

# Hidrogenación de poli-olefinas a alta presión

Matias Menossi<sup>1\*</sup>, Juan M. Milanesio<sup>1</sup>, Laura J. Rovetto<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Grupo de Investigación y Desarrollo en Tecnología Química (IDTQ), Facultad de Ciencias Exactas Físicas y Naturales, Universidad Nacional de Córdoba (UNC), CONICET, Córdoba, Argentina.

Fecha de recepción del manuscrito: 07/02/2017

Fecha de aceptación del manuscrito: 23/04/2017

Fecha de publicación: 15/09/2017

**Resumen**— La hidrogenación de sustratos de interés para obtener materiales con propiedades deseadas es de importancia industrial. En este trabajo se estudió a nivel experimental la hidrogenación a alta presión de Polibutadienos (PBs) de bajo índice de polidispersión, llevada a cabo para obtener Polietilenos (PEs) lineales de baja densidad con índices de polidispersión cercanos a la unidad. Para ello, y con la hipótesis de alcanzar elevadas velocidades de reacción, se operó un reactor batch bajo condiciones que propician la hidrogenación en una única fase fluida, a diferencia de lo que sucede en la hidrogenación convencional, la cual se efectúa en presencia de al menos dos fases fluidas. Se presentan resultados sobre grado de saturación de PB obtenidos en un reactor de volumen constante, en rangos apropiados de condiciones. El máximo grado de hidrogenación medido fue 86 %. Los datos experimentales obtenidos confirman preliminarmente que, a una dada densidad global, la condición de homogeneidad fluida implica mayores grados de hidrogenación que los obtenidos en presencia de dos o más fases fluidas. Además, el grado de hidrogenación se incrementa con el incremento del tiempo de reacción. Los PEs modelo son de utilidad para estudios sobre la relación entre estructura y propiedades físicas. Los resultados obtenidos en este trabajo son de utilidad en el desarrollo de procesos de hidrogenación para otros sustratos.

**Palabras clave**—hidrogenación batch, polibutadieno, alta presión.

**Abstract**— Hydrogenation of substrates of interest to obtain materials with desired properties is of industrial importance. In this work, high pressure hydrogenation of polybutadienes (PBs) of low polydispersity index was carried out to obtain linear low density polyethylenes (PEs) with polydispersity indexes close to unity. To this end, and with the hypothesis of achieving high reaction rates, A batch reactor was operated under conditions that favor hydrogenation in a single fluid phase; as opposed to conventional hydrogenation, which is carried out in the presence of at least two fluid phases. Results on the degree of saturation of PB obtained in a constant volume reactor in appropriate ranges of conditions are presented. The highest degree of hydrogenation measured was 86%. The obtained experimental data preliminarily confirm that, at a given overall density fluid homogeneity condition implies a higher degree of hydrogenation than those obtained in the presence of two or more fluid phases. Moreover, the degree of hydrogenation increases with increasing reaction time. Model PEs are useful for studies on the relationship between structure and physical properties. The obtained results in this work are useful in future development of hydrogenation processes for other substrates.

**Keywords**— batch hydrogenation, polybutadiene, high pressure.

## INTRODUCCIÓN

El polietileno (PE) o polieteno es un polímero, es decir, una molécula formada por unidades repetitivas de etileno. Su estructura molecular es la más simple dentro de los polímeros carbonados, ya que está constituida por enlaces simples carbono-carbono saturados por átomos de hidrógeno. Es el plástico de mayor producción en el mundo, con más de 60 millones de toneladas anuales. Sus aplicaciones son múltiples: bolsas, películas, envases, artículos de bazar, tubos, juguetes, etc. Se obtiene a partir de la polimerización de su monómero, el etileno, y puede ser producido por diferentes reacciones de polimerización por adición: radicalaria (con o sin catalizador), aniónica y

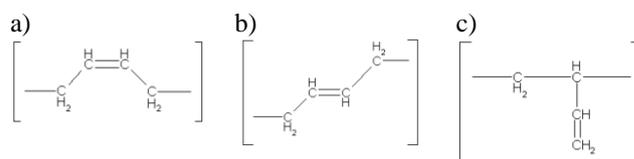
catiónica. De acuerdo al tipo de reacción con que es obtenido este material, se obtienen distintas estructuras moleculares que dan lugar a distintas propiedades físicas finales. El polietileno de baja densidad (LDPE) es el tipo más frecuente de PE y se obtiene por polimerización radicalaria a alta presión (desde 2000 atmósferas). La estructura molecular final es difícil de controlar mediante este proceso, dando lugar a una distribución de pesos moleculares ancha en las cadenas poliméricas finales y a la presencia de gran cantidad de ramificaciones (aproximadamente 2 ramificaciones cada 100 átomos de carbono). Esto genera un material amorfo, blando, transparente y de baja cristalinidad. Por su parte, el polietileno de alta densidad (HDPE), se obtiene también a través de un proceso radicalario pero a baja presión (10 a 80 atmósferas) y en presencia de un catalizador organometálico, capaz de reducir drásticamente la cantidad de ramificaciones en las cadenas poliméricas finales. Éste método genera cadenas lineales de polímero capaces de

Dirección de contacto:

Matias Menossi, Avenida Vélez Sarsfield 1611 Ciudad Universitaria, X5016 GCA, 0351-153521440, matiasmenossi@gmail.com

