

Universidad Rey Juan Carlos

Escuela superior de ciencias experimentales y tecnología



INGENIERO QUÍMICO

Curso académico 2008/2009

Trabajo de fin de carrera

**PREPARACIÓN DE CATALIZADORES HÍBRIDOS
CROMO-METALOCENO PARA LA PRODUCCIÓN
DE POLIETILENO BIMODAL**

Autor: Carolina Yuste Izquierdo

Directores: Jovita Moreno Vozmediano

Beatriz Paredes Martínez

*A todos los que de una manera u otra
me han ayudado a realizar este proyecto
y, en especial, a Jovita y Bea,
a Fran y a mi familia.*

ÍNDICE

| | |
|--|-----------|
| 1. RESUMEN..... | 1 |
| 2. INTRODUCCIÓN..... | 3 |
| 2.1. Polietileno | 5 |
| 2.1.1. Tipos de polietileno | 6 |
| 2.1.2. Polimerización de olefinas | 7 |
| 2.1.3. Procesos industriales para la producción de polietileno..... | 9 |
| 2.2. Catalizadores para la polimerización del etileno | 10 |
| 2.3. Polietileno bimodal..... | 17 |
| 2.4. Catalizadores híbridos cromo-metaloceno para la obtención de polietileno bimodal | 19 |
| 3. OBJETIVOS..... | 20 |
| 4. METODOLOGÍA | 21 |
| 4.1. Reactivos empleados | 21 |
| 4.2. Preparación de soportes y catalizadores soportados. | 22 |
| 4.2.1. Preparación del soporte SBA-15 | 22 |
| 4.2.2. Preparación de catalizadores Cr-ALSBA-15 | 23 |
| 4.2.3. Procedimientos de Impregnación | 24 |
| 4.3. Técnicas de caracterización de soportes y catalizadores | 27 |
| 4.3.1. Difracción de rayos X (DRX)..... | 27 |
| 4.3.2. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K..... | 28 |

| | |
|---|-----------|
| 4.3.3. Espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado por inducción (ICP-AES) | 28 |
| 4.3.4. Espectroscopia de reflectancia difusa de radiación ultravioleta y visible (UV-Vis). | 29 |
| 4.4. Reacciones de polimerización de etileno | 29 |
| 4.4.1. Reacción de copolimerización etileno-1-hexeno. | 32 |
| 4.4.2. Reacción de polimerización de etileno mediante mezcla física de catalizadores. | 32 |
| 4.5. Técnicas de caracterización de los polietilenos obtenidos | 33 |
| 4.5.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC) | 33 |
| 4.5.2. Cromatografía de Exclusión por Tamaño o Permeabilidad de Gel (SEC-GPC) | 33 |
| 4.5.3. Análisis de fraccionamiento por cristalización (CRYSTAF) | 34 |
| 4.5.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM). | 35 |
| 4.5.5. Resonancia magnética nuclear de ¹³ C (RMN ¹³ C). | 35 |
| 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 36 |
| 5.1. Caracterización de soportes y catalizadores soportados | 36 |
| 5.1.1. Soportes | 36 |
| 5.1.2. Catalizadores de cromo | 41 |
| 5.1.3. Catalizadores metallocénicos. | 43 |
| 5.1.4. Catalizadores híbridos cromo-metaloceno. | 44 |
| 5.2. Catalizadores híbridos cromo-metaloceno en homopolimerización de etileno | 47 |
| 5.2.1. Actividades en la homopolimerización de etileno | 47 |
| 5.2.2. Caracterización de los polímeros obtenidos en homopolimerización de etileno. | 51 |
| 5.3. Mezcla física de catalizadores cromo-metaloceno en homopolimerización de etileno | 57 |
| 5.3.1. Actividades obtenidas en polimerización de etileno con mezcla física de catalizadores cromo-metaloceno | 57 |

| | |
|---|-----------|
| 5.3.2. Caracterización polímeros obtenidos en polimerización de etileno con mezcla física de catalizadores cromo-metaloceno | 58 |
| 5.4. Catalizadores híbridos en copolimerización etileno-1-hexeno | 62 |
| 5.4.1. Actividades obtenidas en copolimerización etileno-1-hexeno | 62 |
| 5.4.2. Caracterización polímeros obtenidos en copolimerización etileno-1-hexeno..... | 63 |
| 6. CONCLUSIONES..... | 66 |
| 7. RECOMENDACIONES..... | 67 |
| 8. BIBLIOGRAFÍA..... | 68 |

1. RESUMEN

El polietileno es una de las poliolefinas más demandadas en la actualidad. Por esta razón, la investigación acerca de las mejoras de los procesos de producción se ha visto incrementada en gran medida y se han desarrollado nuevos polímeros, entre los que destacan las poliolefinas bimodales. Convencionalmente, las poliolefinas se han sintetizado mediante procesos radicálicos o coordinativos con catalizadores tipo Phillips y Ziegler-Natta. Sin embargo, en los últimos años se ha descubierto que el uso de diferentes tipos de metallocenos como catalizadores permite aumentar la productividad de la reacción de polimerización, así como obtener polímeros con una distribución de pesos moleculares más estrecha e incorporar comonómeros con una elevada estereorregularidad.

En este proyecto de investigación, se persigue la obtención de polietileno con una distribución bimodal de pesos moleculares ya que está siendo un producto muy demandado para la fabricación de tuberías (PE100) y films debido fundamentalmente a la mejora de propiedades con respecto al polietileno unimodal.

La síntesis de polietileno bimodal puede realizarse siguiendo dos métodos diferentes, según se actúe sobre el proceso o el catalizador. En el presente trabajo se ha empleado un catalizador que permita preparar ambas fracciones simultáneamente en un único reactor con las consiguientes ventajas respecto a un proceso en dos etapas. Para llevar a cabo esta estrategia se han preparado catalizadores híbridos cromo-metaloceno con el objetivo de combinar las propiedades de ambas fases activas de manera que una fase conduzca a la fracción de elevado peso molecular y la otra fase a una fracción de bajo peso molecular. El metaloceno al ser un catalizador “single site” genera polímeros con una distribución estrecha de pesos moleculares centrada en una fracción de bajo peso molecular y los catalizadores de cromo son catalizadores “multiple site” generando polímeros con distribuciones de peso moleculares anchas centradas en la fracción de mayor peso molecular. De esta manera, la contribución del metaloceno en el catalizador es generar polímeros de fácil procesabilidad y la del cromo generar polímeros con alta resistencia al impacto.

Los soportes y catalizadores preparados se caracterizaron mediante diversas técnicas, entre las que destacan: adsorción-desorción de nitrógeno, DRX, ICP-AES, SEM y espectroscopía UV-Vis. Asimismo, en la caracterización de los polímeros obtenidos se emplearon técnicas como: DSC, GPC, SEM, CRYSTAF y además se utilizó la técnica ^{13}C RMN para copolímeros etileno-1-hexeno.

Se estudió la influencia de las propiedades texturales empleando distintos soportes y se comprobó que los catalizadores metalocénicos presentan mayor actividad sobre soportes con menor diámetro de poro mientras que los catalizadores de cromo son más activos sobre soportes con volúmenes de poro elevados. La actividad en la homopolimerización de etileno con catalizadores híbridos cromo-metaloceno se vió altamente influenciada por los distintos soportes sobre los cuales se incorporaron las fases activas. Así, en los catalizadores híbridos soportados sobre materiales con pequeño diámetro de poro, como la sílice-alúmina o el soporte SBA-15, los centros activos que aportan la mayor actividad son los metalocenos, consiguiéndose actividades parecidas a las obtenidas con los catalizadores de centro único metalocénico y generando polímeros con una distribución de peso molecular estrecha. En cambio, en los catalizadores híbridos soportados sobre materiales cuyo volumen de poro es elevado como la sílice, la fase activa cromo se ve favorecida proporcionando mayor actividad que la fase metalocénica, conduciendo a polímeros con una distribución de peso molecular ancha. Entre todos los catalizadores preparados y probados en reacción destaca el catalizador met-Cr-Al-SBA15, ya que se obtuvo un polímero con una distribución de pesos moleculares bimodal debido a que las propiedades texturales del material Cr-Al-SBA15 favorecen tanto al cromo como al metaloceno, dando lugar a un polímero que combina las características de ambas fases activas, de tal manera que cada una de ellas contribuye al global, a pesar de no ser el catalizador híbrido que proporcione la mayor actividad catalítica.

Además, se prepararon catalizadores por mezcla física de un catalizador de cromo con un catalizador metaloceno para probarlos en reacción de homopolimerización de etileno y comparar su comportamiento con el obtenido para los catalizadores híbridos. En este caso se observó una disminución de la actividad con respecto a los catalizadores híbridos debido a que las fases activas actúan de manera independiente, sin alcanzarse una mezcla a nivel molecular de las cadenas de polímero e incluso pudiéndose inhibir una fase con la otra. Los polímeros generados por mezcla física de catalizadores presentaron propiedades más similares al polímero que se obtendría con la fase activa de mayor actividad.

Por último, se seleccionaron algunos catalizadores híbridos para llevar a cabo copolimerización de etileno-1-hexeno observándose un aumento de actividad en comparación con los homopolímeros debido a la mejor difusión de los monómeros como consecuencia de la disminución de la cristalinidad del polímero. Los copolímeros producidos tienen menor peso molecular que los homopolímeros obtenidos como consecuencia de la adición del comonomero que favorece las reacciones de terminación de cadena, sin embargo no se alcanzaron distribuciones de pesos moleculares bimodales debido a la descompensación en la contribución a la actividad de cada una de las fases activas.

2. INTRODUCCIÓN

Los plásticos juegan un papel trascendental en nuestra sociedad hasta tal punto que su producción actual ha superado incluso a la del acero, siendo por ello considerados como los materiales del siglo XXI. Han llegado a sustituir total o parcialmente recursos de origen natural que forman parte de nuestras actividades cotidianas, como la madera, papel, vidrio, fibras naturales, etc., debido a las excelentes propiedades que poseen.

La importancia que tienen estos materiales en la sociedad actual viene reflejada en el hecho de que su producción mundial fue en 2007 de 260 millones de toneladas y se espera que el consumo mundial de plásticos sea en 2010 superior a 300 millones de toneladas, según la Asociación Europea de Productores Plásticos [1].

Debido a su proceso de innovación continua, desde 1950 la producción y el consumo mundial de plásticos ha tenido un incremento anual acumulativo del 9% [1], como muestra la figura 2.1:

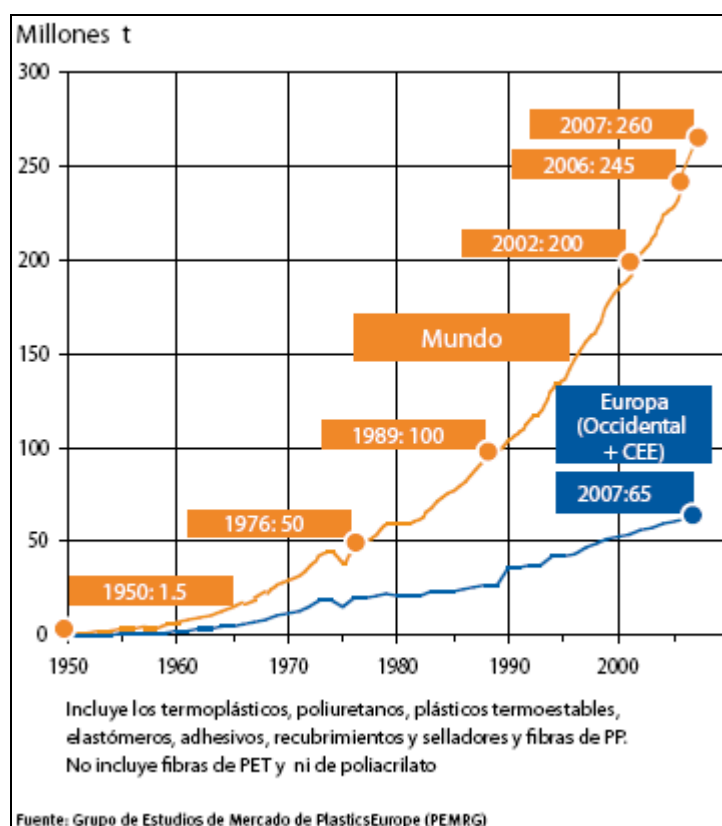


Figura 2. 1.- Producción mundial de plásticos 1950 – 2007.

