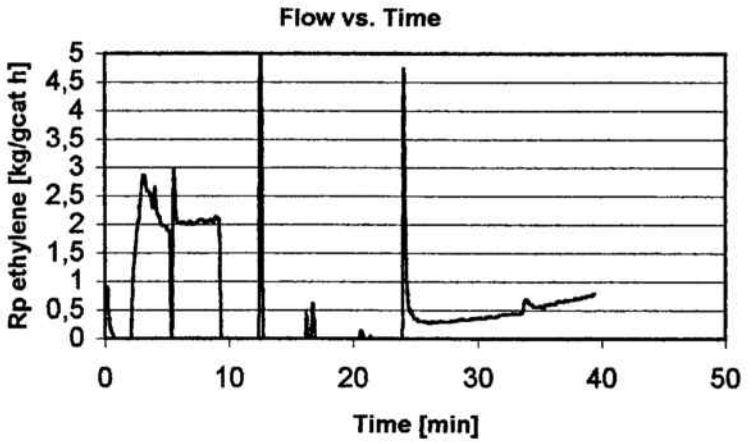


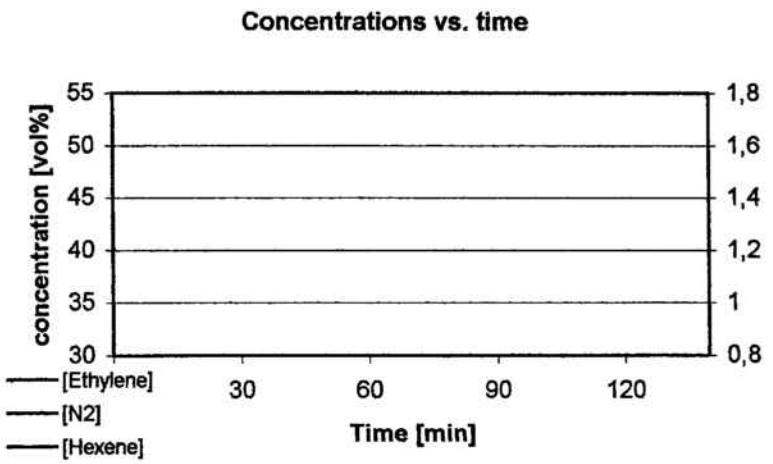


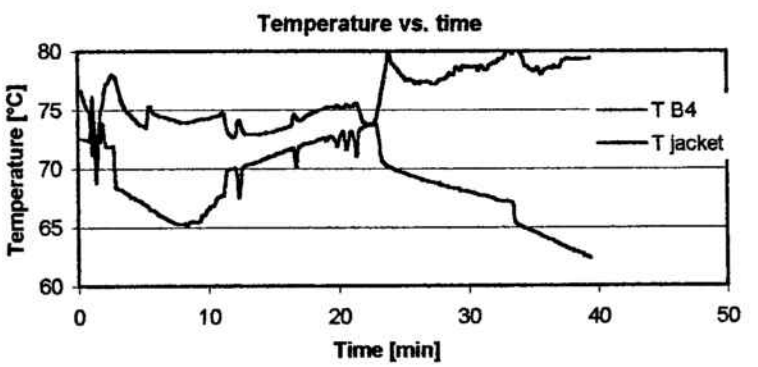
Pressure vs. time

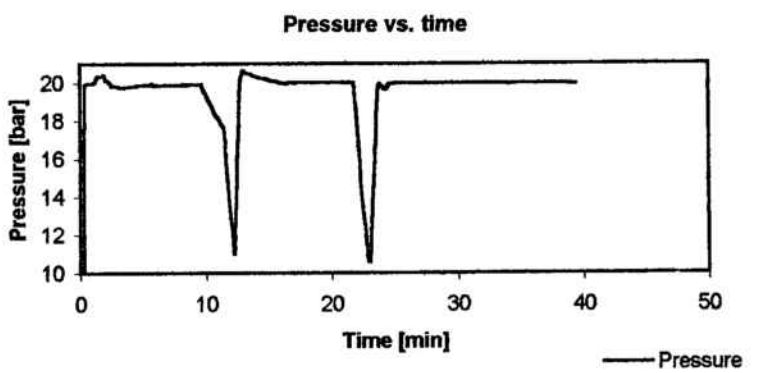


Experiment	**GEH010718**	
Experimentator	Roger	
Catalyst preparation	metallocene	mm6/99
Catalyst	52,3	mg
TIBA	0,1416	mg
PE bed	74,9	g
Gas mixture		
[Ethylene]	100,0	vol.%
[Hexene]	0	vol.%
[Hydrogen]	0,0	vol.%
[N2]	0	vol.%
Total pressure	20,0	bar
Temperature	76,1	°C
Duration	39	min
Stirrer speed	600	rpm
Yield		
Total	-	g
PE produced	-	g
Yield	-	g PE/g cat