interaccionar entre sí por fuerzas de Van der Waals, lo cual genera un material más denso y a su vez más rígido. Por último, existe un material con propiedades intermedias entre el LDPE y el HDPE conocido como polietileno lineal de baja densidad (LLDPE). También se obtiene mediante una reacción radicalaria que utiliza un catalizador organometálico. La estructura molecular final tiene cadenas lineales con ramificaciones de tan solo dos carbonos pendientes. Esta estructura brinda al material buena resistencia y dureza pero a la vez flexibilidad sin uso de plastificantes. Sin embargo, en ninguno de estos procesos es posible controlar el peso molecular, su distribución ni la estructura de las cadenas poliméricas. LLDPEs con bajos índices de polidispersión (PD, parámetro que se obtiene del cociente del peso molecular medio en peso ( $M_w$ ) y el peso molecular medio en número ( $M_n$ ) e indica la distribución de tamaños de cadena en el polímero final cuyo valor es 1 cuando todas las cadenas tienen la misma longitud y valores mayores a medida que se ensancha la distribución), pueden obtenerse por hidrogenación de Polibutadienos (PBs) de bajo índice de PD (Cassano y Valles, 1998), es decir, saturando los dobles enlaces de un polímero de estructura controlada y con insaturaciones en su estructura molecular. El PB es un homopolímero amorfo, producido a partir de la polimerización del 1,3 butadieno. Existen distintos tipos de PB, clasificables según el tipo de dobles ligaduras presentes en su estructura molecular. Estas dobles ligaduras pueden presentarse en conformaciones cis, trans o vinílicas (ver Fig. 1). A temperatura ambiente y para pesos moleculares de hasta 100.000 g/mol, el PB es un líquido altamente viscoso y transparente. En general se cuantifica el porcentaje relativo de cada uno de los tipos de conformaciones presentes en el producto final por espectroscopia infrarroja (FTIR) o por resonancia magnética nuclear (RMN). El PB se puede hidrogenar para obtener un polímero muy similar al LLDPE. Específicamente la hidrogenación de PB genera un copolímero poli(etileno-co-1-buteno) con mayor o menor proporción de comonómero 1-buteno, de acuerdo al porcentaje relativo de enlaces 1,2-vinilo en el PB original. La hidrogenación de compuestos pesados insaturados, convencionalmente, se lleva a cabo en presencia de dos o más fases fluidas, pues la inmiscibilidad del subsistema binario ‘Sustrato pesado + Hidrógeno’ no puede ser evitada con el agregado de un solvente, si la presión del sistema se mantiene baja (en términos relativos). Esto implica que durante la reacción habrá una fase vapor constituida principalmente por hidrógeno y en parte por el solvente, y una fase líquida compuesta por el compuesto insaturado, el solvente y el hidrógeno disuelto. La presencia de una interfase entre la fase líquida y la fase vapor implica menores velocidades de transferencia de masa. La reacción puede llevarse a cabo usando catalizadores heterogéneos u homogéneos. El tiempo de reacción, utilizando catalizadores del tipo homogéneos, para alcanzar la hidrogenación completa es de alrededor de 24 horas, y el proceso precisa de altas temperaturas y presiones (Perez 2003).

Rocheffort et al (Rocheffort et al., 1979) describen el proceso de obtención de LLDPEs monodispersos por diversos métodos con catalizadores homogéneos (solubles en ciclohexano) y heterogéneos, siendo el más exitoso el uso



**Fig. 1.** Distintas configuraciones de dobles enlaces presentes en la estructura molecular del PB: a) doble ligadura 1,4-cis; b) doble ligadura 1,4-trans; c) doble ligadura 1,2-vinilo.

de un catalizador de paladio y una solución de PB en ciclohexano, en un reactor parcialmente lleno con la solución y agitado. Experiencias desafortunadas sin agitación resultaban en hidrogenación incompleta, posiblemente por lenta difusión del polímero hacia y desde el catalizador sólido. Resultados de experiencias posteriores indican que –para polímeros en solución en presencia de un catalizador metálico (Pd o Ni) el polímero se ubica sobre la superficie del catalizador, donde se realizan la saturación de las dobles ligaduras ó el intercambio del hidrógeno o del deuterio de la cadena, en forma prácticamente completa.

Sin embargo, es posible tener al hidrógeno y al compuesto pesado insaturado en una única fase usando un solvente especial en estado supercrítico o quasicrítico. Si la reacción se desarrolla en una única fase, eso implica un aumento en la velocidad de transferencia de masa y, por lo tanto, un menor tiempo de reacción. En principio, bajo condiciones de homogeneidad fluida, sería posible llevar a cabo la reacción de hidrogenación de PB en menor tiempo comparada con la reacción convencional. Piqueras et al (Piqueras et al., 2008) demostraron que, para la hidrogenación de aceite de girasol, usando platino como catalizador y propano como solvente, la reacción puede ser llevada a cabo doce veces más rápido que en el proceso convencional. Para hidrogenar el PB bajo condiciones supercríticas, el solvente (o mezcla solvente) debería ser capaz de disolver simultáneamente al PB, al hidrógeno ( $H_2$ ) y a los productos de reacción. La gran asimetría de la mezcla reactiva, la cual es debida en parte a la diferencia de tamaño entre las moléculas de  $H_2$  y PB, implica un gran nivel de inmiscibilidad en ausencia del solvente supercrítico o mezcla solvente a alta presión. Al efecto de identificar condiciones de miscibilidad en relación con la hidrogenación de PB, Milanésio (Milanésio, 2010) estudió experimentalmente transiciones de fases a alta presión (puntos de niebla) de sistemas PB+solvente, y de sistemas ternarios y cuaternarios de importancia en la hidrogenación de PB; y sugirió el uso de mezclas de solventes, en lugar de solventes puros, para efectuar la hidrogenación. Esa opción, entre otras, se investiga en el presente trabajo.

El sistema ‘PB + mezcla solvente +  $H_2$ ’ debería ser homogéneo en las condiciones de temperatura, presión, y rango de concentración de PB, bajo las cuales el proceso de hidrogenación es llevado a cabo. Lo mismo debería suceder para al menos algunos de los correspondientes subsistemas. En este sentido Menossi et al. (Menossi et al., 2016), utilizando el método isocórico-isoplético, obtuvieron información presión-volumen-temperatura (PVT) y puntos de burbuja experimentales para los compuestos puros n-propano (C3), dietil éter (DEE), dimetil éter (DME) y n-pentano (C5); para las mezclas binarias C3 + C5 y C3 + DEE, y para la mezcla ternaria C3 + DEE + PB. El método

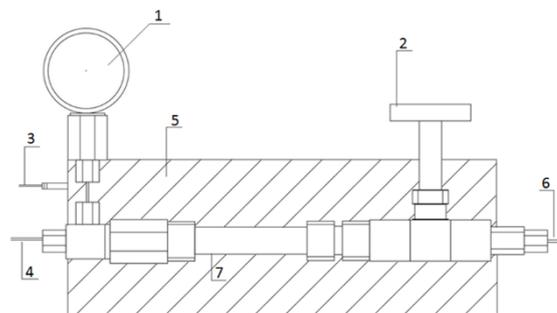
isocórico – isoplético ha sido usado por varios autores para medir densidades de mezclas, trayectorias presión vs temperatura a densidad y composición constante, además de puntos de rocío y/o de burbuja (Acosta-Perez et al., 2009) (Velez et al., 2009) (Velez et al., 2010) (Velez et al., 2010) (Di Nicola et al., 1998) (Yurttas et al., 1994). En un proceso de calentamiento a densidad global constante (isocórico) y a composición global constante (isoplético) es posible intersectar una dada frontera de fases más de una vez (Diamond, 1996). No hay indicios de que ello haya ocurrido durante el desarrollo del presente trabajo, ya que sólo se evidenciaron cruces simples de fronteras de fases.