Los polímeros presentan propiedades muy variadas. Pueden ser sólidos más o menos duros o elásticos, fibras, líquidos viscosos, oleosos, elásticos. Desde este punto de vista, la estructura adquirida de estos materiales durante su formación condiciona sus propiedades finales y sus posibles aplicaciones, por eso, suele ser el principal criterio empleado para su clasificación. De este modo, se pueden clasificar los polímeros en tres grandes grupos: termoplásticos, termoestables y elastómeros [2,3].

Los materiales termoplásticos son polímeros que funden al aumentar la temperatura, lo que les permite ser moldeados fácilmente para darles su forma definitiva. Además, es posible volverlos a reblandecer y volverlos a moldear, es decir, son reciclables. Se pueden dividir en dos tipos, los que cristalizan al enfriar y los que no lo hacen y se utilizan como vidrios poliméricos. Su estructura es bidimensional, de cadenas largas sin enlaces entre ellas y que pueden presentar distintos niveles de ramificación. Entre los materiales termoplásticos, los más destacados son el polietileno, polipropileno, poliestireno, cloruro de polivinilo, etc.

Los polímeros termoestables son aquellos que conservan su forma al ser calentados, esto es así debido a que sus cadenas son muy rígidas y están entrecruzadas entre sí por uniones covalentes. Un continuo aumento de la temperatura supone su degradación. Cuando el entrecruzamiento de sus cadenas alcanza una gran extensión se llegan a formar verdaderas redes poliméricas tridimensionales lo que les confiere propiedades de gran importancia técnica, mecánica y de resistencia a los disolventes. Entre este tipo de polímeros los más destacados son polímeros fenólicos, poliésteres insaturados y las resinas epoxi.

Por último, los materiales elastómeros se caracterizan por sus propiedades elásticas, pueden sufrir grandes deformaciones, recuperando su forma original una vez que cesa la causa que produjo la deformación. Presentan una estructura lineal y para mejorar sus prestaciones mecánicas requieren de procesos de entrecruzamiento entre las cadenas (vulcanización). Algunos elastómeros destacados son el polibutadieno, poliisopreno y policloropreno.

Dentro de materiales poliméricos hay que destacar por su volumen de consumo, los termoplásticos, siendo los principales, el polietileno y el polipropileno. El desarrollo de estos materiales se ha visto favorecido además de por sus magníficas propiedades, por sus precios competitivos. Sin embargo, el ritmo de aparición de nuevos plásticos comerciales se ha visto frenado sensiblemente debido a la inversión tan elevada que ello conlleva. Por ello, la investigación actual se centra en mejorar los existentes con el objetivo de conseguir mejores propiedades y reducir los costes de producción [3].

2.1. POLIETILENO

Desde que en 1933 la empresa Imperial Chemical Industries (ICI) descubrió de forma fortuita el polietileno (PE), el desarrollo de este polímero ha sido continuo, hasta tal punto que sería difícil poder prescindir en nuestra vida diaria de todos los productos fabricados a partir de él.

Su fácil procesabilidad, bajo coste, pequeña densidad y excelente balance de propiedades físicas, son la razón de que se utilice en numerosas aplicaciones. Así, es fácil encontrar polietileno en películas (embalajes industriales), envases moldeados mediante soplado (botellas), artículos moldeados por inyección (piezas de coche, accesorios), artículos extruidos (tubos, cables), bolsas, juguetes, cubrimientos, films, etc.

El polietileno es un polímero termoplástico, formado a partir de la polimerización de la molécula de etileno (C_2H_4). Se puede obtener por polimerización radicalica o por coordinación, como se esquematiza en la figura 2.2:

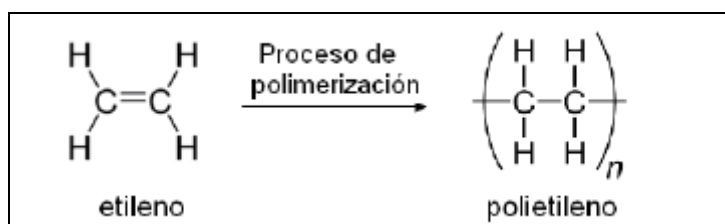


Figura 2. 2.-Proceso de la polimerización de etileno

La primera síntesis industrial de polietileno, como se ha indicado anteriormente, data de 1933; ésta fue lograda en un autoclave, aplicando una presión de aproximadamente 1.400 bar y una temperatura de 170 °C. Los avances posteriores en la síntesis de PE se relacionan con el desarrollo de catalizadores que permiten la polimerización a presiones y temperaturas menores. El primer catalizador industrial eficiente fue el trióxido de cromo, descubierto en 1951 por la compañía Phillips Petroleum [4].

En 1953, el químico alemán Ziegler junto al italiano Natta desarrollaron un sistema catalítico basado en haluros de titanio y compuestos organometálicos [5], que trabajaban en condiciones más suaves que el catalizador Phillips, siendo este último, sin embargo, más económico. A finales de la década de 1950, ambos catalizadores, Phillips y Ziegler-Natta, se utilizaban en la producción de polietileno de alta densidad.

Un tercer tipo de sistema catalítico, basado en metallocenos, fue descubierto en Alemania, en 1976 por Kaminsky y Sinn [6]. Las dos familias de catalizadores, Ziegler-Natta y

metallocenos, han resultado ser muy flexibles al copolimerizar etileno con otras olefinas, y han llegado a ser la base para el amplio rango de resinas de polietileno disponibles actualmente. Los metallocenos tienen un gran interés en este campo porque permiten un mayor control de la reacción al mismo tiempo que aumentan la productividad de la misma y permiten sintetizar polímeros con una distribución de pesos moleculares estrecha, incorporar comonómeros con un elevado grado de estereorregularidad y características concretas. No obstante debido a su carácter inherentemente homogéneo, presentan el inconveniente del difícil control de la morfología del polímero, que conduce al ensuciamiento del reactor así como el elevado consumo del cocatalizador.

2.1.1. Tipos de polietileno

El polietileno se puede clasificar según su grado de ramificación, del cual depende su densidad. Sus propiedades mecánicas dependen del grado y tipo de ramificaciones así como de la estructura cristalina y el peso molecular. Existen tres tipos de polietileno fundamentalmente: polietileno de alta densidad (high density polyethylene, HDPE), polietileno de baja densidad (low density polyethylene, LDPE) y polietileno lineal de baja densidad (linear low density polyethylene, LLDPE) [3, 7, 8]. Estos polímeros, aunque se obtienen a partir del mismo monómero, presentan una estructura molecular muy diferente. Para polietilenos comerciales de densidad media a alta, la temperatura de fusión se encuentra típicamente entre 120 y 130 °C, mientras que para polietilenos de baja densidad, ésta es de 105 a 115 °C. La mayoría de los polietilenos tienen buena resistencia química y procesabilidad, son buenos aislantes eléctricos, y tienen cierto grado de flexibilidad y transparencia.

-Polietileno de baja densidad: Es un homopolímero que se produce en un proceso a alta presión por un mecanismo de radicales libres, empleando iniciadores de polimerización en cadena (peróxidos). Su densidad está comprendida entre 0,90 y 0,94 g/cm³, peso molecular entre 500 y 50000 unidades estructurales ((-CH₂-CH₂-)_n) y tiene una proporción relativamente elevada de cadenas o ramificaciones laterales. El tamaño de las cadenas no es uniforme por lo que dicha dispersión vendrá ligada a una distribución de pesos moleculares bastante ancha. Esto implica que el material sea poco cristalino con poca dureza pero fácilmente procesable.

-Polietileno de alta densidad: Es un homopolímero producido a baja presión mediante un mecanismo de coordinación. Posee una densidad comprendida entre 0,94 y 0,96 g/cm³, alta cristalinidad resultando un polímero de mayor punto de fusión, con alta rigidez y con una resistencia mucho mayor que el polietileno de baja densidad. En cambio, a pesar de su alta dureza y rigidez es muy frágil y, por tanto, poco procesable. Presenta pocas ramificaciones por lo que sigue una distribución de pesos moleculares más estrecha que el caso anterior, aunque ésta distribución estará muy condicionada por el tipo y características del catalizador empleado.

-Poliétileno lineal de baja densidad: Es un copolímero de etileno con otras α -olefinas de más de 4 carbonos (n-buteno, n-hexeno). Se produce en procesos a baja presión con catalizadores heterogéneos y mediante un mecanismo de coordinación. La proporción de cadenas laterales viene determinada por la relación etileno/comonómero. Los polímeros obtenidos varían en el grado de cristalinidad y en la densidad, estando ésta comprendida en el rango de 0,92-0,94 g/cm³. Este polímero presenta mayor resistencia a la tensión y resiste mejor a la rotura que el LDPE. Los defectos de la cadena se deben a la incorporación de las olefinas de mayor tamaño.

En la figura 2.3, se pueden observar las diferencias existentes en el grado de ramificación de los tres tipos de polietileno descritos.

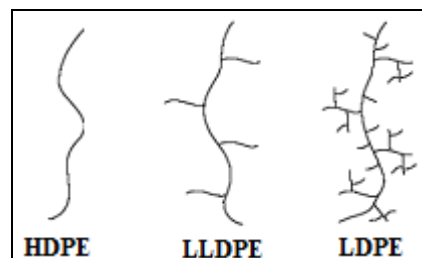


Figura 2. 3.-Diferencias del grado de ramificación de cada polímero.

2.1.2. Polimerización de olefinas

Los procesos de polimerización se pueden dividir en varios tipos en función del mecanismo por el que se produce la reacción: adición a un doble enlace (*polimerización por adición*) y condensación de monómeros multifuncionales (*polimerización por condensación*) [2, 3]. Debido a que el polietileno se obtiene mediante el mecanismo de polimerización por adición, se explicará en más detalle dicho mecanismo por ser objeto de estudio en esta investigación.