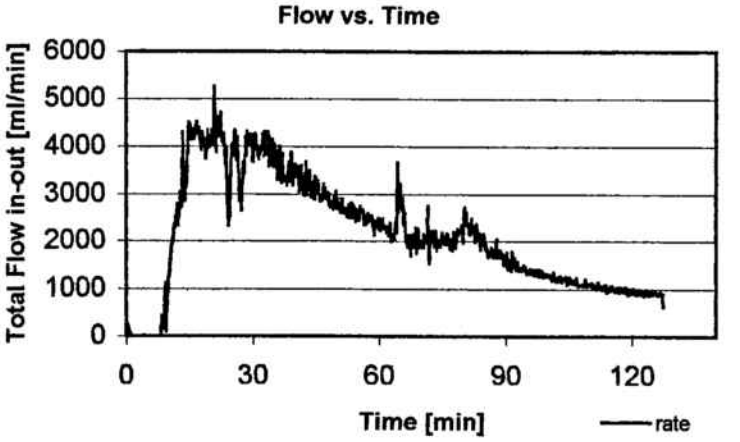


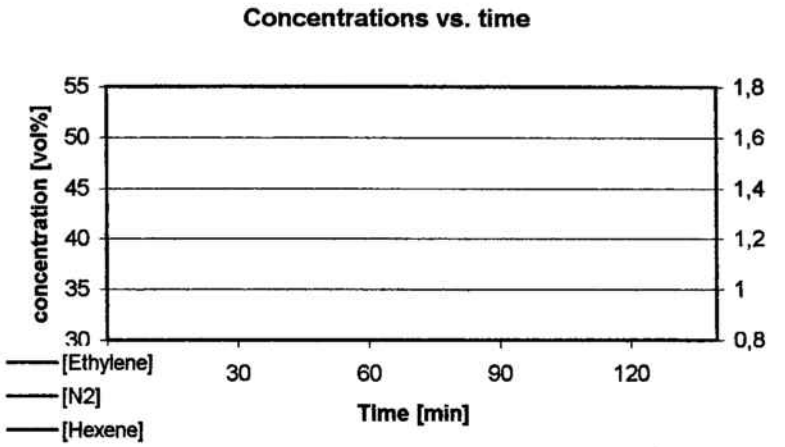


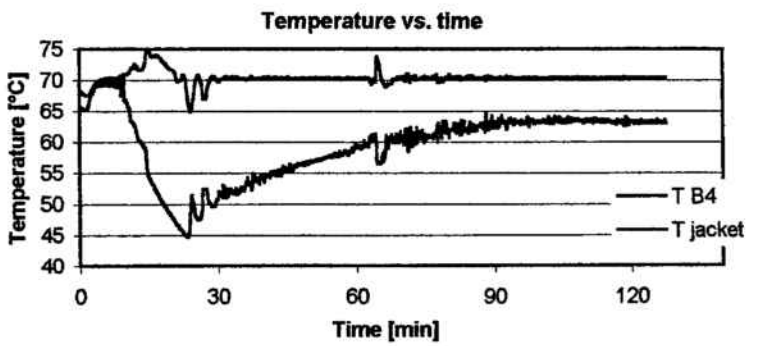


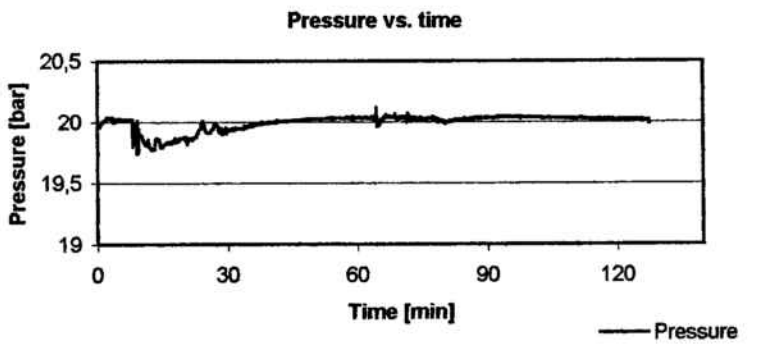


Experiment	**GEH010720**	
Experimentator	Roger	
Catalyst preparation	metallocene	mm6/99
Catalyst	41,4	mg
TIBA	0,1391	mg
PE bed	75	g
Gas mixture		
[Ethylene]	100,0	vol.%
[Hexene]	0	vol.%
[Hydrogen]	0,0	vol.%
[N2]	0	vol.%
Total pressure	20,0	bar
Temperature	70,4	°C
Duration	128	min
Stirrer speed	600	rpm
Yield		
Total	470,6	g
PE produced	395,6	g
Yield	9556	g PE/g cat





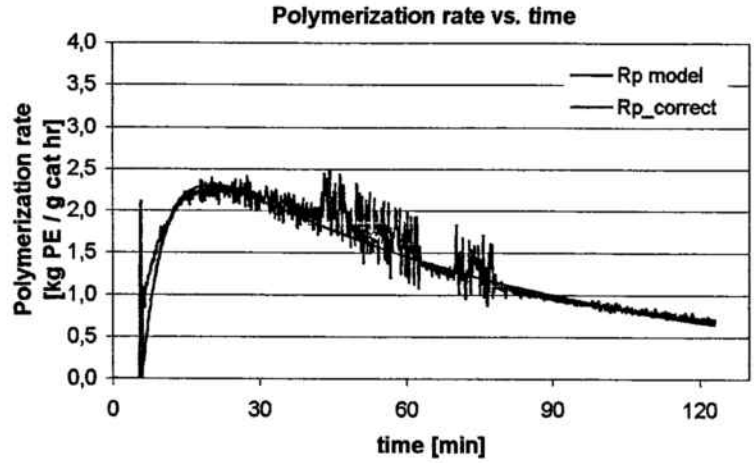


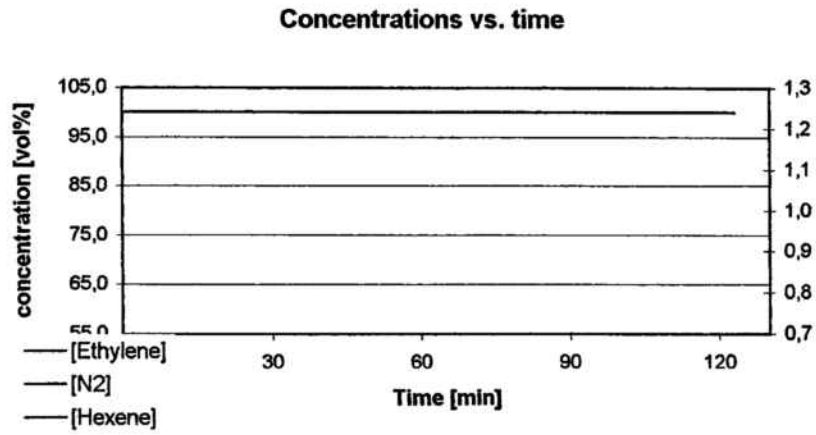


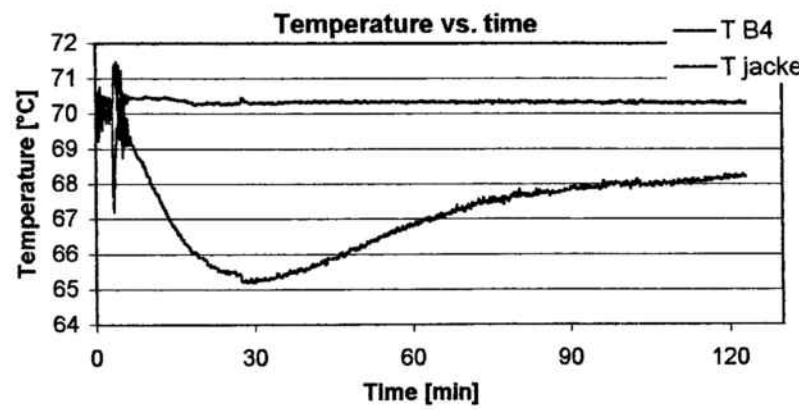
Experiment	**GEH010813**	
Experimentator	Roger	
Catalyst preparati	metallocene mm6/99	
Catalyst	29,1	mg
TIBA	142,3	mg
PTFE bed	74,9	g
Gas mixture		
[Ethylene]	100,0	vol.%
[Hexene]	0,0	vol.%
[Hydrogen]	0,0	vol.%
[N2]	0,0	vol.%
Average pressure	10,0	bar
Average temperat	70,3	°C
Duration	118	min
t start	5,57	min
Stirrer speed	600	rpm
Yield		
Total, weighded	176,1	g
LLDPE produced	101,2	g
Yield	3478	g PE/g cat
Yield,calc.	3,376	g PE/g cat
Yield,calc.	98,2	g PE
PE produced, calc	82,6	g
hexene cons., calc	0,0	g
Total LLDPE, calc	82,6	g
Total Yield, calc.	2839	g PE/g cat
Yield model	2724	g PE/g cat
kd	0,013	min-1
ki	0,22	min-1
Cm	10,2	kg/m3
kpC0	0,27	kgPE/(g cathr kg E/m3)
Rp max	2,41	kg PE/gcat h
Rp max model	2,30	kg PE/gcat h
Yield 60	1678	g PE/g cat
% 60	62	

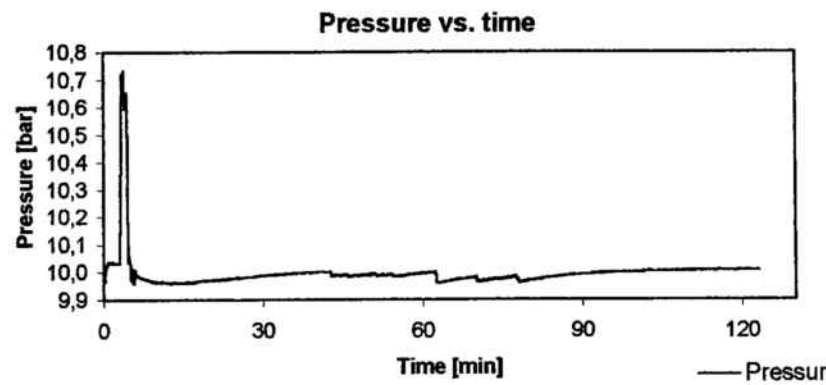
Remarks

Homo polymerization, isothermal mode









Experiment	**GEH010820**	
Experimentator	Roger	
Catalyst preparati	metallocene	mm6/99
Catalyst	30	mg
TIBA	150	mg
PTFE bed	74,95	g