El propósito de este trabajo es doble: [a] Por un lado se busca encontrar, a nivel experimental, las condiciones bajo las cuales una serie de sistemas constituidos por PB, hidrógeno y una mezcla de solventes (en ausencia de catalizador) son homogéneos. [b] El segundo objetivo es encontrar las condiciones en que se maximiza el grado de saturación de PB, después de haber sido hidrogenado en presencia de un catalizador. Las tareas del objetivo [a] permiten identificar condiciones convenientes para la posterior hidrogenación de PB. Se presentan, entre otros, resultados sobre grado de saturación de PB, obtenidos en un reactor de volumen constante, en rangos de condiciones apropiados. Los experimentos fueron llevados a cabo variando tanto la densidad global (es decir la masa total cargada, tanto de polímero como de solvente, dividida por el volumen del reactor, indistintamente del número de fases en su interior) como la composición global de la mezcla en estudio.

## MATERIALES

En este trabajo se utilizaron dos PBs que fueron sintetizados mediante polimerización aniónica a alto vacío en una atmósfera inerte. El primer PB obtenido tiene un peso molecular promedio en número ( $M_N$ ) de 1590 g/mol y un peso molecular promedio en peso ( $M_W$ ) de 1760 g/mol. El peso molecular de este PB es significativamente menor que los pesos moleculares de los PBs utilizados en trabajos previos (Diamond, 1996). El segundo PB usado (PB2) tiene  $M_N = 23.500$  g/mol y  $M_W = 30.900$  g/mol. Para mayor facilidad, estos datos junto con la polidispersión (PD) quedan expuestos en la Tabla 1.

Para conocer las distribuciones de pesos moleculares del PB con los que se trabajó, se aplicó cromatografía de permeación en gel (GPC). Los parámetros de temperatura, tipo de solvente y caudal usados para llevar a cabo la técnica cromatográfica fueron: 25 °C, tolueno y 1 ml/min, respectivamente. Se utilizó un cromatógrafo Waters (515 HPLC Pump, Refractive Index Detector 2414, Rheodyne 7725i Injector).



**Fig. 2.** Esquema del aparato experimental: [1] Manómetro. [2] Válvula de carga/descarga de gases. [3] Cartuchos calefactores (resistencias). [4] Termocopla. [5] Camisa de aluminio. [6] Línea de alimentación de gases. [7] Celda/reactor.

**TABLA 1.** PESO MOLECULAR PROMEDIO EN PESO ( $M_W$ ) Y PROMEDIO EN NÚMERO ( $M_N$ ), Y POLIDISPERSIÓN (PD) DE LOS PBs DE ESTE TRABAJO.

	$M_n$ (g/mol)	$M_w$ (g/mol)	PD
Polibutadieno 1 (PB1)	1.590	1.760	1,1
Polibutadieno 2 (PB2)	23.500	30.900	1,3

Para la separación se utilizaron cuatro columnas de diferentes porosidades: 500, 10.000, 100.000 y 1.000.000 Å, utilizando patrones de poliestireno, cuyas constantes de Mark-Houwink se detallan en la Tabla 2.

El Dietil éter (DEE) o éter etílico, con un grado de pureza 99.8% w/w, fue provisto por Dorwill (Grand Bourg, Buenos Aires, Argentina); el propano (C3) con una pureza 99% w/w fue provisto por Transportadora de Gas del Sur (Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina); el n-pentano (C5) con una pureza de 95% w/w fue provisto por Sintorgan (Villa Martelli, Buenos Aires, Argentina); el éter metílico, o dimetil éter (DME) cuyo grado de pureza es superior al 99% fue provisto por Sigma Aldrich (Sheboygan Falls, Wisconsin, USA); el tolueno, con una pureza de 99,9% w/w fue provisto por Anedra (Tigre, Buenos Aires, Argentina); el metanol, con grado de pureza 99,9% w/w, fue provisto por Anedra (Tigre, Buenos Aires, Argentina). Finalmente el hidrógeno con una pureza 99,99% w/w fue provisto por Air liquide, (Argentina); el catalizador: Wilkinson con grado de pureza 99,99% w/w fue provisto por Strem Chemicals, Inc. (Newburyport, USA) y el co-catalizador, trifenilfosfina, con una pureza  $\geq 95\%$  (GC) fue provisto por Sigma Aldrich (Buchs, Werdenberg, Suiza).

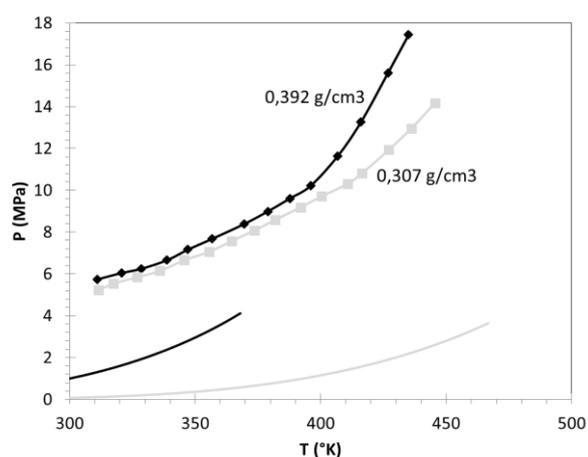
Los PBs utilizados son líquidos altamente viscosos. El PB de mayor peso molecular (PB2) presenta una mayor viscosidad en comparación al otro polímero (ver Tabla 1). En cambio, el catalizador y el co-catalizador son sólidos.

## MÉTODOS

En un experimento típico, una celda de volumen constante es cargada con cantidades conocidas de los componentes de

una mezcla. Luego se mide la presión a una temperatura especificada, y ello se repite cubriendo el rango de temperatura de interés.

El resultado es una curva (o “trayectoria”) presión vs. temperatura a volumen global constante o a densidad global constante (isocora) y composición global constante (isopleta). Esta curva es entonces una isopleta-isocora. Una discontinuidad en la pendiente de la curva implica modificaciones en el escenario de fases dentro de la celda. Es decir, esta técnica también es capaz de brindar información de puntos de rocío o de burbuja del sistema. A temperaturas (y presiones) suficientemente altas, el sistema puede alcanzar una región homogénea. La celda se utiliza además como reactor, cargando en la misma los reactivos, solventes, y un catalizador, y llevándola a una temperatura considerada apropiada para que la reacción química tenga lugar.