2.1.2.1. Polimerización por adición o en cadena

Los monómeros que entran en juego en este tipo de reacción son insaturados, con enlaces múltiples (dobles o triples). En dicha reacción se da una ruptura del enlace múltiple quedándose la molécula en un estado altamente inestable. En este estado las moléculas de monómero presentan una elevada reactividad por lo que reaccionan entre sí originando la cadena polimérica. Desde el punto de vista cinético, una reacción de polimerización por adición consta de al menos tres etapas.

a) Iniciación: en esta etapa se produce la ruptura del enlace insaturado mediante la acción de una especie química o de algún tipo de radiación (ultravioleta y rayos γ) que actúan como iniciadores de la polimerización. Los iniciadores químicos pueden ser cationes, aniones, radicales libres o

catalizadores, siendo estos últimos los de mayor importancia comercial. En función de la especie activa que desencadene el proceso de polimerización, se distinguen varios tipos de ruptura del enlace insaturado:

- Homolítica: se produce la formación de radicales, estando entonces ante una *polimerización radicalica*. La polimerización radicalica procede mediante un clásico proceso de reacción en cadena. Como iniciador se emplea oxígeno o peróxidos capaces de generar radicales libres.
- Heterolítica: se produce la formación de aniones, estando entonces ante una *polimerización aniónica*, o la formación de cationes, conociéndose como *polimerización catiónica*. Esta polimerización se basa en una ruptura heterolítica de los dobles enlaces de los monómeros olefínicos debido al papel de un iniciador que ataca de forma adecuada la densidad electrónica del monómero. Para hacer posible esta reacción, el monómero debe tener una estructura en la que la densidad electrónica del doble enlace se mueva con facilidad o que dicho enlace esté ya parcialmente polarizado.
- Polimerización por coordinación: intervienen compuestos de coordinación entre el monómero, la cadena que crece y el iniciador-catalizador. La formación de polietileno representa un buen ejemplo de este tipo de proceso de polimerización. Distintos grados de polietileno (LLDPE y HDPE) se consiguieron sintetizar una vez que se introdujeron los catalizadores estereoespecíficos Ziegler-Natta y posteriormente los catalizadores metalocénicos, y su formación consiste en reacciones por adición-coordinación basadas en la complejación entre el monómero y el centro activo, seguido de la inserción de la cadena polimérica creciente. Los monómeros que entran en juego son insaturados y se producen roturas de enlaces múltiples y formación de enlaces covalentes por acción de un catalizador y un iniciador complejante. A diferencia de la polimerización radical o iónica, en las cuales el iniciador transfiere su función (radical o especie cargada) a la cadena en crecimiento, en la polimerización por coordinación cada paso de crecimiento regenera la capacidad de coordinación del complejo del metal.

b) Propagación: es la etapa en la que se produce el crecimiento de la cadena de polímero mediante la sucesiva adición de moléculas de monómero. Normalmente este proceso de crecimiento es relativamente rápido.

c) Terminación: cuando las cadenas poliméricas alcanzan un determinado tamaño el proceso termina. La longitud de las cadenas de polímero que se obtienen no es un valor único y constante, sigue una distribución estadística.

2.1.2.2. Polimerización por condensación o por etapas

Tiene lugar por reacción entre grupos ácido y alcohol o grupos ácidos y amina, formándose una molécula pequeña (normalmente agua), además de la macromolécula en cuestión. En este caso no existen las etapas de iniciación y terminación. El crecimiento de la cadena tiene lugar por reacción de dos grupos reactivos, para dar lugar a una tercera unidad, que es la que se repite en la cadena polimérica. Normalmente la temperatura, la presión o la presencia de un catalizador son los causantes de la reacción. La longitud de la cadena de polímero obtenido depende de la facilidad con la que los monómeros son capaces de difundir hacia los extremos del polímero ya formado para intervenir en la condensación. La terminación sucede cuando ningún monómero es capaz de difundir.

Estas reacciones se llevan a cabo a altas temperaturas, son más lentas que las de adición y producen polímeros con masas moleculares moderadamente altas. Un ejemplo es la reacción de un ácido dicarboxílico con un diol, para formar un poliéster.

2. 1. 3. Procesos industriales para la producción de polietileno

Los procesos de fabricación de polietileno se agrupan normalmente atendiendo al estado físico del polímero, dependiente de la temperatura de operación, y al diluyente en el reactor de polimerización. Así, se podrían dividir en:

-Procesos en suspensión o “slurry”: Es uno de los procesos más utilizados de forma industrial donde el polímero se encuentra en estado sólido en el seno de un hidrocarburo líquido. Consiste en saturar el medio de reacción (disolvente orgánico) con el monómero que se va a polimerizar. Posteriormente, se introduce el sistema catalítico en el reactor para que comience el monómero del medio a interactuar con el mismo y de este modo tenga lugar la reacción de polimerización. La temperatura de polimerización permanece debajo de 110 °C para evitar la disolución del polímero. Cuando la polimerización ocurre, las partículas del catalizador se fragmentan y comienzan a rodearse de sucesivas capas de polietileno. La agitación del medio de reacción debe garantizar la dispersión adecuada del monómero, y de las partículas en suspensión.

-Procesos en fase gas: Son procesos que se llevan a cabo en reactores de lecho fluidizado a una temperatura y presión aproximadas de 100 °C y 20 bar y en ausencia de disolvente, lo que supone un ahorro importante aunque conlleva una peor transmisión de calor disminuyendo por tanto, la capacidad de producción. El polímero sólido está disperso en un medio gaseoso.

-Proceso en solución: La polimerización se realiza a temperaturas comprendidas entorno a 125 y 175 °C. Se utiliza un disolvente como medio de reacción, siendo tanto el monómero como el catalizador y el polímero solubles en él. La presencia del disolvente facilita el control de temperatura pues la viscosidad es relativamente baja, y las condiciones de polimerización son más uniformes. El polímero se obtiene fundido y disuelto en un hidrocarburo. Al finalizar la reacción el catalizador se separa por filtración mientras que el disolvente y el monómero se recuperan por evaporación.

-Procesos en masa o en bloque (“bulk polymerization”): es una técnica simple, homogénea, donde solo el monómero y el iniciador están presentes en el sistema. El polímero está fundido y no se emplea ningún medio diluyente por lo que el medio de reacción es el propio monómero. El polímero formado, insoluble en este medio, se obtiene precipitado. En estos sistemas es muy importante la eliminación del calor generado a través de un buen sistema de refrigeración ya que las reacciones de polimerización son fuertemente exotérmicas y la viscosidad del medio de reacción crece rápidamente, dificultando progresivamente el acceso del monómero a los centros activos de la cadena en crecimiento. Debido a esto se producen problemas para el control de temperatura y la uniformidad de las condiciones de reacción, lo que genera heterogeneidad en el tamaño de las partículas, y distribuciones de peso molecular anchas.

En los tres primeros tipos de procesos, la polimerización transcurre mediante un mecanismo de coordinación y trabajan a baja presión (menos de 10 MPa), mientras que en los procesos en masa, donde se emplean habitualmente iniciadores de radicales libres, la presión de reactor se sitúa por encima de 100 MPa.

2.2. CATALIZADORES PARA LA POLIMERIZACIÓN DE ETILENO

Los catalizadores empleados para polimerización se pueden clasificar en tres grandes grupos:

1) Catalizadores tipo Phillips: los sistemas catalíticos Phillips fueron descubiertos en 1951 por Hogan y Banks, investigadores de la “Phillips Petroleum Company”, y hoy en día, son los responsables de la fabricación de más de un tercio del todo el polietileno de alta densidad (HPDE) que se comercializa a nivel mundial [9]. Están compuestos por óxido de cromo soportado sobre materiales amorfos como la sílice ($\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$) y pueden tener más de un tipo de centro activo, razón por la que están integrados dentro del grupo de los catalizadores denominado “multiple site”. Dichos catalizadores producen polímeros con una amplia

distribución de pesos moleculares, cada uno de los cuales contribuye de forma individual a las propiedades globales del polietileno.

En función del método de preparación de estos compuestos sobre los distintos soportes se pueden distinguir dos grandes grupos de catalizadores de cromo soportados [4, 10]. De esto se deduce que el grado de actividad del catalizador tipo Phillips dependerá fundamentalmente de su composición y de las condiciones de síntesis:

a) Basados en óxidos de cromo. Estos catalizadores se preparan por impregnación de compuestos de cromo (óxidos, sulfatos, acetatos,...) sobre el soporte hidratado. Una vez que el soporte está seco, se lleva a cabo la activación del catalizador en un lecho fluidizado con corriente de aire a una temperatura comprendida entre 500-1000 °C. De esta forma, se eliminan las moléculas de agua del precursor adsorbidas sobre el soporte, formándose especies de óxido de cromo (VI) deshidratadas. A una temperatura aproximadamente de 200 °C se produce la reacción de los grupos hidroxilo del soporte con las moléculas de óxido de cromo, desarrollándose especies monocromato y/o policromato superficiales. Este grupo de catalizadores de cromo es el que se va a emplear en este proyecto de investigación.

b) Sintetizados a partir de compuestos organometálicos. En este caso, se obtiene el catalizador calcinando previamente el soporte para conseguir grupos hidroxilos aislados favoreciendo su posterior reacción con un compuesto organometálico (bis-ciclopentadienilo de cromo (II), alilos de cromo (II) y (III) y alquilo de cromo (II) y (IV)) obteniéndose de esta manera los átomos de cromo anclados al soporte mediante un enlace –Cr–O–.

En la figura 2.4, se muestra el proceso de formación de los dos grupos de catalizadores de cromo soportados:

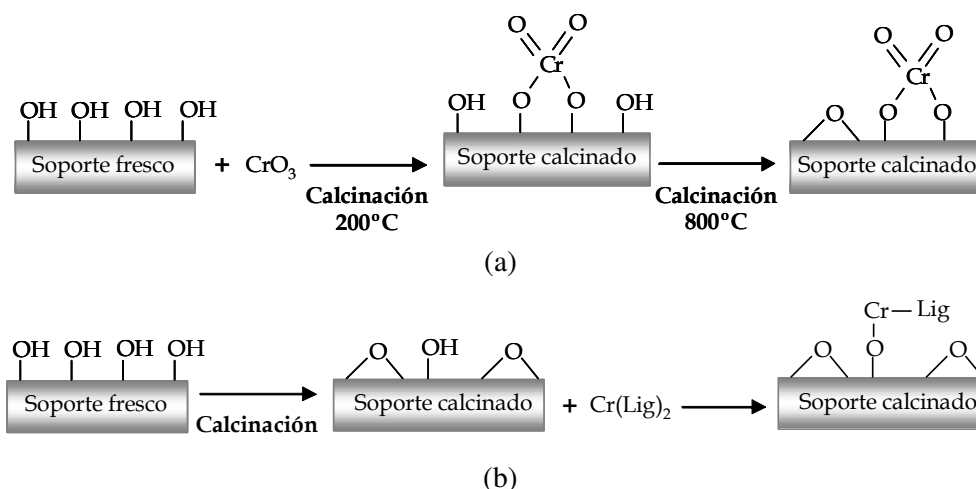


Figura 2. 4.-Familias de catalizadores de cromo soportado: a) tipo óxido de cromo b) tipo organo-cromo.

En cuanto a estas dos familias de catalizadores de cromo soportados hay que destacar que la actividad obtenida mediante el segundo grupo de catalizadores es superior y el polímero obtenido presenta una distribución de pesos moleculares más ancha. Estas diferencias son debidas a la presencia de ligandos orgánicos en los catalizadores organocromicos y al diferente modo de anclaje de las especies de cromo sobre el soporte.

El contenido en cromo de los catalizadores tipo Phillips varía siendo los valores más habituales 0,2 % peso para procesos en fase gas, y 1 % peso para sistemas tipo Slurry, aunque parece ser que únicamente una pequeña fracción de los centros de cromo interviene de forma activa en la polimerización [4]. El soporte más empleado para ambos catalizadores es la sílice, aunque otros soportes como alúmina (Al_2O_3), sílice-alúmina ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$), aluminofosfatos (AlPO_4) y óxido de titanio (TiO_2) se han utilizado. Los grupos hidroxilo de estos soportes pueden ser reemplazados por un haluro. Soportes como la alúmina presentan mayor actividad cuando se adiciona al soporte fluor [4]. Es por ello importante destacar que las propiedades fisicoquímicas del soporte (naturaleza de su superficie, acidez, volumen, tamaño de poro, tamaño de pared, concentración de grupos hidroxilo, etc.) así como la interacción de soporte con el sistema catalítico, afectan a la actividad y al comportamiento en la polimerización de etileno, viéndose modificado el polímero final.