Gas mixture

[Ethylene]	100,0	vol.%
[Hexene]	0,0	vol.%
[Hydrogen]	0,0	vol.%
[N2]	0,0	vol.%
Average pressure	10,0	bar
Average temperati	80,3	°C
Duration	118	min
t start	6,89	min
Stirrer speed	600	rpm

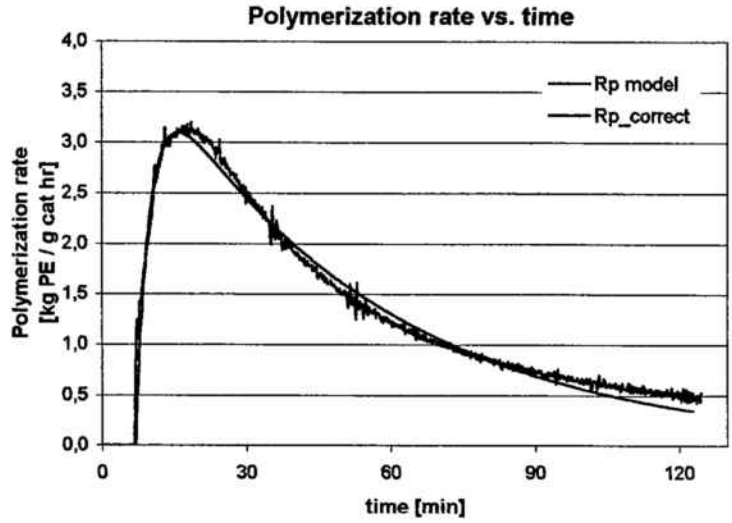
Yield

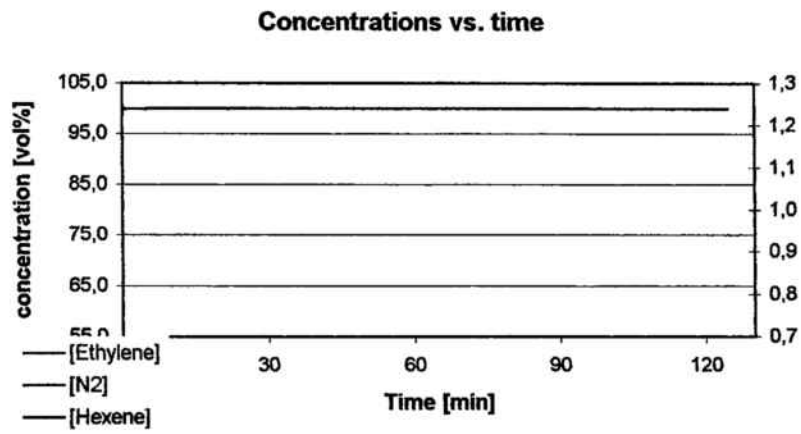
Total, weighded	181,1	g
LLDPE produced	106,15	g
Yield	3538	g PE/g cat
Yield,calc.	3,253	g PE/g cat
Yield,calc.	97,6	g PE
PE produced, calc	81,9	g
hexene cons., calc	0,0	g
Total LLDPE, calc	81,9	g
Total Yield, calc.	2729	g PE/g cat
Yield model	2685	g PE/g cat

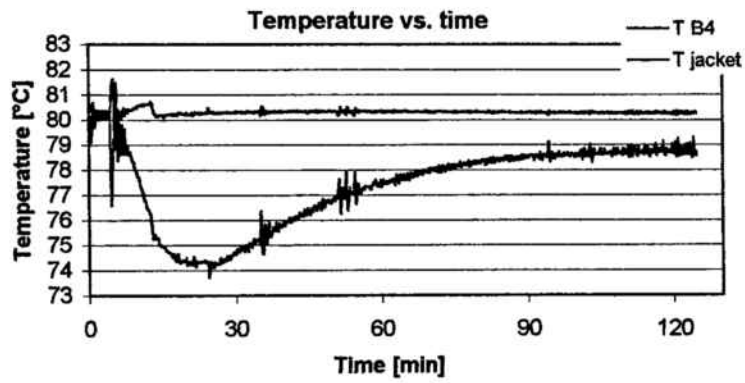
kd	0,021	min-1
ki	0,32	min-1
Cm	9,9	kg/m3
RpC0	0,38	kgPE/(g cathr kg E/m3)
Rp max	3,20	kg PE/gcat h
Rp max model	3,10	kg PE/gcat h
Yield 60	1925	g PE/g cat
% 60	72	