**Figura 3.** Presión absoluta en función de temperatura para el sistema C3 + DEE + PB1 + H<sub>2</sub> a composición global y a densidad global constantes. Presión de vapor de compuestos puros: línea negra: C3 (NIST); línea gris: DEE (Polikhronidi, 2011). Rombos negros: experimento 6 (Tabla 3):  $\rho=0.392$  g/cm<sup>3</sup>, PB1=3.02%. Cuadrados grises: experimento 7 (Tabla 3):  $\rho=0.307$  g/cm<sup>3</sup>, PB1=3.01%. Marcadores consecutivos están conectados con líneas rectas para una mejor visualización.

La Fig. 2 muestra un esquema del equipo utilizado. La celda/reactor fue diseñada y construida por los autores del presente trabajo. La celda es cilíndrica y de volumen constante (12,23 cm<sup>3</sup>), y está construida en acero inoxidable. Cuenta con un diámetro interior de 1/2” y un espesor de 2,5 mm de pared. Posee una válvula para cargar y descargar los solventes (Véase Fig. 2).

El equipo cuenta con un controlador de temperatura PID (Novus N480D) que utiliza una termocupla tipo K, y actúa sobre dos resistencias calefactoras (de 250 W cada una).

Un cilindro removible de aluminio envuelve a la celda, actuando como una camisa calefactora. Ésta es de sección anular, y está cortada longitudinalmente en dos partes. En ella, se insertan las resistencias. La celda, la camisa, las resistencias, y la válvula se ubican todas dentro de una cámara aislada térmicamente.

La temperatura del contenido de la celda se mide con una termocupla tipo K. Las dos termocuplas (celda y controlador) se calibraron utilizando sensores patrón. El

equipo de calibración es un isotech fast-cal médium (ISO 9000 dry block calibrator, range 30 to 350 celsius, accuracy: 0,3 celsius). La incertidumbre en los valores registrados de temperatura se estima en el orden de  $\pm 0,5$  °C.

La presión de la mezcla fluida contenida en la celda se mide utilizando un manómetro tipo bourdon (marca: Winters. serie PFP. Presión máxima: 280 bar. Exactitud:  $\pm 2,5$  bar.). El manómetro se calibró utilizando una balanza de pesos muertos (Fluke P3124-3, hydraulic deadweight tester, accuracy 0,008 %).

En cuanto a la determinación de las cantidades de los componentes cargados en la celda/reactor, se usó una balanza de precisión BP 210 D Sartorius (exactitud  $\pm 0,001$ g) para cuantificar las masas del PB, del catalizador y del co-catalizador; y otra BP 410 Sartorius ( $\pm 0,01$ g) para los líquidos y los componentes gaseosos, a excepción del H<sub>2</sub>. Se entiende por componentes “gaseosos” los que lo son en condiciones ambiente.

**TABLA 2.** CONSTANTES DE MARK-HOUWINK USADAS EN EL LA DETERMINACIÓN DE PESOS MOLECULARES DE POLIBUTADIENO EN TOLUENO A 25°C CON ESTÁNDARES DE POLIESTIRENO.

	k (ml/g)	a
Poliestireno	0,012	0,710
Polibutadieno	0,016	0,765

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las condiciones de los ensayos sobre transiciones de fases en sistemas no reactivos se detallan en la Tabla 3, y los resultados de los experimentos reactivos en la Tabla 4. Se decidió trabajar especificando una fracción en masa global de PB en el orden de 3 %. La razón ‘masa de catalizador/masa de PB’ se definió en aproximadamente 1:10, y la razón ‘masa de catalizador/masa de co-catalizador’ se mantuvo en 1:3, de acuerdo con experiencias anteriores (Milanesio *et al.* 2014). En estas tablas se informan, entre otras cosas, las incertidumbres estimadas en las densidades globales, y en las fracciones en masa globales de los componentes. Las mezclas-solvente que se usaron en este trabajo son C3 + DEE y C5 + DME. Las mismas cumplen con los criterios propuestos en las refs (Milanesio *et al.* 2012) (Milanesio *et al.* 2010): [a] La hidrogenación del PB bajo condiciones de homogeneidad fluida, o de mayor compresibilidad, podría efectuarse utilizando una mezcla de dos solventes de distinta polaridad. Tal mezcla se favorecería la disolución tanto del sustrato (PB), parcialmente polar, como la del producto de reacción, polibutadieno parcialmente hidrogenado (PBH), relativamente apolar. [b] Uno de los solventes debe tener mayor peso molecular que el otro. [c] Uno de los componentes de la mezcla solvente debería ser volátil, lo cual permite acceder a regiones monofásicas bajo condiciones relativamente moderadas de temperatura y presión. En este trabajo las mezclas-solvente siempre tuvieron aproximadamente una proporción de sus dos componentes igual a uno a uno en masa. Se obtuvieron trayectorias isocóricas/isopléticas en el espacio P vs T para experimentos no reactivos los cuales se llevaron a cabo en condiciones que se informan en la Tabla 3. Las curvas P vs. T se presentan exclusivamente en forma gráfica. Esto se

hace en las Figuras 3 a 5. Esta información indica en qué rangos de presión y, por ende, de temperatura se deben llevar a cabo los ensayos de hidrogenación según se desee que los mismos procedan bajo condiciones de mayor o menor compresibilidad. Por ejemplo, a partir de la información obtenida en el experimento 6 (ver Tabla 3 y Fig. 3), se concluye que, para realizar un experimento de hidrogenación en una región de mayor compresibilidad, la temperatura debe ser mayor que 396 K, o, equivalentemente, la presión (absoluta) debe ser mayor que

10,2 MPa, para una densidad global de 0,392 g/ml y porcentaje másico global de C3 de 50,1% (temperatura y presión no son independientes entre sí en un experimento batch a volumen global constante).