En cuanto a las propiedades texturales, McDaniel y col. [11] han puesto de manifiesto que el volumen de poro del catalizador empleado en una reacción de polimerización debe ser relativamente elevado para que la actividad del mismo sea significativa. A raíz de este hecho, surge la posibilidad de emplear en la reacción de polimerización, materiales mesoestructurados caracterizados por presentar una superficie específica elevada, volumen de poro considerable y distribución homogénea y uniforme de tamaños de poro.

2) Catalizadores Ziegler-Natta: Se originaron en 1953 y deben su nombre a los científicos Karl Ziegler y Giulio Natta. Están compuestos por una sal de un metal de transición de los grupos IV-VIII, siendo la más habitual, TiCl_4 y un alquilo de un elemento de los grupos I-III (normalmente el aluminio) que va actuar como cocatalizador [5, 12]. Un sistema catalítico típico (catalizador/cocatalizador) lo constituyen TiCl_3 y $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ (Figura 2.5):

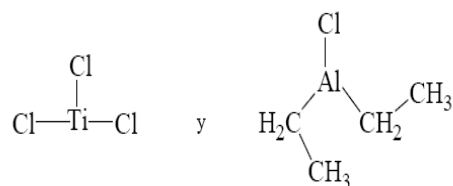


Figura 2. 5.-Sistema catalítico típico Ziegler-Natta.

Los catalizadores Ziegler-Natta han sufrido modificaciones a través del tiempo, que han permitido aumentar su actividad así como modificar la estereoespecificidad y morfología de los polímeros obtenidos. La desventaja de los catalizadores Ziegler-Natta es que son catalizadores “multiple site”, es decir, generan diferentes tipos de especies activas produciendo cadenas de distintas longitudes que conducen a una distribución ancha de pesos moleculares.

3) Catalizadores metallocénicos. En 1976, después de los importantes descubrimientos alcanzados con los catalizadores Ziegler-Natta y su enorme potencial en el proceso de polimerización de olefinas, aparecieron los catalizadores metallocénicos con el fin de mejorar las actividades de los Ziegler-Natta [6, 12]. Este tipo de catalizadores no se limita a la polimerización de olefinas convencionales, polietileno y polipropileno, sino que permite la polimerización de cualquier tipo de olefina, independientemente de su impedimento estérico. Además, produce materiales con estructura uniforme y una distribución de pesos moleculares relativamente estrecha y con altísima estereorregularidad debido a que solo existe un tipo de centro activo.

Mediante la palabra metalloceno se designa un tipo de estructura en el que un metal de transición, usualmente del grupo IV (Zr, Ti, Hf), sustituido en parte por átomos de halógeno o grupos alquilo (X: Cl, CH₃, etc.), está constreñido en un ámbito por ciclos de pentadieno o de indeno. Los ciclos pueden estar unidos entre sí por algún tipo de átomo puente (A, generalmente carbono o silicio). Dicho átomo y algunas posiciones de los ciclos pueden estar también sustituidos por grupos alquilo o similar (Figura 2.6) [3].

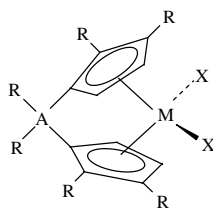


Figura 2. 6.-Estructura de un metalloceno.

Dependiendo del metal de transición empleado, y lo que es más importante de los tipos de ligandos unidos a él, se puede sintetizar un número casi infinito de catalizadores metallocenos, cada uno de ellos con comportamientos diferentes en la polimerización de una gran variedad de monómeros. Entre los distintos complejos metallocénicos el empleado en esta investigación es el bis (n-butilciclopentadienil) zirconio dicloruro (nBuCp)₂ZrCl₂, cuya estructura se observa en la figura 2.7:

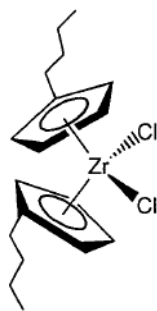


Figura 2. 7.-Estructura del $(nBuCp)_2ZrCl_2$.

Junto con el metaloceno, en estos sistemas se emplea un cocatalizador. Las principales funciones del cocatalizador en la polimerización son:

- Alquilación del metaloceno para producir la especie activa y estabilización de estas especies.
- Eliminación de impurezas del sistema de reacción.
- Reactivación de especies inactivas del metaloceno.
- Prevención de la desactivación de los centros activos por procesos bimoleculares.

El cocatalizador más utilizado es el metilaluminoxano (MAO), capaz de activar a un gran número de metalocenos y otros complejos solubles. Se obtiene por hidrólisis controlada de trimetilaluminio ($AlMe_3$), pero su estructura es compleja y su composición no se conoce con exactitud ya que es una mezcla de varios compuestos, incluyendo $AlMe_3$ residual coordinado, y posiblemente AlO_3 . La estructura aceptada del MAO es $(MeAlO)_n$, con $n = 4, 6, 8, 12$; para este metilaluminoxano se han propuesto estructuras lineales, cíclicas y tipo jaula (“*cage like*”) [12, 14, 15, 16].

En cambio, a pesar de ser el MAO uno de los cocatalizadores más utilizados, presenta una serie de desventajas, como es su coste relativamente alto, la gran cantidad necesaria (típicamente la razón entre moles de aluminio y de catalizador usada es $Al/Zr = 10^3 - 10^4$, aunque en sistemas soportados se puede reducir hasta dos órdenes de magnitud), el alto contenido de residuos de catalizador en el producto final, (especialmente en sistemas con actividad no muy alta) y el riesgo de manipulación ya que el $AlMe_3$ es pirofórico. Otros cocatalizadores se basan en compuestos de boro, como $B(C_6F_5)_3$, $NR_3H^+B(C_6F_5)_4^-$ y $Ph_3C^+B(C_6F_5)_4^-$, con dialquilmetalocenos [17].

Aunque el mecanismo de formación del centro activo entre el catalizador y el MAO sigue estando en investigación, se han establecido los principales pasos que producen las

especies activas metalocénicas catiónicas tras la adición del MAO [18]. En la figura 2.8, se puede observar la activación del metaloceno, en la que tiene lugar una etapa de metilación y posteriormente la extracción por el centro de aluminio del MAO, formando el catión metaloceno y el anión MAO.

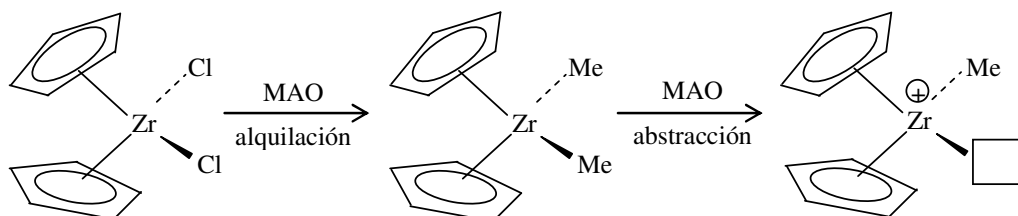


Figura 2. 8.-Esquema del mecanismo de formación del centro activo entre el catalizador y MAO.

La vacante que se genera permite la coordinación de la olefina y por tanto la polimerización (Figura 2.9):

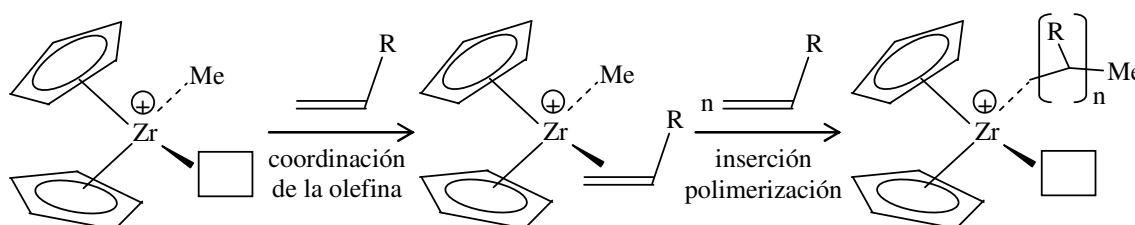


Figura 2. 9.- Mecanismo general de polimerización de olefinas con catalizadores metalocénicos.

- Catalizadores metalocénicos soportados

La polimerización de olefinas con catalizadores metalocénicos es un campo de creciente interés industrial. Sin embargo, al ser un sistema inherentemente homogéneo presenta una serie de problemas de operación en los reactores industriales, debido principalmente al fenómeno de ensuciamiento del reactor, a la obtención de partículas de polímero sin morfología controlada y a la necesidad de emplear grandes cantidades de metilaluminoxano (MAO) que actúa como cocatalizador, lo que conlleva un elevado coste [19]. Para intentar reducir estos inconvenientes, la mejor alternativa propuesta es la inmovilización del sistema catalítico metalocénico en un soporte; en bibliografía se pueden encontrar al menos tres métodos distintos para llevar a cabo la heterogeneización del sistema catalítico [12, 20, 21]:

- 1) La impregnación directa del metaloceno en el soporte para hacer reaccionar un grupo funcional del metaloceno con otro grupo funcional de la superficie del sólido, en el caso de emplear sílice como soporte, la reacción entre ambos tiene lugar por eliminación de uno o más de los ligandos originales del metaloceno (alquilos o haluros) en una relación

- 1:1 con los átomos de hidrógeno de los grupos hidroxilo (-OH), formando complejos adecuados para actuar como centros activos cuando se añade un cocatalizador.
- 2) Reacción del cocatalizador con los grupos hidroxilo de la superficie del soporte seguido de la impregnación con el compuesto metalocénico apropiado.
 - 3) Inmovilización en una sola etapa de cocatalizador (MAO) y metaloceno preactivado en un soporte. Este método es el que se ha llevado a cabo en la presente investigación y consiste en que el metaloceno y el MAO se mezclan en un disolvente, normalmente tolueno; a continuación, la disolución se añade al soporte y, finalmente, la suspensión se seca. Este proceso tiene la ventaja de que se logra aumentar el número de centros activos debido a la activación del metal en disolución, en vez de realizar el proceso con alguno de los dos componentes (catalizador o cocatalizador) inmovilizado, logrando altas actividades catalíticas incluso para bajas relaciones Al/metal.

Mediante la heterogeneización del sistema catalítico se consigue controlar, a partir de la morfología del catalizador, el tamaño y la densidad de la partícula de polímero. La obtención de un polímero de morfología regular supone la ausencia de finos en el reactor impidiendo el ensuciamiento del mismo. Además, con los catalizadores soportados también se consigue disminuir la cantidad de cocatalizador necesaria para conseguir una alta productividad ya que se reduce la desactivación del catalizador por procesos bimoleculares como consecuencia de la inmovilización de los centros activos en la superficie del soporte, lo que implica además, que se incremente el peso molecular del polímero obtenido con un sistema metalocénico heterogéneo con respecto al homogéneo [22].

El inconveniente que presenta la heterogeneización de estos sistemas catalíticos es que la actividad catalítica se ve disminuida con respecto a un catalizador homogéneo por varios motivos, entre ellos, el impedimento estérico debido a la presencia del soporte, una modificación excesiva del entorno del centro catalítico durante el proceso de soportado, pudiendo incluso ocurrir el ensanchamiento de la distribución de pesos moleculares para los catalizadores soportados bajo ciertas condiciones del soporte [20]. A pesar de estos inconvenientes, la heterogeneización de catalizadores metalocénicos es la única vía para que se puedan utilizar en los procesos industriales actuales.