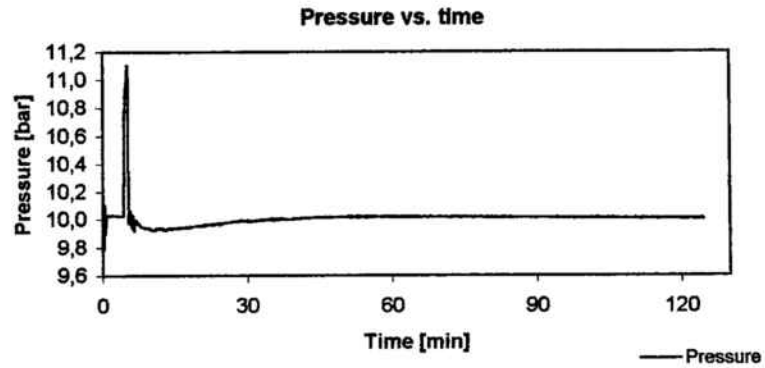
Remarks

Homo polymerization, isothermal mode







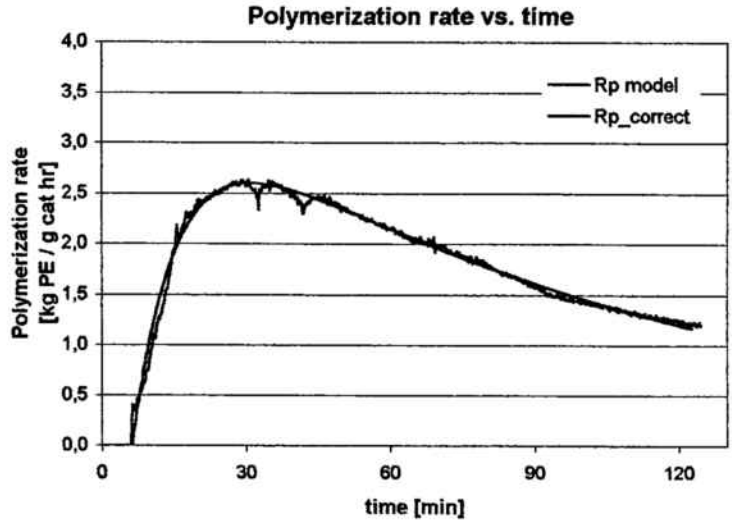


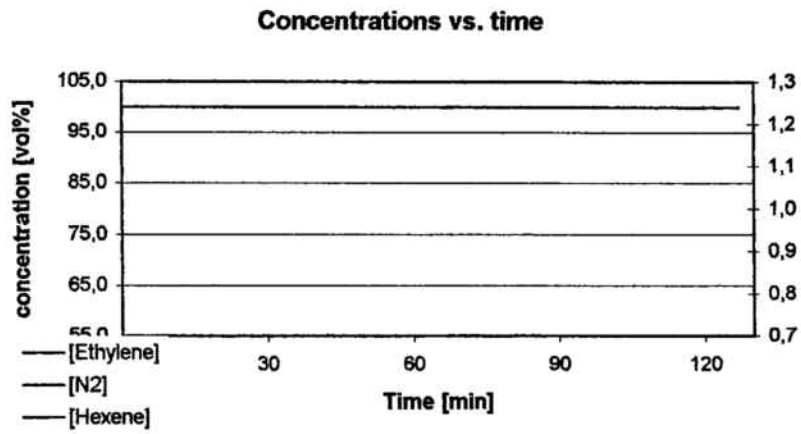
Experiment	**GEH010822**	
Experimentator	Roger	
Catalyst preparati	metallocene mm6/99	
Catalyst	31,3	mg
TIBA	152,3	mg
PTFE bed	74,9	g
Gas mixture		
[Ethylene]	100,0	vol.%
[Hexene]	0,0	vol.%
[Hydrogen]	0,0	vol.%
[N2]	0,0	vol.%
Average pressure	10,0	bar
Average temperat	60,3	°C
Duration	121	min
t start	6,22	min
Stirrer speed	600	rpm
Yield		
Total, weighded	225,5	g
LLDPE produced	150,6	g
Yield	4812	g PE/g cat
Yield,calc.	4,302	g PE/g cat
Yield,calc.	134,7	g PE
PE produced, calc	114,2	g
hexene cons., calc	0,0	g
Total LLDPE, calc	114,2	g
Total Yield, calc.	3647	g PE/g cat
Yield model	3659	g PE/g cat

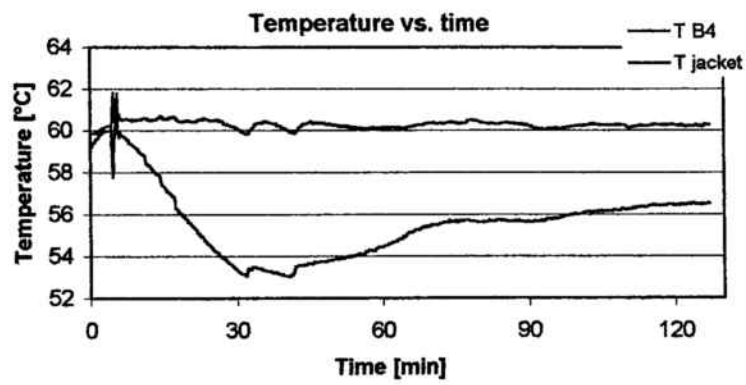
kd	0,010	min-1
ki	0,11	min-1
Cm	10,6	kg/m3
kpC0	0,31	kgPE/(g cathr kg E/m3)
Rp max	2,64	kg PE/gcat h
Rp max model	2,60	kg PE/gcat h
Yield 60	1,97	kg PE/g cat
% 60	54	

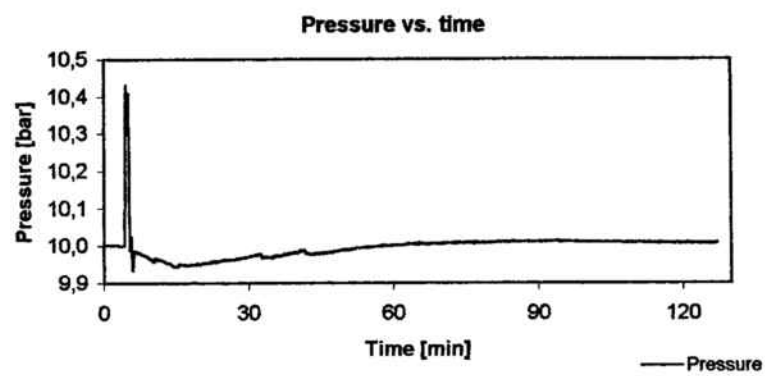
Remarks

Promo polymerization, isothermal mode









Experiment	**GEH010828**	
Experimentator	Roger	
Catalyst preparati	metallocene	mm6/99
Catalyst	30,2	mg
TIBA	152,3	mg
PTFE bed	75	g

Gas mixture

[Ethylene]	100,0	vol.%
[Hexene]	0,0	vol.%
[Hydrogen]	0,0	vol.%
[N2]	0,0	vol.%
Average pressure	10,0	bar
Average temperat	70,3	°C
Duration	112	min
t start	3,9	min
Stirrer speed	600	rpm

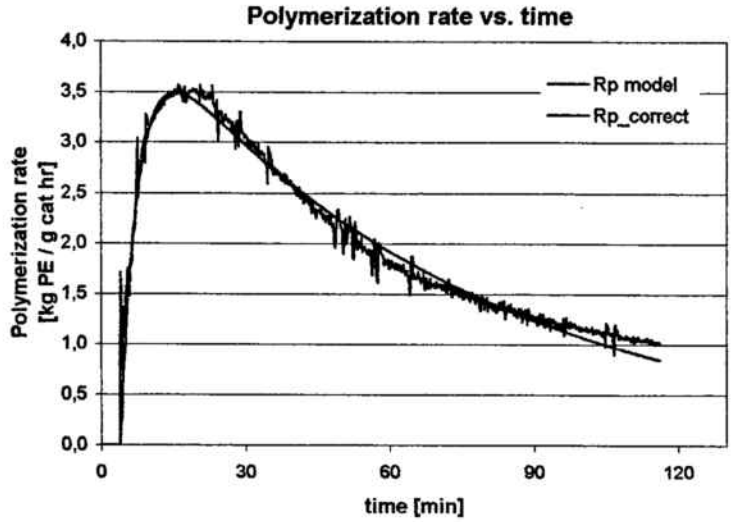
Yield

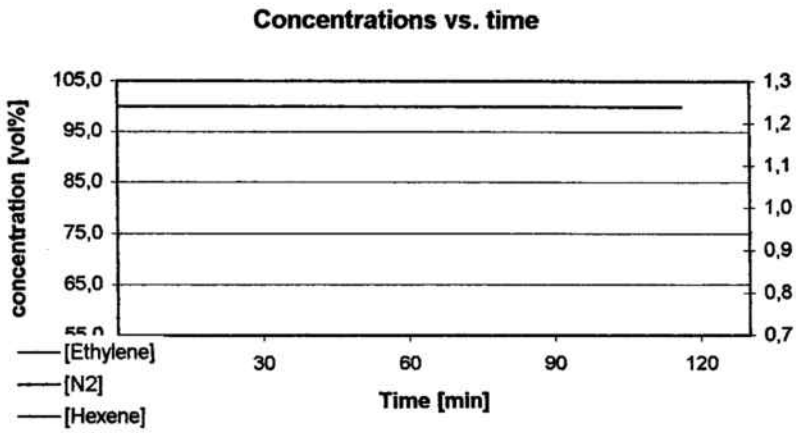
Total, weighded	220,5	g
LLDPE produced	145,5	g
Yield	4818	g PE/g cat
Yield,calc.	4,455	g PE/g cat
Yield,calc.	134,5	g PE
PE produced, calc	113,8	g
hexene cons., calc	0,0	g
Total LLDPE, calc	113,8	g
Total Yield, calc.	3769	g PE/g cat
Yield model	3741	g PE/g cat