Las Figs. 3 a 5 muestran en todos los casos que la presión se incrementa con la temperatura a composición global y densidad global constantes. Una discontinuidad en la pendiente de una curva como alguna de las de las Figs. 3-5

**TABLA 3.** EXPERIMENTOS SIN REACCIÓN QUÍMICA EFECTUADOS PARA LOS SISTEMAS PB1 + C3 + DEE + H2, PB2 + C3 + DEE + H2 Y PB1 + DME + C5 + H2

	Exp 6	Exp 7	Exp 15	Exp 16	Exp 18	Exp 19
Mn del PB (g/mol)	1.590	1.590	1.590	1.590	23.500	23.500
PD del PB	1,1	1,1	1,1	1,1	1,3	1,3
Mezcla solvente	C3 (1) + DEE (2)	C3 (1) + DEE (2)	C5 (2) + DME (1)	C5 (2) + DME (1)	C3 (1) + DEE (2)	C3 (1) + DEE (2)
Porcentaje en masa global (PMG): componente 1 (%)	50,1±1,8	50,6±2,2	45,9±1,6	45,5±2,0	50,9±1,6	50,6±2,2
PMG: componente 2 (%)	45,9±1,6	45,3±2,0	50,1±1,8	50,6±2,2	44,8±1,8	45,3±2,0
Densidad global $\rho$ (g/ml)	0,392±0,09	0,307±0,08	0,392±0,09	0,323±0,08	0,402±0,08	0,307±0,07
PMG de PB (%PB)	3,02±0,05	3,01±0,06	3,02±0,05	2,83±0,06	3,36±0,05	2,98±0,06
PMG de H2 (%H2)	1,04±0,05	1,12±0,04	1,04±0,04	1,06±0,05	1,02±0,04	1,12±0,05
Experimento reactivo correspondiente	Exp 9 - Exp 11 - Exp 14	Exp 8 - Exp 12 - Exp 13	Exp 17	-	Exp 20	Exp 21
Peso molecular promedio en número (Mn) del PB (gr/mol) luego del ensayo	1480	1459	-	-	-	-
PD del PB luego del ensayo	1,14	1,13	-	-	-	-
Temperatura máxima (K)	445,1	468,3	460,4	470,5	433,6	462,1
Temperatura de transición menor compresibilidad/mayor compre. (K)	396,0	410,8	412,6	423,2	385,2	391,2
Presión absoluta de transición menor compresibilidad/mayor compre. (Mpa)	10,2	10,3	9,7	9,7	9,2	9,3
Figura correspondiente	3	3	5	5	4	4

revela un cambio en el escenario de fases del sistema cuaternario. Por ejemplo, para el experimento 18 se visualiza, en la Fig. 3 (cuadrados), que la curva presenta discontinuidad en la pendiente a una temperatura cercana a los 385 K y una presión de, aproximadamente, 9,2 MPa. Este es el punto en que la mezcla pasa de una región de menor compresibilidad a una mayor en un proceso de calentamiento isocórico/isoplético.

Las curvas de las Figs. 2 a 4 presentan un comportamiento esperado con relación a su densidad global (Tabla 3). A composición global constante, una mayor densidad global implica una transición de fases de menor a mayor compresibilidad a menor temperatura y menor presión, y también una mayor pendiente de la isocóra/isopleta en la zona de mayor compresibilidad, en comparación con un experimento de menor densidad global. Lo anterior se confirma si se comparan los experimentos 15 (0,392 g/ml

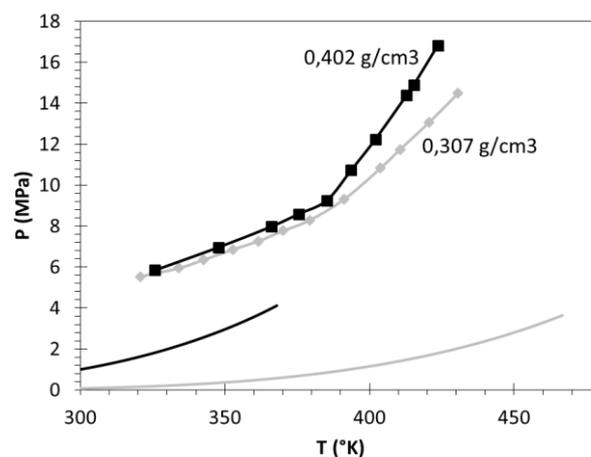
y 16 (0,323 g/ml) (Fig 4, Tabla 3). La temperatura y la presión de transición de fases para el experimento 15 son: 412,6 K y 9,7 MPa; y para el experimento 16 son mayores: 423,2 K y 9,7 MPa.

La Fig. 6 muestra las distribuciones de pesos moleculares del PB al comienzo y al final del experimento no reactivo número 6 (Tabla 3, Figura 3). La gran similitud entre las mismas sugiere que el PB no se degradó durante el desarrollo del experimento. Lo mismo se concluyó para el experimento 7 (Tabla 3). No se midieron estas distribuciones para otros experimentos. La Tabla 3 (sistemas no reactivos) contiene una fila llamada "temperatura máxima". Los experimentos se desarrollaron bajo dos límites, uno es la temperatura de degradación del teflón, ya que el sello de uno de los accesorios del reactor es de este material y su degradación produciría pérdida de hermeticidad (cercana a los 200 °C); y el segundo, es la presión máxima de operación de la celda/reactor

(aproximadamente 200 bar). El límite alcanzado primero determina la terminación de un dado experimento. Por ejemplo, los experimentos 6, 15, 18 y 19, fueron finalizados por debajo de la temperatura máxima de operación (473 K), lo que significa que las presiones alcanzadas a esas temperaturas fueron cercanas a la presión máxima admisible (200 bar).

En cuanto a los ensayos reactivos (Tabla 4), los experimentos 8 y 9 son considerados experimentos de referencia. Los otros se diferencian de los de referencia en los valores de una o dos variables. Por ejemplo, el experimento 9 se diferencia del experimento 20 (Tabla 4) esencialmente en el peso molecular del polímero utilizado. Para mayor facilidad de observación, en la Tabla 3 se informa qué ensayos de hidrogenación corresponden a un dado experimento no reactivo (fila “experimento reactivo correspondiente”).

Las variables modificadas, con respecto a los valores de las mismas en los experimentos 8 y 9, al efecto de estudiar la influencia de las mismas sobre el grado de saturación del polímero, son las siguientes: tiempo de reacción, temperatura final de reacción, peso molecular del polímero,



**Fig. 4.** Presión absoluta en función de temperatura para el sistema C3 + DEE + PB2 + H2 a composición global y a densidad global constantes. Presión de vapor de compuestos puros: línea negra: C3 (NIST); línea gris: DEE (Polikhronidi, 2011). Cuadrados negros: experimento 18 (Tabla 3):  $\rho=0,402 \text{ g/cm}^3$ , PB=3,36%. Rombos grises: experimento 9 (Tabla 3):  $\rho=0,307 \text{ g/cm}^3$ , PB=2,98%. Marcadores consecutivos están conectados con líneas rectas para una mejor visualización. Entre las mismas sugiere que el PB no se degradó durante el desarrollo del experimento. Lo mismo se concluyó para el experimento 7 (Tabla 3).