Por último, hay que señalar que la fragilidad y morfología de los soportes son dos propiedades de gran importancia debido a los fenómenos de replica y fragmentación que suceden durante la polimerización [23]. Así, al comenzar la reacción, el monómero se pone en contacto con los centros activos más fácilmente accesibles del catalizador formándose las primeras cadenas de polímero. El crecimiento del polímero en el interior de la estructura porosa

del soporte genera grandes tensiones que provocan su fragmentación. Los fragmentos obtenidos tras la ruptura dejan accesibles nuevos centros activos que permiten que la polimerización continúe, de forma que el polímero formado actúa como cemento de los fragmentos del catalizador sin que éste pierda su integridad física. Por ello, cuando la reacción termina, la morfología de las partículas de polímero reproduce la morfología de las partículas del catalizador. En la figura 2.10 se muestra el proceso de la fragmentación y replica del catalizador durante la polimerización.

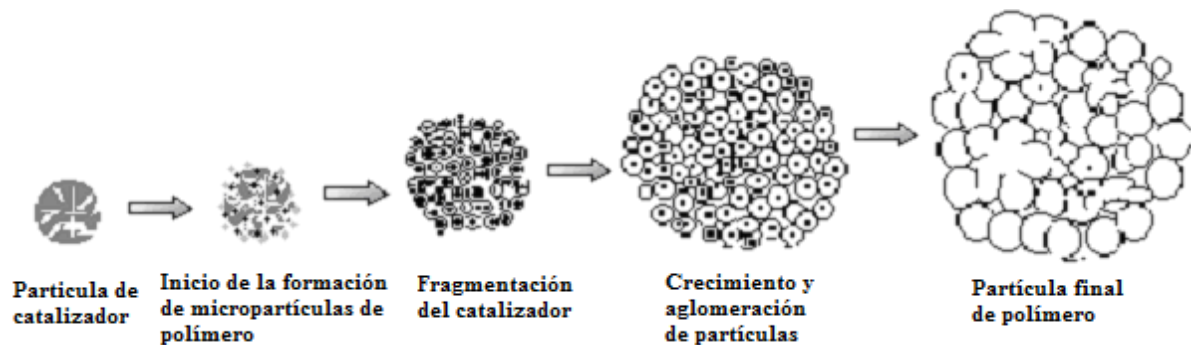


Figura 2. 10.-Fenómenos de fragmentación y replica en la polimerización con catalizadores heterogéneos.

2.3. POLIETILENO BIMODAL

La obtención del polietileno con una distribución bimodal de pesos moleculares es altamente demandado por la sociedad, principalmente para la fabricación de tuberías (PE100) y films, con mejores propiedades que las obtenidas a partir de polietileno unimodal. Este polímero resulta especialmente atractivo por sus propiedades mecánicas y reológicas.

El polietileno bimodal consiste esencialmente en dos fracciones de polímeros que se diferencian en su peso molecular y contenido de ramificaciones. El componente de alto peso molecular da lugar a un material con buenas propiedades mecánicas (resistencia a tensión, resistencia al impacto, rigidez) mientras que la fracción de polímero de bajo peso molecular ofrece buena procesabilidad (Figura 2.11).

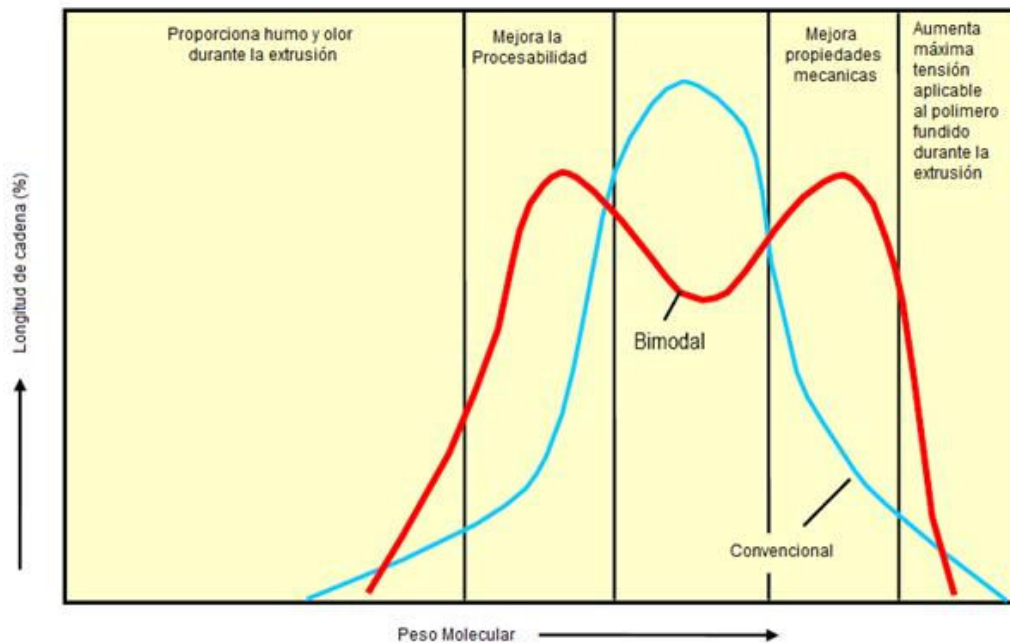


Figura 2. 11.- Distribución de peso molecular de polietileno bimodal y ventajas frente a un polímero unimodal.

La síntesis de polietileno bimodal puede realizarse siguiendo dos métodos diferentes, según se actúe sobre el proceso o el catalizador. La primera y más utilizada industrialmente consiste en llevar a cabo la polimerización en cascada en dos reactores en serie [24, 25] operando en distintas condiciones de reacción, utilizando el mismo catalizador (habitualmente Ziegler-Natta) e hidrógeno como agente de control de peso molecular. El polietileno bimodal obtenido mediante esta técnica consiste en una mezcla aproximadamente al 50% de un homopolímero de etileno de bajo peso molecular sin ramificaciones y un copolímero de etileno- α -olefina (1-buteno, 1-hexeno, etc.) de alto peso molecular con una distribución inversa de ramificaciones. Las propiedades procedentes del homopolímero de bajo peso molecular dotan al producto de procesabilidad mientras que las propiedades originarias del copolímero de alto peso molecular aportan resistencia al impacto y resistencia a la fractura bajo tensión. La segunda opción consiste en emplear una sola etapa con un catalizador que permita preparar ambas fracciones simultáneamente en un único reactor. Esta técnica es la empleada en la presente investigación y para llevar a cabo esta estrategia se han preparado catalizadores híbridos cromometaloceno. Aunque la técnica de catalizadores híbridos para la síntesis del polietileno bimodal no es tan habitual como el proceso en cascada, en bibliografía se encuentran algunos casos que emplean catalizadores Ziegler-Natta/metaloceno o catalizadores híbridos con dos metalocenos diferentes [26,27, 28, 29, 30]. Según algunos autores el proceso en varios reactores es más caro, difícil y además requiere mucho tiempo de reacción [28].

2.4. CATALIZADORES HÍBRIDOS CROMO-METALOCENO PARA LA OBTENCIÓN DE POLIETILENO BIMODAL

Como se ha mencionado, para conseguir la bimodalidad del polietileno llevándolo a cabo en una única etapa con un único reactor, se debe preparar un catalizador que contenga dos tipos de centros activos perfectamente diferenciados, de tal manera que uno de ellos conduzca a la fracción de bajo peso molecular y el otro a la fracción de alto peso molecular. Para lograr este objetivo se realiza la incorporación de ambos centros activos sobre el mismo soporte para además alcanzar las ventajas de los catalizadores heterogéneos de polimerización. Para ello se parte de un catalizador de cromo activado y sobre él se impregna una disolución MAO/metalloceno, de manera que, finalmente, el catalizador presenta ambas fases activas (el Cr correspondiente al catalizador de cromo y el Zr del catalizador metalocénico), cada una con su habilidad propia de polimerización.

Los catalizadores híbridos combinarán las mejores propiedades de ambos sistemas catalíticos. Los catalizadores de cromo, como se ha mencionado anteriormente, se caracterizan por ser catalizadores de múltiples centros ya que generan diferentes tipos de especies activas produciendo cadenas de distintas longitudes que conducen a una distribución ancha de pesos moleculares y, en consecuencia, los polímeros resultantes presentan buenas propiedades de procesabilidad. Generalmente los polímeros producidos con un catalizador metalocénico presentan una distribución de pesos moleculares muy estrecha lo que a veces implica mala procesabilidad pero unas excelentes propiedades como elevada resistencia al impacto, dureza y alta cristalinidad. Por tanto, la combinación de estas propiedades darán como resultado polímeros con buenas propiedades de extrusión, deseables para muchos usos, en particular, procesos para el procesamiento de soplado y extrusión de tuberías.

También se puede preparar un catalizador que contenga dos tipos de centros activos en un único reactor por mezcla física de catalizadores. Pero normalmente, la obtención de polietileno bimodal por mezcla física de dos catalizadores sólidos dificulta la obtención de un producto final con una buena mezcla a nivel molecular de ambos componentes. Mientras que estos problemas no se presentan con la preparación de catalizadores híbridos. Los centros activos de estos catalizadores actúan de forma individual sobre el soporte y la obtención del polietileno bimodal varía en función del tipo de soporte empleado [27, 28, 31].

3. OBJETIVOS

El objetivo del presente proyecto es la preparación de polietileno bimodal mediante el empleo de catalizadores que combinen dos especies catalíticas diferentes. A través de modificaciones en las propiedades del catalizador y en las condiciones de reacción, se podrán modificar las distribuciones de pesos moleculares del polietileno producido.

Para ello se han sintetizado y caracterizado catalizadores de cromo y metalloceno por separado y, posteriormente, se han incorporado ambas especies activas sobre un mismo soporte obteniéndose catalizadores híbridos. Se ha evaluado la influencia de las propiedades del soporte empleando diferentes materiales tales como: SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, AlPO_4 y SBA-15.

Asimismo, algunos de estos soportes se emplearon para realizar mezclas físicas de catalizadores de cromo y metallocenos sintetizados de forma independiente, para comparar con los catalizadores híbridos correspondientes.

Finalmente, los catalizadores híbridos se probaron en copolimerización de etileno-1-hexeno para evaluar el comportamiento de los catalizadores híbridos en la incorporación de un comonómero en las cadenas de polietileno tanto en la actividad catalítica como en las propiedades del polietileno sintetizado, estableciendo además una comparación con el polietileno homopolímero.

4. METODOLOGÍA

4.1. REACTIVOS EMPLEADOS

Los productos comerciales empleados en la presente investigación, tanto para la preparación de soportes y catalizadores como para las reacciones de polimerización, se muestran en las tablas 4.1-4.3:

Tabla 4.1.-Reactivos líquidos empleados.

| Nombre | Formula | Casa comercial | Pureza |
|------------------------------|--|-----------------------|---------------|
| Ácido clorhídrico | HCl | Scharlau | 35 % |
| Ácido sulfúrico | H ₂ SO ₄ | Scharlau | 95-97% |
| Ácido fluorhídrico | HF | Scharlau | 48% |
| Tetraetilortosilicato (TEOS) | (CH ₃ -CH ₂ -O) ₄ Si | Aldrich | 98% |
| Tolueno | C ₆ H ₅ -CH ₃ | Scharlau | 99,8 % |
| Heptano | CH ₃ (CH ₂) ₅ (CH ₃) | Scharlau | 99,9 % |
| 1-Hexeno | C ₆ H ₁₂ | Scharlau | 97% |
| Acetona | C ₃ H ₆ O | Scharlau | 99% |
| Metilaluminoxano (MAO) | [(Al)O(CH ₃)] _n | Aldrich | 10% |
| Triisobutilaluminio (TIBA) | (CH ₃) ₂ CHCH ₂ Al | Aldrich | 1M en tolueno |

Tabla 4.2.-Reactivos sólidos empleados.

| Nombre | Formula | Casa comercial | Pureza |
|---|--|-----------------------|---------------|
| Isopropóxido de aluminio (IPA) | [(CH ₃) ₂ CHO] ₃ Al | Aldrich | 98% |
| Nitrato de cromo (III) nanohidratado | Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O | Aldrich | 99% |
| Poli(etilenglicol)-block-poli(propilenglicol)-poli(etilenglicol) (Pluronic P-123) | PEO ₂₀ -PPO ₇₀ - PEO ₂₀ | Aldrich | --- |
| Soporte comercial | SiO ₂ | Grace-Davison | --- |
| Soporte comercial | SiO ₂ -Al ₂ O ₃ | Grace-Davison | --- |
| Soporte comercial | AlPO ₄ | Grace-Davison | --- |

Tabla 4.3.-Gases empleados.

| Nombre | Formula | Casa comercial | Pureza |
|---------------|-------------------------------|-----------------------|---------------|
| Etileno | C ₂ H ₄ | Air Liquid | 99% |
| Nitrógeno | N ₂ | Praxair | 99,98% |

El primer paso a realizar es la preparación del soporte mesoestructurado SBA-15. Posteriormente, se lleva a cabo la preparación de los catalizadores de cromo y catalizadores híbridos cromo-metaloceno sobre distintos soportes y finalmente se realizan las reacciones de polimerización de etileno.