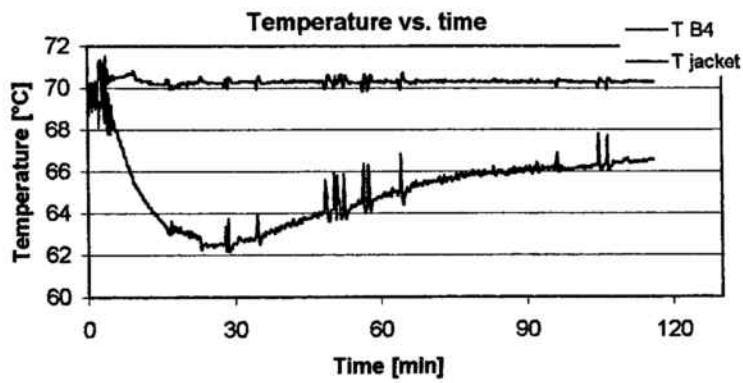
kd	0,015	min-1
ki	0,26	min-1
Cm	10,2	kg/m3
kpC0	0,41	kgPE/(g cathr kg E/m3)
Rp max	3,57	kg PE/gcat h
Rp max model	3,49	kg PE/gcat h
Yield 60	2,53	kg PE/g cat
% 60	68	

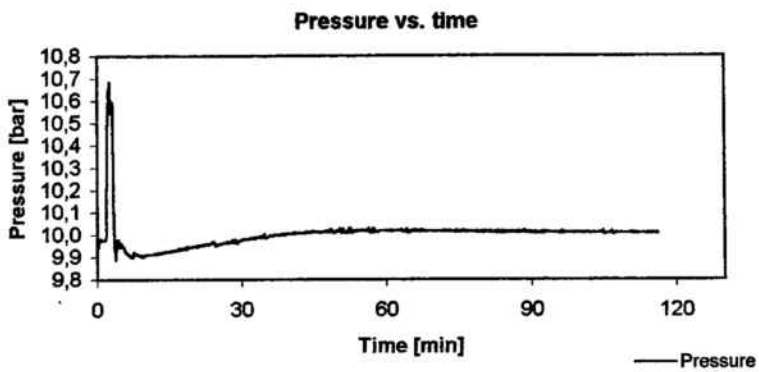
Remarks

Homo polymerization, isothermal mode









Experiment	**GEH010904**	
Experimentator	Roger	
Catalyst preparati	metallocene	mm6/99
Catalyst	30,1	mg
TIBA	158,3	mg
PTFE bed	75,1	g

Gas mixture

[Ethylene]	100,0	vol.%
[Hexene]	0,0	vol.%
[Hydrogen]	0,0	vol.%
[N2]	0,0	vol.%
Average pressure	10,0	bar
Average temperati	80,3	°C
Duration	119	min
t start	3,9	min
Stirrer speed	600	rpm

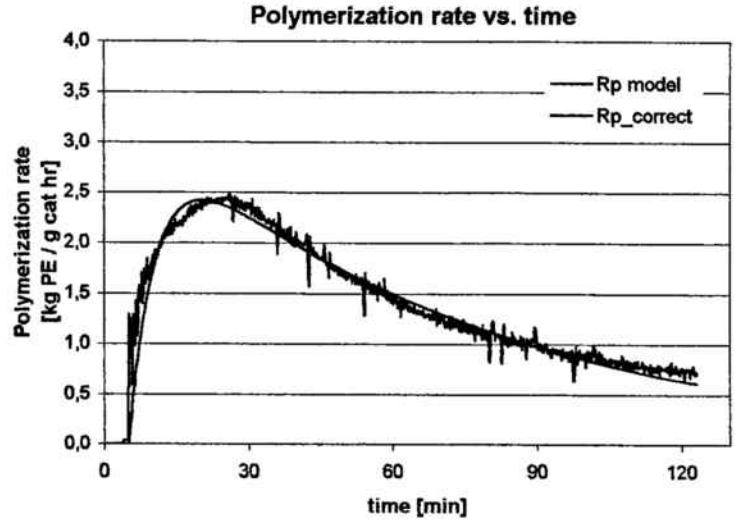
Yield

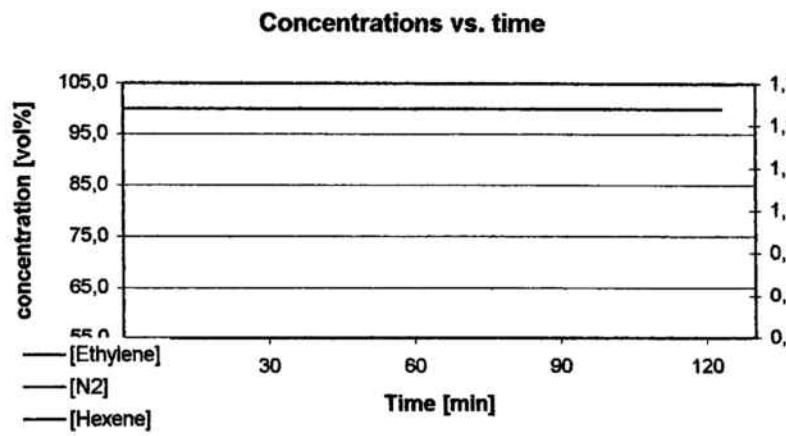
Total, weighded	184,4	g
LLDPE produced	109,3	g
Yield	3631	g PE/g cat
Yield,calc.	3,353	g PE/g cat
Yield,calc.	100,9	g PE
PE produced, calc	83,4	g
hexene cons., calc	0,0	g
Total LLDPE, calc	83,4	g
Total Yield, calc.	2772	g PE/g cat
Yield model	2737	g PE/g cat

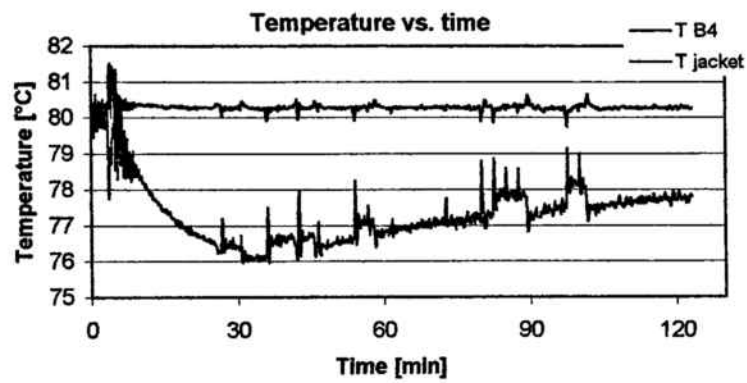
kd	0,014	min-1
ki	0,18	min-1
Cm	9,9	kg/m3
kpC0	0,30	kgPE/(g cathr kg E/m3)
Rp max	2,47	kg PE/gcat h
Rp max model	2,42	kg PE/gcat h
Yield 60	1,77	kg PE/g cat
% 60	65	

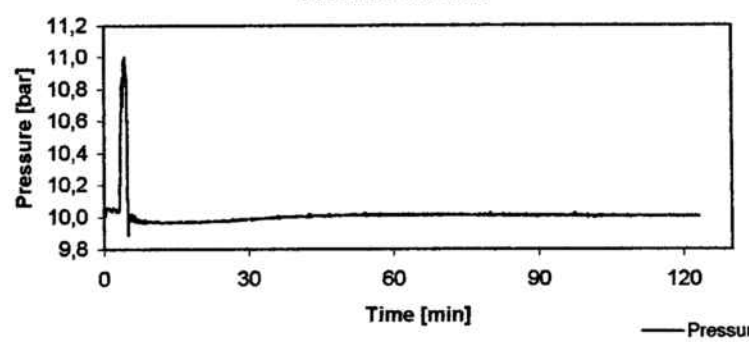
Remarks

Homo polymerization, isothermal mode









Experiment	**GEH010905**	
Experimentator	Roger	
Catalyst preparati	metallocene	mm6/99
Catalyst	30	mg
TIBA	156,3	mg
PTFE bed	74,9	g