**TABLA 4.** EXPERIMENTOS CON REACCIÓN QUÍMICA EFECTUADOS PARA LOS SISTEMAS PB1 + C3 + DEE + H2, PB2 + C3 + DEE + H2 Y PB1 + DME + C5 + H2; CON EL AGREGADO DEL CATALIZADOR Y CO-CATALIZADOR

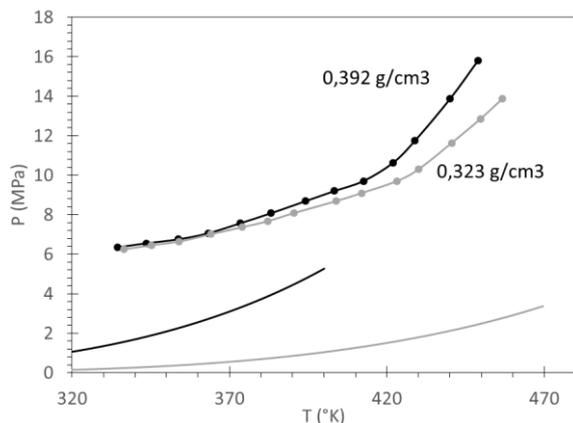
	Exp 8	Exp 9	Exp 11	Exp 12	Exp 13	Exp 14	Exp 17	Exp 20	Exp 21
Temperatura final de la celda (K)	448	443	433	448	393	378	433	418	438
Tiempo de reacción (h)	3	3	2	2	3	3	3	3	3
Mn del PB (g/mol)	1.590	1.590	1.590	1.590	1.590	1.590	1.590	23.500	23.500
Mezcla solvente	C3 (1) + DEE (2)	C5 (2) + DME (1)	C3 (1) + DEE (2)	C3 (1) + DEE (2)					
PMG: componente 1 (%)	48,6±7,4	50,4±5,8	49,5±6,2	49,9±7,1	52,4±7,8	49,3±5,7	46,6±6	50,4±6,2	48,6±6
PMG: componente 2 (%)	45,9±7	44,3±5,1	45,4±5,7	44,7±6,4	42,5±6,3	45,2±6	48,6±6	44,4±5,4	45,9±7
Densidad global (gr/ml)	0,303 ±0,05	0,406 ±0,05	0,397 ±0,05	0,311 ±0,05	0,328 ±0,05	0,398 ±0,05	0,404 ±0,05	0,406 ±0,05	0,303 ±0,05
PMG del PB (%PB)	3,08 ±0,06	3,00 ±0,05	2,98 ±0,05	2,94 ±0,06	2,82 ±0,06	3,16 ±0,05	2,51 ±0,04	2,96 ±0,05	3,08 ±0,06
PMG de H <sub>2</sub> (%H <sub>2</sub> )	1,13±0,2	1,01±0,1	1,03±0,2	1,10±0,2	1,05±0,2	1,03±0,1	1,01±0,1	1,01±0,1	1,13±0,2
PMG de catalizador (%cat)	0,33 ±0,05	0,3 ±0,04	0,31 ±0,04	0,36 ±0,05	0,32 ±0,05	0,31 ±0,04	0,31 ±0,04	0,30 ±0,04	0,33 ±0,04
PMG de co-catalizador (%co-cat)	0,96 ±0,2	0,89 ±0,1	0,92 ±0,1	1,03 ±0,2	0,91 ±0,1	0,98 ±0,1	0,98 ±0,1	0,96 ±0,1	0,96 ±0,2
Condición de fase (menor compresibilidad/mayor compre.)	Mayor compre.	Mayor compre.	Mayor compre.	Mayor compre.	Menor compre.	Menor compre.	Mayor compre.	Mayor compre.	Mayor compre.
Grado de insaturación	14%	26%	60%	80%	50%	49%	35%	66%	55%
Grado de saturación	86%	74%	40%	20%	50%	51%	65%	34%	45%

naturaleza de los componentes de la mezcla solvente, y condición de fases (homogeneidad/heterogeneidad) a la temperatura final de reacción. Los valores de tiempo de reacción especificados fueron 2 y 3 horas (Tabla 4). Típicamente se necesitó de una hora para que el sistema alcanzara la temperatura deseada. Una vez alcanzada la

misma, se empieza a contabilizar el tiempo de reacción. En cuanto a la mezcla solvente binaria, se estudió el efecto de usar C5 como componente apolar y DME como componente polar, en lugar de C3 y DEE, respectivamente. Esto se hizo en el experimento reactivo 17 (Tabla 4).

Los PBs parcial o totalmente hidrogenados (PBHs) obtenidos se encuentran en estado sólido. Los experimentos 11, 12, 13, 14, 17, 20 y 21 (Tabla 4) condujeron a PBHs con menor rigidez, que los producidos en los experimentos de referencia 8 y 9. Esta diferencia se atribuye a los mayores grados de hidrogenación obtenidos en los experimentos de referencia. De la Tabla 4, se concluye que la reducción del tiempo de reacción, provoca una disminución sustancial del grado de hidrogenación. Es el caso del experimento 12 cuyo PBH tiene un grado de saturación del 20%, el cual es muy inferior al del experimento 8 (86%). Además, operar bajo condiciones de heterogeneidad conduce a niveles de saturación menores. El experimento 14 se realizó en región de menor compresibilidad y a menor temperatura, obteniéndose un grado de saturación del 51%, a diferencia del experimento 9, el cual se llevó a cabo bajo condiciones de mayor compresibilidad y mayor valor de temperatura, siendo 74% el grado de saturación obtenido. Es importante aclarar que no es posible, en algunos casos, establecer conclusiones directas respecto del grado de hidrogenación en relación al escenario de fases dentro del reactor. Esto se debe a que en estos casos suele haber diferencias de temperatura entre los distintos ensayos y la temperatura tiene un efecto muy importante en los parámetros cinéticos de reacción.

El incremento del peso molecular del PB junto a disminución leve de la temperatura de reacción, redujo el grado de hidrogenación. Por ejemplo, el experimento 21 ( $M_n=23500$  g/mol) y el experimento 8 ( $M_n=1590$  g/mol) muestran niveles de hidrogenación del 45% y 86%, respectivamente. En este caso también influye el valor de temperatura, que cambia entre ambos experimentos, por lo que no es posible atribuir el cambio del avance de reacción exclusivamente al escenario de fases dentro del reactor.