4.2. PREPARACIÓN DE SOPORTES Y CATALIZADORES SOPORTADOS

En este apartado se describirán los métodos de preparación de los materiales empleados en la presente investigación.

4.2.1. Preparación del soporte SBA-15

La síntesis de este material se realizó según el procedimiento descrito por Zhao y col. [32, 33] basado en un tratamiento hidrotérmico, como se muestra en la figura 4.1:

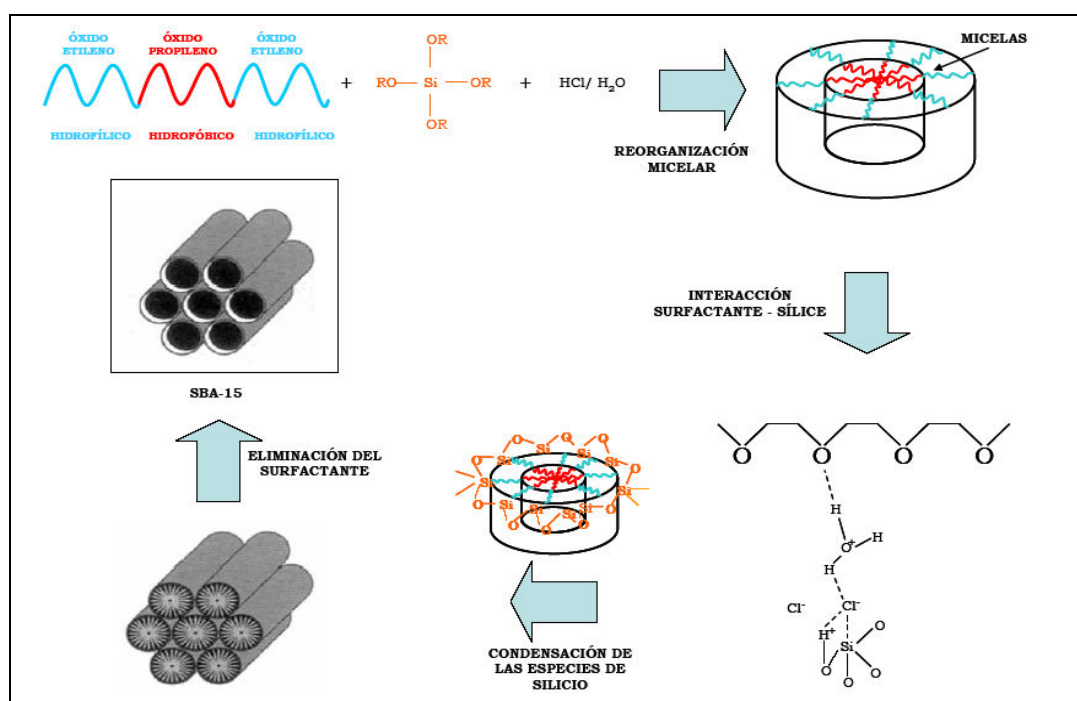


Figura 4.1.- Mecanismo de síntesis del silicato mesoporoso SBA-15.

Inicialmente, se disuelven 4 g de surfactante (Pluronic-123) en 125 ml de una disolución de HCl de una concentración fuertemente ácida (1,9 M) con ayuda de un agitador. Una vez que el surfactante se encuentra completamente disuelto (tras unas 4 horas aproximadamente), se introduce en un baño a una temperatura de 40 °C y se adicionan 8,6 g de la fuente de sílice (TEOS), manteniendo la mezcla a temperatura controlada y con agitación durante 20 h. Transcurrido este tiempo, se introduce en un autoclave, dejándola envejecer a 110 °C durante 24 h, consolidándose la estructura formada. Posteriormente, se filtra a vacío el gel

obtenido, se deja secar al aire durante 12 h y se calcina a 550 °C durante 5 horas, con una rampa de temperatura de 1,8 °C/min.

En la figura 4.2, se presenta un esquema de los pasos más importantes en la preparación de este tipo de materiales:

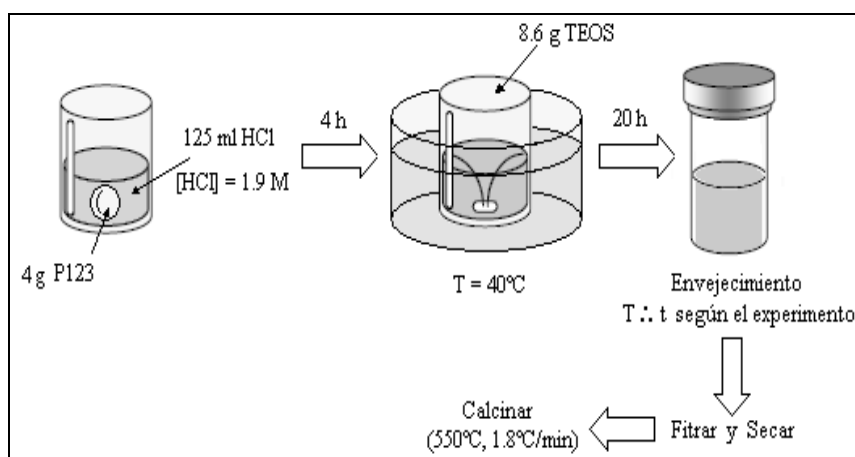


Figura 4.2.-Esquema de la preparación del soporte SBA-15 mediante tratamiento hidrotérmico.

4.2.2. Preparación de catalizadores Cr-Al-SBA15

La síntesis de este tipo de catalizadores se puede llevar a cabo en una sola etapa (síntesis directa), en la que se produce la hidrólisis y condensación conjunta de las especies silíceas junto con los correspondientes precursores de cromo y aluminio.

Las principales ventajas de esta estrategia, frente a las técnicas habituales de anclaje, son que no se necesitan varias etapas ni tratamientos postsintéticos y que permite una buena dispersión de las especies metálicas a lo largo de toda la superficie del material mesoporoso. Sin embargo, este método de síntesis en muchas ocasiones provoca que el ión metálico quede ocluido en las paredes silíceas y, por tanto, con escasa accesibilidad [34, 35].

Para la preparación de este catalizador mediante síntesis directa, se siguen los siguientes pasos: Se disuelven 4 g de surfactante (Pluronic-123) en 150 ml de una disolución acuosa de HCl a pH = 3. Mientras se deja agitando esta primera disolución durante aproximadamente 4 horas para disolver el surfactante, se prepara otra disolución que contenga las fuentes de sílice y aluminio y el precursor de cromo. Para ello, se mezclan 0,28 g de IPA, 8,6 g de TEOS de forma que se cumpla una relación Si/Al = 30 y 0,55 g de nitrato de cromo para que se mantenga una relación Si/Cr = 30. A esta disolución se le añade una fracción de 10 ml de HCl al mismo pH anterior y se deja agitando también durante 4 horas. Una vez que esté el surfactante

perfectamente disuelto se introduce en un baño termostático a 40 °C y se añade la mezcla con las especies precursoras. Se mantiene la mezcla de ambas disoluciones durante 20 h con fuerte agitación a 40 °C para que se alcancen la hidrólisis y condensación de la mezcla. Transcurridas 20 horas se introduce toda la disolución en un autoclave, el cual se llevará a una estufa a 110 °C durante 24 horas donde tendrá lugar el envejecimiento hidrotérmico. Posteriormente, la mezcla se filtra a vacío y el sólido resultante se seca al aire. Finalmente, se calcina en una mufla tubular en atmósfera oxidante hasta 600 °C durante 3 horas, usando una rampa de temperatura de 1,8 °C/min. En esta etapa se eliminará el surfactante y las especies de cromo con estado de oxidación (III) se oxidarán hasta obtener centros de Cr (VI) que son los centros catalíticamente activos en las reacciones de polimerización. El procedimiento se describe esquemáticamente en la figura 4.3:

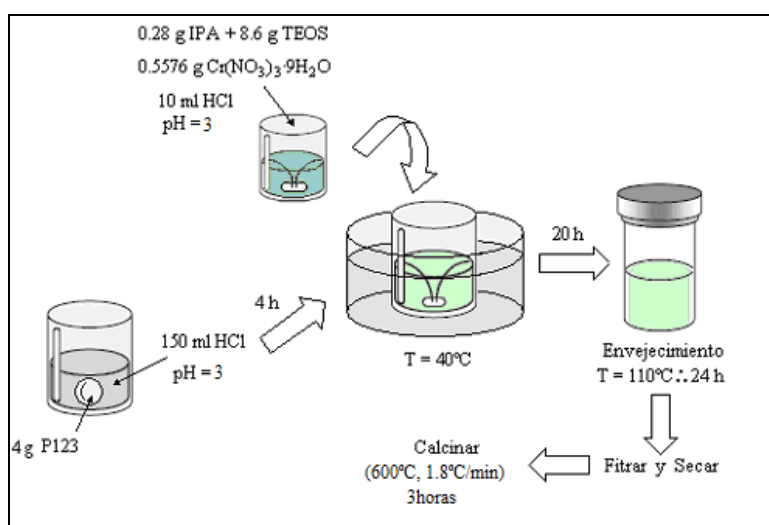


Figura 4.3.-Esquema de la preparación catalizadores Cr-Al-SBA15 mediante tratamiento hidrotérmico.

4.2.3. Procedimientos de Impregnación

4.2.3.1. Catalizadores de cromo

La deposición de la fase activa (Cr) sobre los soportes comerciales y el material mesoestructurado SBA-15 se puede llevar a cabo mediante distintos métodos, obteniéndose catalizadores con distintas propiedades catalíticas y uniones metal-soporte diferente.

En esta investigación el procedimiento a seguir para la incorporación de dicha fase activa a estos soportes es el siguiente: En primer lugar se desgasifica el soporte para eliminar posibles impurezas presentes en los poros. Para ello, se realiza vacío durante 30 minutos a temperatura ambiente. Al mismo tiempo, se prepara la disolución con el contenido en fase activa deseado (1 % en peso de cromo), asegurándose que se obtiene una mezcla homogénea. Transcurrido este tiempo, se adiciona gota a gota la cantidad de disolución considerada sobre el

soporte contenido en un matraz de fondo redondo, verificándose que se impregne la mayor cantidad posible del mismo. El volumen a adicionar será función del volumen medio de poro asociado al soporte. Seguidamente, se conecta el matraz a un rotavapor, sometiéndolo a una agitación de 30 rpm para conseguir una mezcla íntima entre el sólido y el líquido. Se mantiene la agitación durante 3 horas a temperatura ambiente y por último, se deja secar el catalizador al aire. Finalmente, el catalizador impregnado se calcina en presencia de aire a 600 °C para deshidroxilar la superficie del soporte y oxidar las especies de cromo hasta Cr (VI).