Gas mixture

[Ethylene]	100,0	vol.%
[Hexene]	0,0	vol.%
[Hydrogen]	0,0	vol.%
[N2]	0,0	vol.%
Average pressure	10,0	bar
Average temperati	75,3	°C
Duration	119	min
t start	3,9	min
Stirrer speed	600	rpm

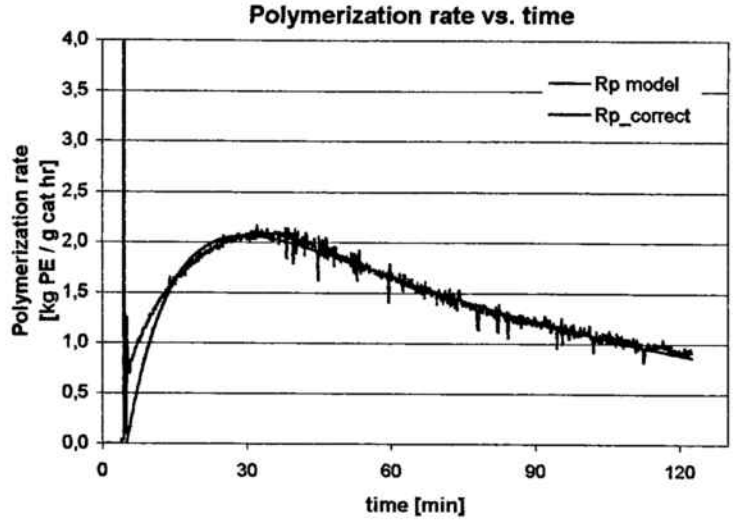
Yield

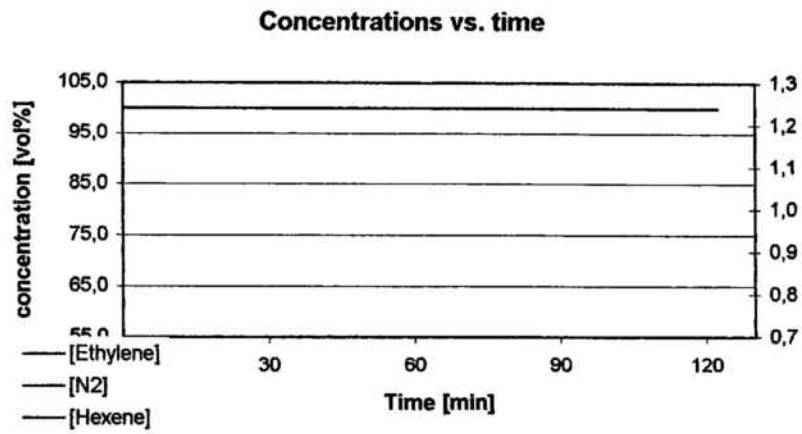
Total, weighded	187,6	g
LLDPE produced	112,7	g
Yield	3757	g PE/g cat
Yield,calc.	3,419	g PE/g cat
Yield,calc.	102,6	g PE
PE produced, calc	84,5	g
hexene cons., calc	0,0	g
Total LLDPE, calc	84,5	g
Total Yield, calc.	2818	g PE/g cat
Yield model	2761	g PE/g cat

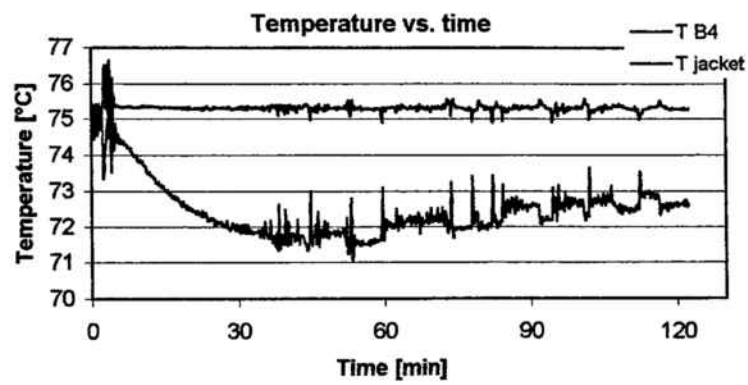
kd	0,011	min-1
ki	0,10	min-1
Cm	10,0	kg/m3
kpC0	0,27	kgPE/(g cathr kg E/m3)
Rp max	2,16	kg PE/gcat h
Rp max model	2,06	kg PE/gcat h
Yield 60	1,59	kg PE/g cat
% 60	58	

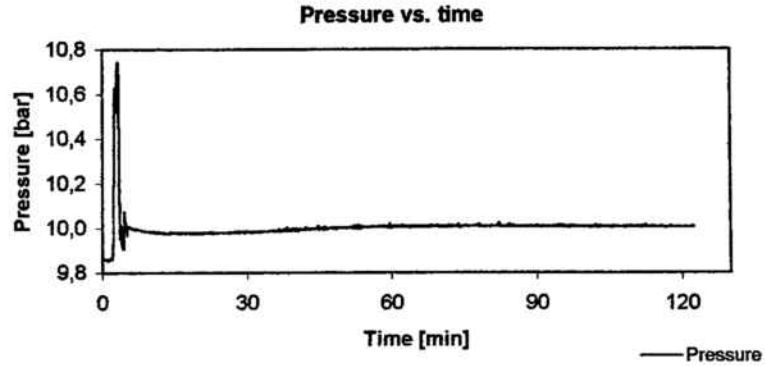
Remarks

Homo polymerization, isothermal mode









Experiment	**GEH010906**	
Experimentator	Roger	
Catalyst preparati	metallocene	mm6/99
Catalyst	30,6	mg
TIBA	162,4	mg
PTFE bed	74,8	g

Gas mixture

[Ethylene]	100,0	vol.%
[Hexene]	0,0	vol.%
[Hydrogen]	0,0	vol.%
[N2]	0,0	vol.%
Average pressure	10,0	bar
Average temperati	65,3	°C
Duration	118	min
t start	3,9	min
Stirrer speed	600	rpm