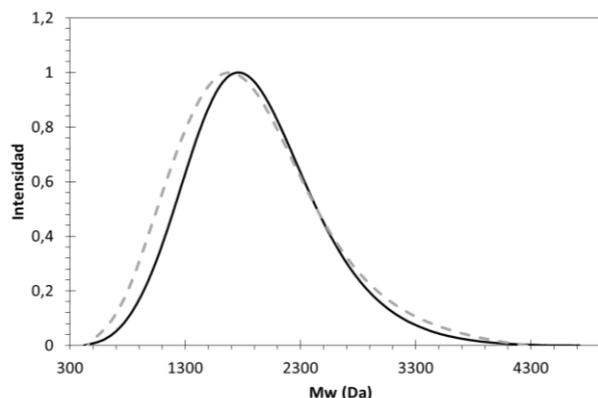


**Figura 5.** Presión absoluta en función de temperatura para el sistema C5 + DME + PB1 + H2 a composición global y a densidad global constantes. Presión de vapor de compuestos puros: línea negra: DME (Ilhmes and Lemmon, 2007); línea gris: C5 (NIST). Círculos negros: experimento 15 (Tabla 3):  $\rho=0,392$  g/cm<sup>3</sup>, PB1=3,02%. Círculos grises: experimento 16 (Tabla 3):  $\rho=0,323$  g/cm<sup>3</sup>, PB1=2,83%. Marcadores consecutivos están conectados con líneas rectas para una mejor visualización

En los experimentos de hidrogenación, luego de transcurrido el tiempo de reacción, el producto de reacción es extraído, lavado y secado. Posteriormente, se realizan los espectros (RMN e IR) para averiguar qué tipo de enlaces tienen presentes estos PBHs y, sobre todo, el grado de

saturación, es decir, cuán efectivo fue el proceso de hidrogenación. Se eligió la señal a 1.400 cm<sup>-1</sup> correspondiente a un tipo de enlace simple carbono e hidrógeno. En base a las absorbancias de éste tipo de enlace y de los enlaces insaturados, se procedió a determinar el porcentaje de insaturación sumando estas relaciones.

Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) permitieron reafirmar que la hidrogenación del PB no ha sido lograda en su totalidad, sino de forma parcial. Los espectrogramas obtenidos (no mostrados aquí) permitieron concluir que ninguno de los ensayos de hidrogenación de la Tabla 4 ha logrado la hidrogenación completa, ya que los picos correspondientes a enlaces insaturados estuvieron presentes en todos los espectros IR. A partir del análisis de



**Fig. 6.** Cromatogramas (GPC) de un Polibutadieno antes y después de su uso en un experimento no reactivo. Intensidad de la señal en función del peso molecular. Curva negra continua: PB1 original (Tabla 1).  $M_n=1.590$  g/mol,  $M_w=1.760$  g/mol. Curva gris de guiones: PB1 a la finalización del experimento 6 (Tabla 3).  $M_n=1.480$ , g/mol,  $M_w=1.690$  g/mol.

los espectros IR de los PBHs, se concluyó que los experimentos 8 y 9 (Fig. 6) no hay presencia de enlaces vinílicos en comparación con los demás experimentos. Todos los experimentos menos los ya nombrados presentaron multiplicidad de enlaces insaturados (cis, trans y vinílicos). Los enlaces vinílicos, son las más fácilmente hidrogenables y nos dan una rápida noción acerca del proceso de hidrogenación. Lo cual es consistente con los cálculos del grado de hidrogenación, ya que los experimentos 8 y 9 presentan los valores más altos.

Por medio de los espectros IR, se logró establecer las cifras de saturación (ver Tabla 4) haciendo relaciones entre picos característicos. Para determinar los grados de saturación, se seleccionó un pico característico común entre el polímero original y el polímero residual, para luego hacer relación entre las absorbancias correspondientes a los demás picos característicos (Fig. 7).

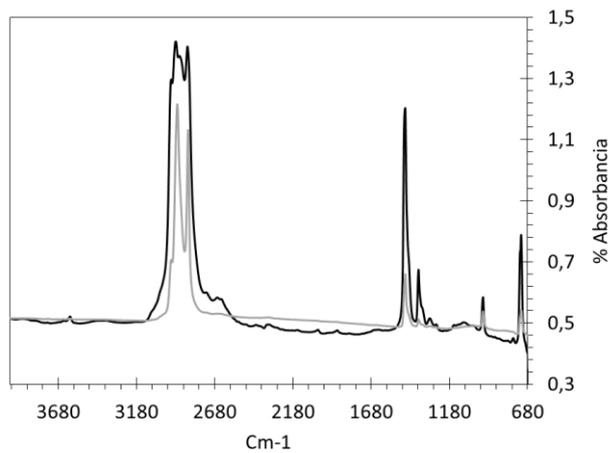


Fig. 7. Espectrograma FTIR de absorbanza en función de la longitud de onda para dos experimentos de la Tabla N° 4. Picos característicos de PBH de los experimentos luego de haber sido extraídos, finalizado el tiempo de reacción. Curva negra: experimento N° 8 Curva gris: experimento N° 9.

## CONCLUSIONES

Los experimentos reactivos y no reactivos llevados a cabo en este trabajo tuvieron como foco el problema de hidrogenar PB para producir PBH.

El PB no presentó signos de degradación aparente luego de haber sido sometido a ensayos de comportamiento de fases (no reactivos).

Se observó en los experimentos no reactivos que a mayor peso molecular del polímero corresponden menores temperatura y presión de transición de fases (Tabla 3, experimentos 18 y 6, y experimentos 19 y 7).

Los espectros (RMN e IR) demuestran que todos los ensayos de hidrogenación no generaron polímeros completamente saturados. Esto se refleja en los porcentajes de hidrogenación de la Tabla 4. Los experimentos 8 y 9 (los cuales fueron realizados bajo condiciones, en principio, de homogeneidad) presentan grados de saturación elevados (Tabla 4).

La reducción del tiempo de reacción y el aumento del peso molecular del PB, implicaron la disminución del grado de saturación (Tabla 4). Lo mismo sucede cuando la reacción se lleva a cabo en medio de menor compresibilidad en vez de un medio de mayor compresibilidad. Sin embargo, no es posible extraer conclusiones taxativas en este sentido, ya que la temperatura varió entre distintos ensayos y esta variable tiene un impacto a priori importante en la velocidad de reacción.