4.2.3.2. Catalizadores metalocénicos

Los catalizadores metalocénicos serán tomados de un estudio previo a esta investigación.

4.2.3.3. Catalizadores híbridos cromo-metaloceno.

En primer lugar, es importante mencionar que todas las operaciones que utilizan sistemas metalocénicos se llevan a cabo bajo atmósfera de nitrógeno, empleándose técnicas de schlenk y caja seca. La caja seca trabaja en un atmósfera de nitrógeno exenta de humedad. Son necesarias estas condiciones de trabajo porque el sistema catalítico (MAO-metaloceno) es pirofórico y se desactiva en presencia de humedad.

La instalación donde se llevó a cabo la preparación de los catalizadores híbridos cromo-metaloceno se muestra en la figura 4.4:

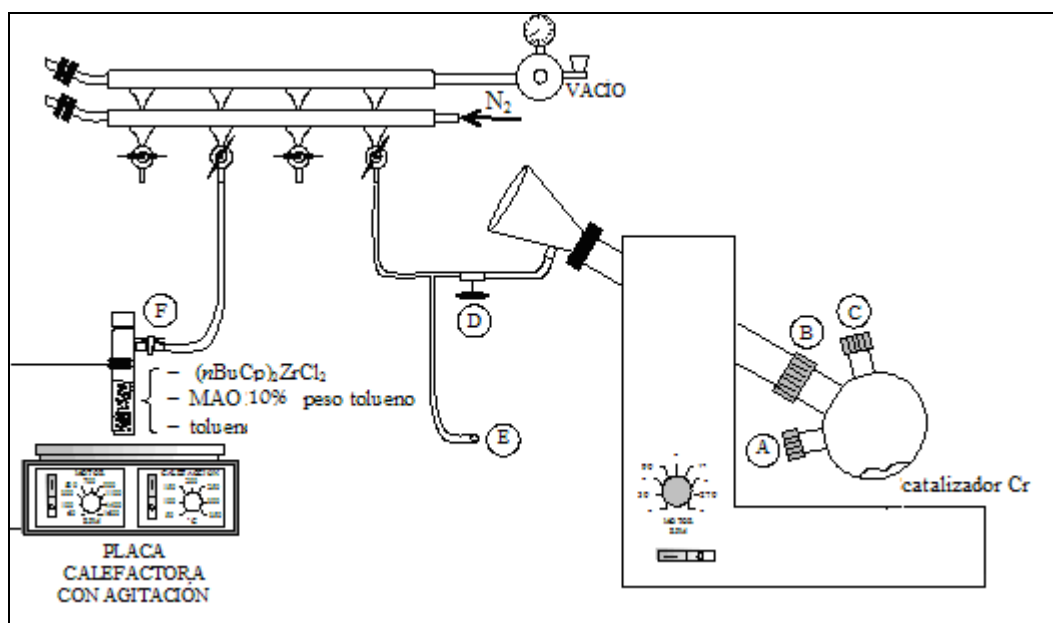


Figura 4. 4.- Instalación experimental de preparación de catalizadores.

Dicha instalación consta de un matraz de fondo redondo de tres bocas (A, B, C) en donde se sitúa el catalizador de cromo, conectándose a un rotavapor por la boca central (B). Por otro lado, se utiliza una placa calefactora con agitación sobre la que se sitúa el schlenk que contiene la disolución MAO/metalloceno a añadir al catalizador de cromo. Se dispone también de una doble línea vacío/nitrógeno que permite mantener en corriente de N₂ el matraz a través de la llave D y a través de una llave que se conecta en la salida E, así como el schlenk con la llave F.

El método a seguir para impregnar el sistema catalítico sobre el catalizador de cromo supone la inmovilización en una sola etapa del cocatalizador (MAO) y el metalloceno (nBuCp)₂ZrCl₂ mezclados ambos previamente en tolueno. La impregnación sobre los catalizadores de cromo se realizó mediante la adición de una disolución en tolueno de (nBuCp)₂ZrCl₂ y MAO al 10 % peso en tolueno, manteniendo una relación $V_{\text{disolución}} / V_{\text{poros}} = 3$ ya que con esta relación se tiene todo el sólido mojado para lograr una distribución homogénea del sistema catalítico y se consigue un catalizador con un 14 % de aluminio y 0,25 % de zirconio. La disolución de los componentes catalíticos se prepara en caja seca en un schlenk con agitador magnético a 700 rpm durante 30 minutos. La preparación de la disolución y la impregnación se realizan a temperatura ambiente. También en caja seca se pesa la cantidad del catalizador de cromo a impregnar (2 gramos) y se introduce en un matraz de fondo redondo de tres bocas que se conecta al rotavapor en el que se lleva a cabo la impregnación de la disolución MAO/metalloceno. Para conectarlo al rotavapor, se hace pasar nitrógeno por la conexión B a través de la llave D, para evitar que en dicha conexión entre aire en el matraz, se hace pasar nitrógeno a través de una llave conectada a la salida E, y que se acopla a la boca A del matraz. Una vez colocado el matraz, esta llave se cierra y se quita el matraz. El schlenk que contiene la disolución a impregnar también se conecta a la línea de nitrógeno y, con ayuda de una jeringa, se toma la disolución que se inyecta sobre el catalizador a través de la boca C del matraz. Cuando se ha añadido toda la disolución, comienza la agitación a 270 rpm en atmósfera de nitrógeno durante 3 horas, y posterior secado en corriente de nitrógeno. Para retirar el matraz del rotavapor se hace pasar nitrógeno a través de la boca A, se retira entonces el matraz del rotavapor y se cierra la boca B, finalmente, se cierra la llave que se encuentra en la salida E y se desconecta de la línea de nitrógeno, para poder introducirlo en la caja seca y almacenarlo hasta su uso en reacción.

4.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE SOPORTES Y CATALIZADORES

En este apartado se detallan las técnicas de caracterización empleadas, así como las condiciones de análisis bajo las cuales los distintos equipos han operado para realizar las medidas, con el objeto de determinar las propiedades físico-químicas y estructurales de los materiales sintetizados en la presente investigación.

4.3.1. Difracción de rayos X (DRX)

Los análisis de difracción de rayos X se han llevado a cabo en un equipo Philips X'PERT MPD utilizando como radiación la línea K_{α} de cobre ($\lambda=1,54056$ nm), con una intensidad de 40 mA y un potencial de 450 kV, junto con un monocromador secundario de grafito. El método consiste en hacer pasar un haz de rayos X con un ángulo de incidencia determinado, a través de un cristal portador del material a analizar, observando las interferencias derivadas del proceso de interacción.

Esta técnica se aplica habitualmente para determinar la presencia de fases cristalinas, pero en el caso de materiales amorfos como los materiales mesoestructurados, la disposición regular de los poros, produce reflexiones que se manifiestan como señales a bajos ángulos de difracción ($0-5^{\circ}$). En el caso de los silicatos mesoestructurados tipo SBA-15, hace que sus difractogramas sean fácilmente identificables debido al ordenamiento bidimensional de sus canales, proporcionando únicamente reflexiones $hk0$. Por lo que mediante esta técnica, se obtiene información sobre el ordenamiento mesoscópico de los soportes y catalizadores sintetizados. Además permite evaluar el grado de ordenamiento estructural de estos materiales empaquetados en forma hexagonal mediante la medida de la relación de intensidades de las señales de difracción d_{100} y d_{110} . Cuánto mayor sea la relación de I_{110}/I_{100} , tanto mayor es el orden de la estructura analizada.

En la figura 4.5, se esquematiza la estructura hexagonal del material SBA-15 y el difractograma típico del material SBA-15 obtenido mediante DRX:

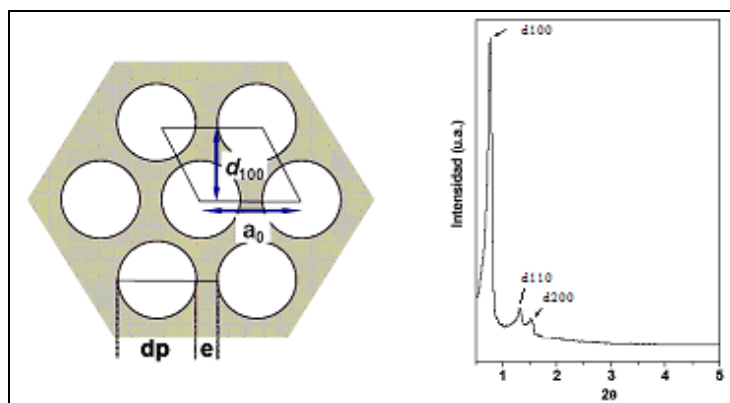


Figura 4.5.- Estructura hexagonal y DRX del material SBA-15.

4.3.2. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K

Este análisis, es un ensayo no destructivo de los más habituales para determinar las propiedades texturales (superficie específica, tamaño de poro y volumen de poro) de un soporte. Las propiedades texturales de los materiales se determinan mediante isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a temperatura constante, 77 K. Estos ensayos se realizan en un equipo MICROMERITICS modelo TRISTAR 3000, desgasificando previamente las muestras a 200 °C. Posteriormente las muestras se ponen en contacto con cantidades adecuadas de nitrógeno para cubrir todo el intervalo de presiones relativas hasta aproximarse a la saturación ($P / P_0 = 0,995$).

El cálculo del área superficial se realiza empleando el modelo Brunauer-Emmett-Teller (BET) y las distribuciones de tamaño de poro se estiman mediante el modelo Barret-Joyner-Halenda (BJH), utilizando la rama de adsorción y suponiendo que los poros adquieren una geometría cilíndrica.

4.3.3. Espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado por inducción (ICP-AES)

La composición másica en especies metálicas de los diferentes materiales sintetizados se determina mediante un espectrofotómetro ICP-AES modelo Varian Vista AX CCD Simultaneous. El fundamento de esta técnica consiste en excitar los átomos presentes en el material mediante un plasma de argón que se encuentra a una temperatura de 10000 K. Al volver al estado fundamental, el átomo emite una radiación de longitud de onda característica y proporcional a la concentración del elemento presente en la muestra.

Para obtener el valor del contenido metálico en el material se tiene que calibrar previamente el equipo con disoluciones patrones y se debe preparar previamente la muestra sólida. Dicha preparación involucra el uso de ácido sulfúrico y fluorhídrico para la digestión de la muestra, que se combinan de una forma adecuada. En el caso de los catalizadores híbridos cromo-metaloceno soportados, antes de dicha digestión, la muestra se hidroliza con ácido sulfúrico y se calcina a 700 °C para eliminar la materia orgánica.

4.3.4. Espectroscopia de reflectancia difusa de radiación ultravioleta y visible (UV-Vis)

Esta técnica se emplea para determinar el entorno molecular y el estado de oxidación de las especies metálicas cromo, zirconio y metilaluminoxano presentes en los catalizadores híbridos.

El procedimiento se fundamenta en las diferentes longitudes de onda que absorben los átomos metálicos en función del estado de oxidación que presentan. Como resultado del análisis se obtiene un espectro con distintas señales en función del grupo de átomos con diferente entorno presentes en la muestra.

El equipo empleado para en esta técnica es un espectrofotómetro Varian Cary 500 Scan UV-VIS-NIR provisto de un accesorio de esfera integradora de reflectancia difusa, utilizando como referencia (*blanco*) politetrafluoroetileno. Los espectros se registraron mediante los valores de la función de Kubelka-Munk, $F(R)$, en el intervalo 200-800 nm.