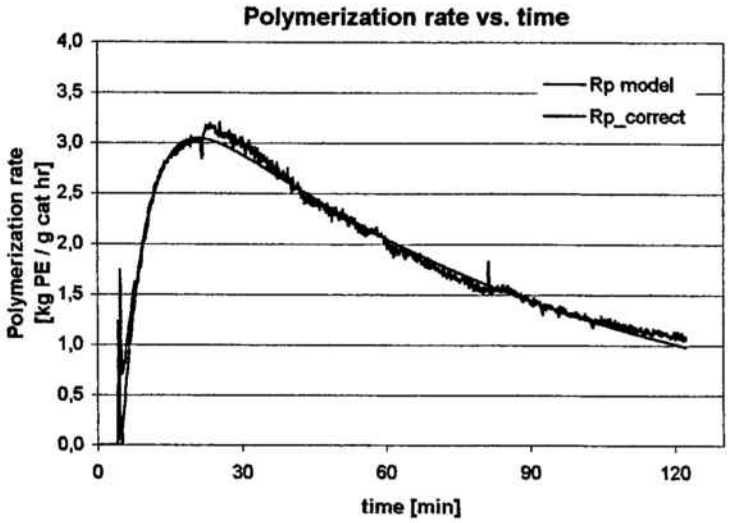
Yield

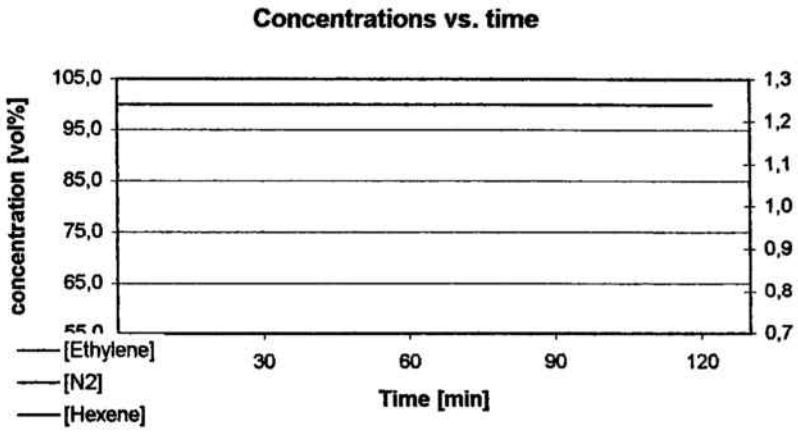
Total, weighded	225,2	g
LLDPE produced	150,4	g
Yield	4915	g PE/g cat
Yield,calc.	4,527	g PE/g cat
Yield,calc.	138,5	g PE
PE produced, calc	114,1	g
hexene cons., calc	0,0	g
Total LLDPE, calc	114,1	g
Total Yield, calc.	3729	g PE/g cat
Yield model	3696	g PE/g cat

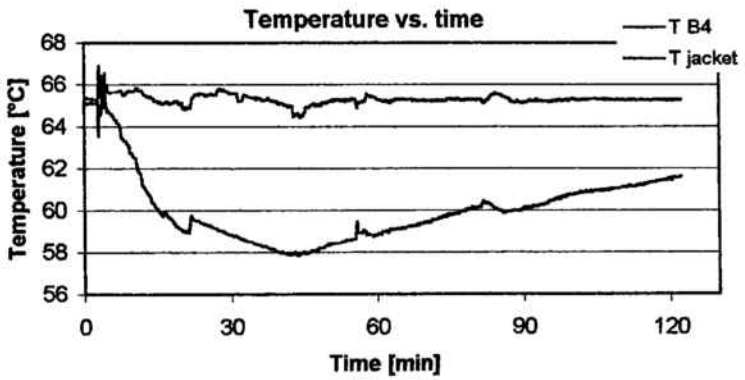
kd	0,012	min-1
ki	0,18	min-1
Cm	10,4	kg/m3
kpC0	0,36	kgPE/(g cathr kg E/m3)
Rp max	3,21	kg PE/gcat h
Rp max model	3,05	kg PE/gcat h
Yield 60	2,30	kg PE/g cat
% 60	62	

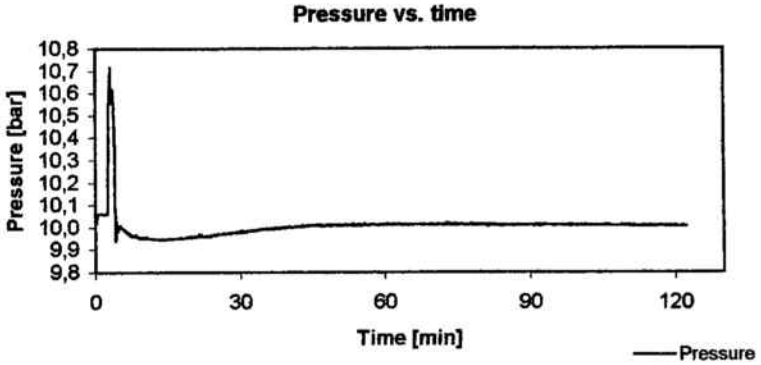
Remarks

Homo polymerization, isothermal mode









Experiment	**GEH010907**	
Experimentator	Roger	
Catalyst preparati	metallocene	mm6/99
Catalyst	30,6	mg
TIBA	157,3	mg
PTFE bed	75	g

Gas mixture

[Ethylene]	100,0	vol.%
[Hexene]	0,0	vol.%
[Hydrogen]	0,0	vol.%
[N2]	0,0	vol.%
Average pressure	10,0	bar
Average temperati	60,3	°C
Duration	119	min
t start	3,9	min
Stirrer speed	600	rpm

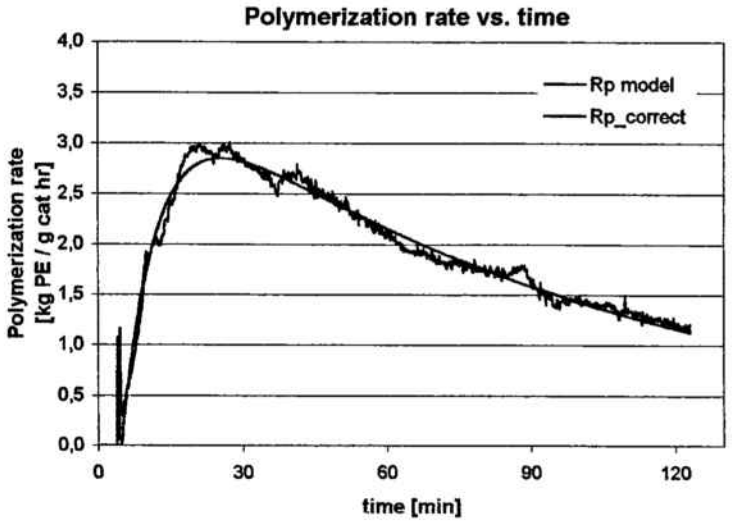
Yield

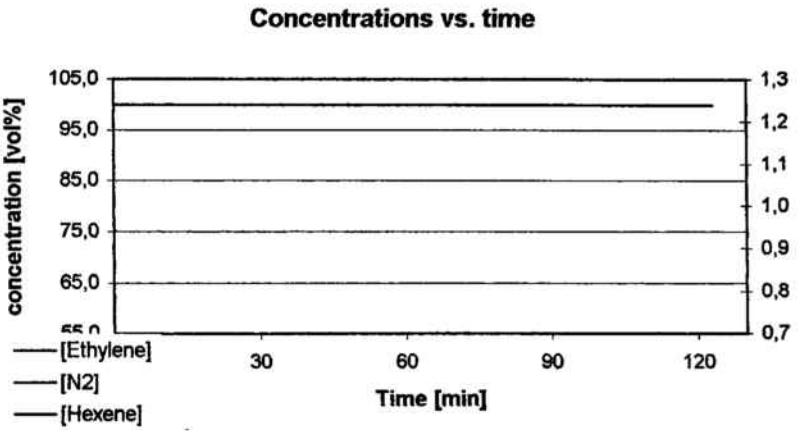
Total, weighded	227,5	g
LLDPE produced	152,5	g
Yield	4984	g PE/g cat
Yield,calc.	4,566	g PE/g cat
Yield,calc.	139,7	g PE
PE produced, calc	114,3	g
hexene cons., calc	0,0	g
Total LLDPE, calc	114,3	g
Total Yield, calc.	3737	g PE/g cat
Yield model	3732	g PE/g cat