Al comparar los grados de saturación entre los experimentos 20 y 9, por un lado, y 21 y 8, por el otro, correspondientes a la modificación del peso molecular del PB y la temperatura de reacción (Tabla 4), se concluye que estas variables afectan considerablemente a la reacción de hidrogenación: a mayor peso molecular y menor temperatura de reacción, menor grado de saturación.

La hipótesis de que bajo condiciones de menor compresibilidad se obtendrían menores grados de hidrogenación, queda parcialmente confirmada por los resultados de la Tabla 4. Al comparar los grados de hidrogenación de los experimentos 8 y 13 por un lado; y 9 y 14, por el otro, se concluye que la hidrogenación en

condiciones de mayor temperatura y de mayor compresibilidad, permite obtener un mayor grado de hidrogenación, si la comparación se realiza a densidad global constante. Sin embargo, nuevamente, cabe aclarar que siendo distintas las temperaturas, la conclusión de que el escenario de fases influye en el grado de hidrogenación, no puede establecerse de manera directa.

En conclusión, las condiciones que maximizan el grado de saturación son: tiempos de reacción no menores a 3 horas y llevar a cabo la reacción de hidrogenación en la región de mayor compresibilidad.

Se plantea trabajar en el futuro con una celda/reactor equipada con ventanas de observación visual que permitan monitorear la condición de fases durante el curso de la hidrogenación.

## AGRADECIMIENTOS

Se agradece el apoyo económico de CONICET, UNS, UNC y ANPCyT; y la ayuda de Marcelo Zabaloy, Andrés Ciolino, Pablo Hegel, Lidia Quinzani, Guillermo Mabe y de Vivina Hanazumi de PLAPIQUI Bahía Blanca, Florencia Muratore, Miriam Strumia y Gloria María Bonetto.

## REFERENCIAS

- [1] Cassano G. A. y Valles E. M. (1998), "Structure of partially hydrogenated polybutadienes," *Polymer*, 39(22): 5573–5577.
- [2] J. Perez (2003), *Estructura y propiedades de copolímeros modelo de etileno modificados químicamente*. PhD thesis doctor en química, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca.
- [3] Rochefort W. E., Smith G. G., Rachapudy H., Raju V. R., and Graessley W. W. (1979), "Properties of Amorphous and Crystallizable Hydrocarbon Polymers. II. Rheology of Linear and Star-Branched Polybutadiene," *Polymer Science*, 17: 1197-1210.
- [4] Piqueras C. M., Tonetto G., Bottini S., and Damiani D. E. (2008), "Sunflower oil hydrogenation on Pt catalysts: Comparison between conventional process and homogeneous phase operation using supercritical propane," *Catal. Today*, 133–135(1–4): 836–841.
- [5] Milanese J. M. (2010), *Equilibrio entre fases a alta presión de sistemas conteniendo polímeros y solventes livianos*. PhD thesis doctor en ingeniería química, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca.
- [6] Menossi M., Hegel P., Milanese J. M., Andreatta A. E., Ciolino A., Quinzani L. M., Rovetto L. J., and Zabaloy M. S. (2016), "Experimental pressure versus temperature isochoric - isoplethic curves for systems related to the supercritical hydrogenation of polybutadiene," *IV Iberoam. Conf. Supercrit. Fluids (PROSCIBA)*, Pontif. Univ. Católica Chile, Viña del Mar, Chile.
- [7] Acosta-Perez P. L., Cristancho D. E., Mantilla I. D., Hall K. R., and Iglesias-Silva G. A. (2009), "Method and uncertainties to determine phase boundaries from isochoric data," *Fluid Phase Equilib.*, 283(1–2): 17–21.
- [8] Velez A., Espinosa S., Pereda S., and Brignole E. A. (2009), "Linear variation lines and determination of phase transitions in size asymmetric mixtures," *Anales Acad. Nac. de Cs. Ex., Fis. y Nat.*, 61: 49–52.
- [9] Velez A., Pereda S., and Brignole E. A. (2010), "Isochoric lines and determination of phase transitions in supercritical reactors," *J. Supercrit. Fluids*, 55: 643–657.
- [10] Velez A., Hegel P., Mabe G., and Brignole E. A. (2010), "Density and conversion in biodiesel production with supercritical methanol," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49(16): 7666–7670.
- [11] Di Nicola G., Giuliani G., Passerini G., Polonara F., and Stryjek R. (1998), "Vapor-Liquid-Equilibrium (VLE) properties of R-32 + R-134a system derived from isochoric measurements," *Fluid Phase Equilib.*, 153(1): 143–165.
- [12] Yurttaş L., Holste J. C., Hall K. R., Gammon B. E., and Marsh K. N. (1994), "Semiautomated isochoric apparatus for p-V-T and phase equilibrium studies," *J. Chem. Eng. Data*, 39(3): 418–423.

- [13] Diamond L. W. (1996), "Isochoric paths in immiscible fluids and the interpretation of multicomponent fluid inclusions," *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60(20): 3825–3834.
- [14] NIST: "National Institute Of Standards and Technology, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>." (2016).
- [15] Polikhronidi N. G., Abdulagatov I. M., Batyrova R. G., Stepanov G. V., Ustuzhanin E. E., and Wu J. T. (2011), "Experimental Study of the Thermodynamic Properties of Diethyl Ether (DEE) at Saturation", *Int J Thermophys*, 32(3): 559-595.
- [16] Milanesio J. M., Hegel P., Ciolino A., Quinzani L. M., and Zabaloy M. S. (2014), "Ensayos de hidrogenación de polibutadieno a alta presión," *III Reun. Interdiscip. Tecnol. Química (RITeQ 2014)*. Univ. Nac. Córdoba, Los Cocos, Córdoba, Argentina.
- [17] Milanesio J. M., Mabe G. D., Ciolino A. E., Quinzani L. M., and Zabaloy M. S. (2012), "High-pressure liquid–liquid equilibrium boundaries for systems containing polybutadiene and/or polyethylene and a light solvent or solvent mixture," *J. Supercrit. Fluids*, 72(0): 333–339
- [18] Milanesio J. M., Mabe G. D., Ciolino A. E., Quinzani L. M., and Zabaloy M. S. (2010), "Experimental cloud points for polybutadiene + light solvent and polyethylene + light solvent systems at high pressure," *J. Supercrit. Fluids*, 55(1): 363–372.
- [19] Ihmels E. C. and Lemmon E. W. (2007), "Experimental densities, vapor pressures, and critical point, and a fundamental equation of state for dimethyl ether," *Fluid Phase Equilib.*, 260(1): 36–48