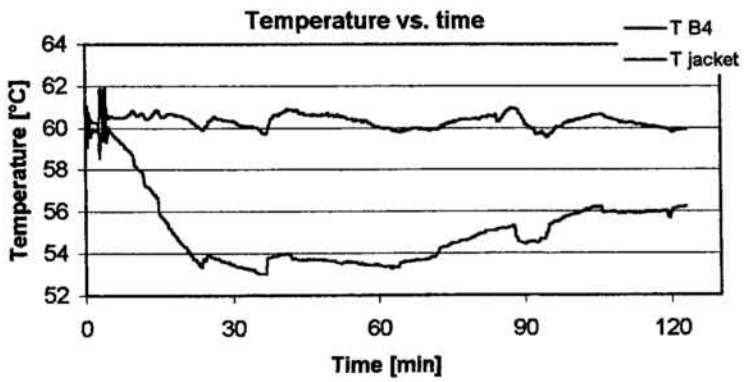
kd	0,010	min-1
ki	0,13	min-1
Cm	10,6	kg/m3
kpC0	0,33	kgPE/(g cathr kg E/m3)
Rp max	3,00	kg PE/gcat h
Rp max model	2,85	kg PE/gcat h
Yield 60	2,21	kg PE/g cat
% 60	59	

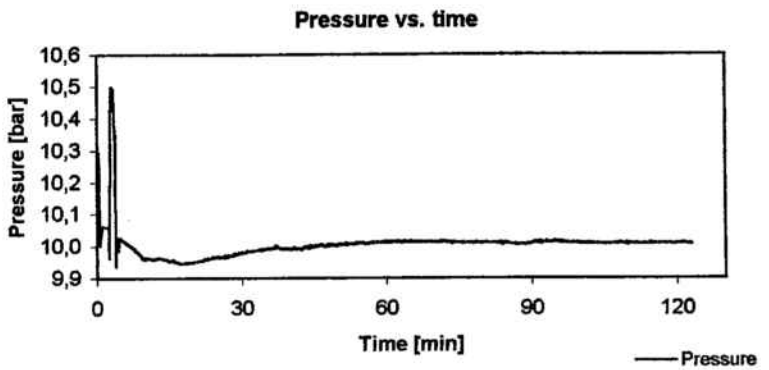
Remarks

Homo polymerization, isothermal mode









Experiment	**GEH010913**	
Experimentator	Roger	
Catalyst preparati	metallocene	mm6/99
Catalyst	31,2	mg
TIBA	153,7	mg
PTFE bed	75	g

Gas mixture

[Ethylene]	100,0	vol.%
[Hexene]	0,0	vol.%
[Hydrogen]	0,0	vol.%
[N2]	0,0	vol.%
Average pressure	10,0	bar
Average temperat	50,2	°C
Duration	118	min
t start	8	min
Stirrer speed	600	rpm

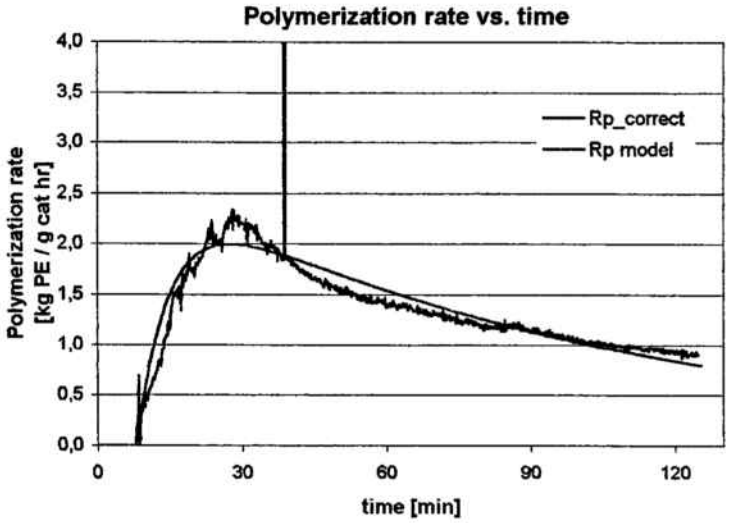
Yield

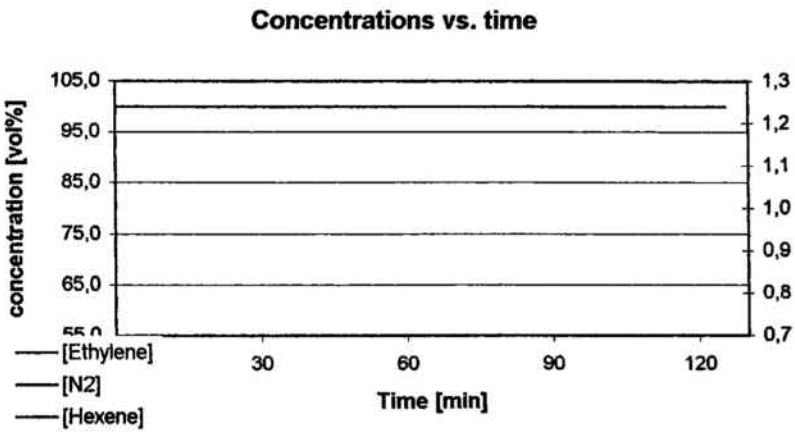
Total, weighded	181,4	g
LLDPE produced	106,4	g
Yield	3410	g PE/g cat
Yield,calc.	3,085	g PE/g cat
Yield,calc.	96,3	g PE
PE produced, calc	94,0	g
hexene cons., calc	0,0	g
Total LLDPE, calc	94,0	g
Total Yield, calc.	3014	g PE/g cat
Yield model	2558	g PE/g cat

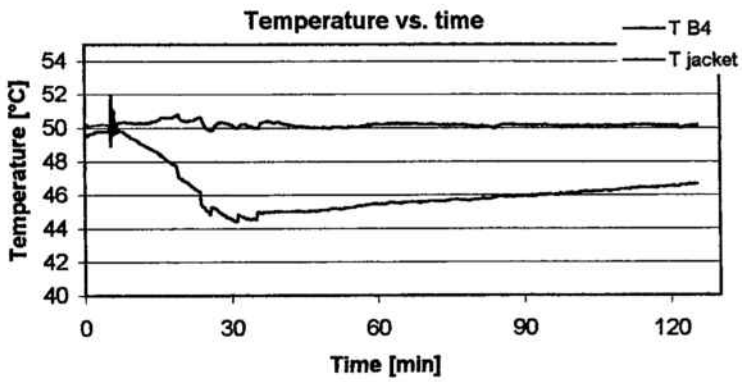
kd	0,010	min-1
ki	0,15	min-1
Cm	10,9	kg/m3
kpC0	0,22	kgPE/(g cathr kg E/m3)
Rp max	178,13	kg PE/gcat h
Rp max model	2,00	kg PE/gcat h
Yield 60	1,46	kg PE/g cat
% 60	57	

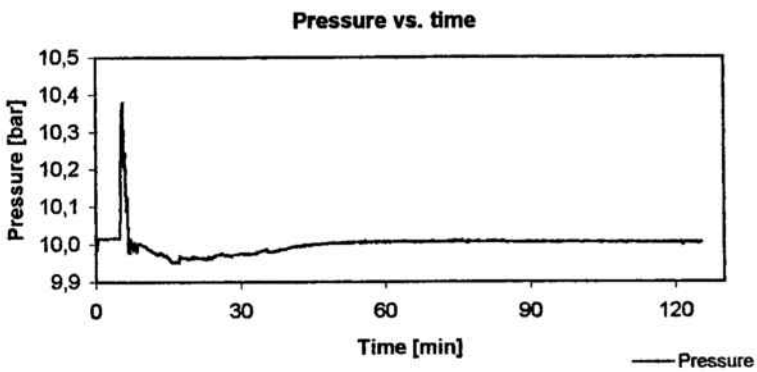
Remarks

Homo polymerization, isothermal mode









...VERSITAT DE BARCELONA
...blioteca de Ciències ...