4.4. REACCIONES DE POLIMERIZACIÓN DE ETILENO

La polimerización de olefinas es un proceso químico muy susceptible a los cambios que pudieran presentarse en el medio de reacción, en las materias utilizadas o en el proceso en si mismo. La reproducibilidad del sistema puede verse afectada por gran cantidad de parámetros como es el catalizador utilizado, el tipo de soporte y el medio de reacción.

El sistema empleado para llevar a cabo la polimerización de etileno se presenta en la figura 4.6. En él se distinguen 5 zonas diferenciadas:

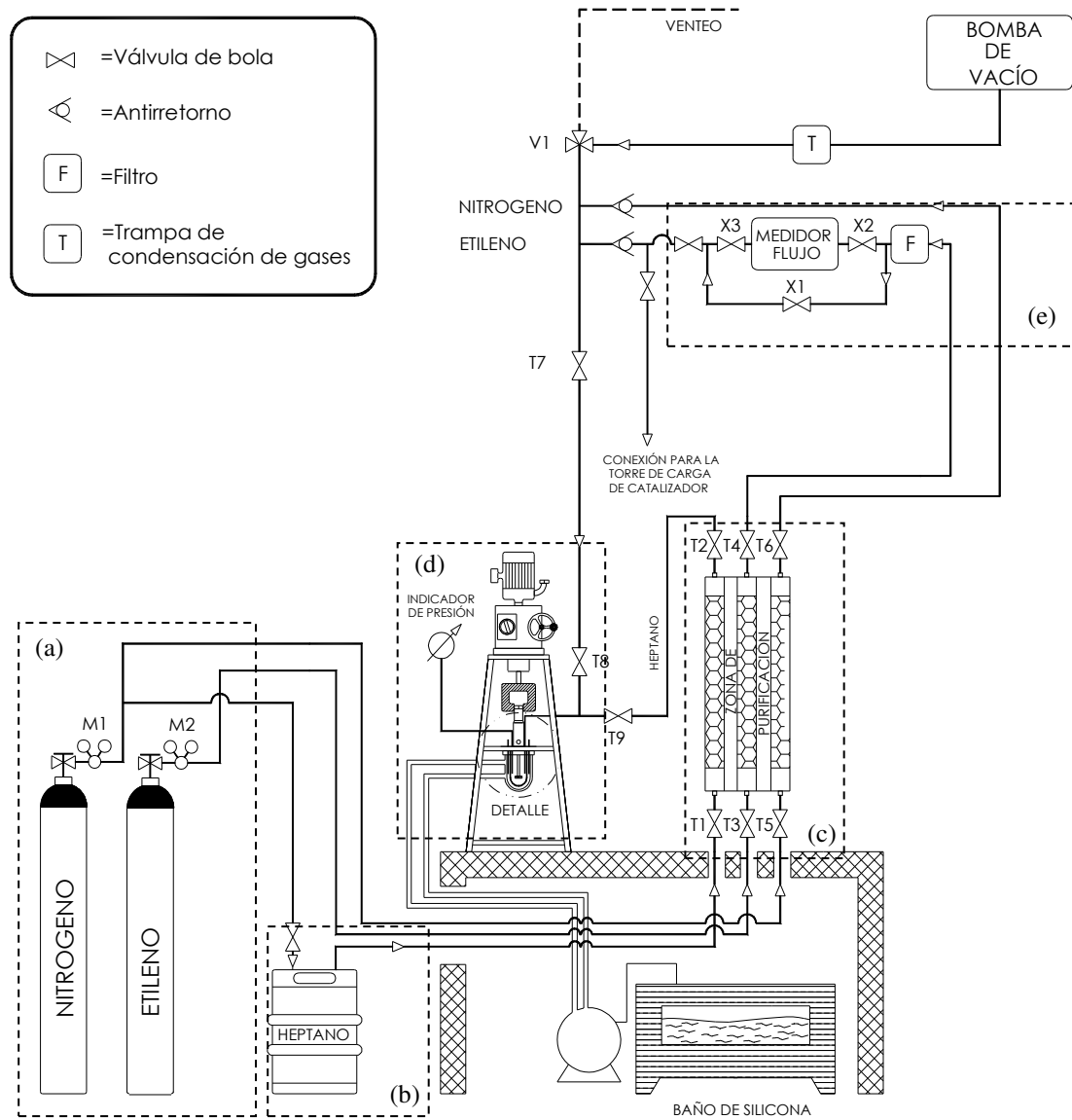


Figura 4.6.- Instalación experimental de reacción de polimerización de etileno a 5 bares.

- (a) Zona de almacenamiento de gases: etileno y nitrógeno. Almacenados en balas de acero provistas de manorreductor.
- (b) Zona de almacenamiento de disolvente: disolvente de la reacción, n-heptano, almacenado en un bidón de acero, que se impulsa al reactor por desplazamiento con nitrógeno.
- (c) Zona de purificación: en esta zona se elimina de las materias primas la humedad. Para cada uno de los gases y para el disolvente existe un sistema independiente de purificación que consiste en un relleno de alúmina (ALCOA Selexsorb) y tamiz molecular 3 Å.
- (d) Reacción: consiste en un reactor de vidrio encamisado de 1 L de capacidad. La calefacción del sistema se realiza mediante la circulación de aceite de silicona a través de la camisa exterior y la refrigeración mediante un serpentín interior en forma de “U” por el que circula agua. Se trata de un tanque agitado que funciona en modo semicontinuo. Cuenta con entradas en la parte

superior para adicionar el sistema catalítico, antivenenos (scavenger), monómeros, etc. El agitador que asegura la homogeneidad del medio de reacción es de cuatro palas inclinadas.

(e) Sistema de control y registro: Las variables de proceso que se controlan y registran son: presión absoluta, temperatura y flujo másico de etileno (medidor de flujo que opera en un intervalo de 0-3000 NmL/min, Bronkhorst Hi-tec).

Para llevar a cabo una reacción de polimerización es necesario llevar a cabo los siguientes pasos:

1) Acondicionamiento del reactor:

Antes de iniciar la reacción de polimerización es necesario acondicionar el reactor. Para ello se seca el reactor manteniéndolo al menos 10 minutos a vacío (0,5 bares de presión absoluta), a continuación se presuriza con nitrógeno hasta 2 bares, haciendo después vacío, este proceso se repite al menos tres veces para asegurar que el reactor se encuentra en atmósfera inerte de nitrógeno. A continuación, se cargan 600 mL de disolvente (n-heptano) y se calienta el reactor hasta la temperatura de reacción (70 °C).

2) Saturación del medio de polimerización con el monómero:

Se satura el disolvente con etileno. Se llena el reactor hasta una presión de 5 bares, venteadose a continuación hasta una presión aproximada de 1 bar, repitiéndose el procedimiento 3 veces consecutivas.

3) Adición del sistema catalítico heterogéneo:

El catalizador soportado se pesa en el interior de la caja seca. Esto se lleva a cabo en la torre de carga, en ella se añade posteriormente el volumen de 3-4 pipetas de n-heptano y se cierra. Posteriormente, la torre de carga se coloca en la entrada al reactor. Se para la agitación del reactor, se baja la presión hasta 1 bar y se añade con una jeringa, 1 mL de triisobutilaluminio (TIBA), que actúa como agente de eliminación de impurezas. El contenido de la torre se empuja dentro del reactor con la corriente de monómero etileno. Una vez que ya ha entrado en el reactor el catalizador soportado y que se ha alcanzado una presión cercana a 5 bares, se comienza a alimentar etileno a través de la línea que tiene intercalado el medidor de flujo de este monómero, de manera que se registra el consumo de etileno a través de dicho medidor.

4) Finalización de la polimerización y vaciado del reactor:

Una vez transcurrido el tiempo de polimerización se corta la alimentación del monómero, se despresuriza el reactor y se desconecta la circulación del aceite para que el reactor se enfríe. Se descarga el reactor y, a continuación, el polímero se mantiene agitando en

un vaso de precipitados con metanol acidificado con HCl para desactivar el catalizador. Finalmente, se filtra y se seca a 70 °C a presión atmosférica.

Todas las reacciones de polimerización se llevaron a cabo en las siguientes condiciones:

- Temperatura : 70 °C
- Presión de etileno: 5 bares
- Volumen disolvente: 600 ml de heptano
- Agitación: 600 rpm
- Cantidad de catalizador: 100 mg
- Cantidad de TIBA: 1 ml

Una vez probados todos los catalizadores híbridos cromo-metaloceno, se compararán las actividades obtenidas en cada reacción y se seleccionarán aquellos catalizadores que presenten mejor actividad en la polimerización de etileno. Una vez elegidos dichos catalizadores se probarán en copolimerización de etileno-1-hexeno y en homopolimerización de etileno mediante mezcla física de catalizadores.

4.4.1. Reacción de copolimerización etileno-1-hexeno

Para llevar a cabo la copolimerización etileno-1-hexeno, cuando el reactor se encuentra a 1 bar, se adicionan 5 ml de 1-hexeno con ayuda de una jeringa antes de adicionar triisobutilaluminio (TIBA) y se sigue exactamente el mismo procedimiento que se acaba de describir en el apartado anterior.

4.4.2. Reacción de polimerización de etileno mediante mezcla física de catalizadores.

Para llevar a cabo la reacción de polimerización de etileno mediante mezcla física de catalizadores, el procedimiento experimental es el mismo que el descrito en el apartado 4.4. La única diferencia es que a la hora de cargar la torre en la caja seca se adicionan 50 mg de catalizador de cromo y 50 mg de catalizador de metaloceno obteniéndose así una mezcla.

4.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS POLIETILENOS OBTENIDOS

4.5.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica térmica en la que se miden las diferencias en la cantidad de calor entre una sustancia y una referencia en función de la temperatura de la muestra cuando las dos están sometidas a un programa de temperatura controlado. Al tratarse de calorimetría diferencial de barrido de flujo de calor, se mide la diferencia de cantidad de calor de la muestra y de la referencia cuando la temperatura de la muestra se aumenta o disminuye linealmente.

El equipo que lleva a cabo la medida es un DSC 822e METTLER TOLEDO. En todo este procedimiento es fundamental la rampa de calentamiento seleccionada ya que si es muy rápida, es posible no apreciar ninguna de las transiciones térmicas. De acuerdo a la norma ASTM D3417, las condiciones de análisis de este tratamiento térmico son:

Velocidad de barrido: 10 °C/min

Barrido 1: 23 °C → 160 °C

Barrido2: 160 °C → 23 °C

Barrido3: 23 °C → 160 °C

Purga de N₂ (g) de 100 mL/min

4.5.2. Cromatografía de Exclusión por Tamaño o Permeabilidad de Gel (SEC-GPC)

Se trata de un análisis que permite la determinación del peso molecular de los polímeros mediante una cromatografía sólido-líquido que separa los polímeros polidispersos en fracciones según su tamaño molecular. Esta separación se consigue por el diferente grado de penetración de las macromoléculas a través de los poros de un gel dispuesto en el interior de una columna cromatográfica. Mediante un detector de índice de refracción y viscosimetría se puede determinar la concentración de polímero que va fluyendo (gradualmente, en orden decreciente de pesos moleculares); se establece así una correlación concentración – peso molecular, que permite determinar la distribución de pesos moleculares. Debido a las condiciones de reacción de polimerización, cuando se obtiene una determinada cantidad de polímero, las diferentes cadenas poliméricas presentes tienen distintos pesos moleculares; como consecuencia de ello, se

hace imposible caracterizar al polímero mediante un único peso molecular y es preciso definir los valores promedios de esa distribución.

Peso molecular promedio en número:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum N_i \cdot M_i}{\sum N_i}$$

N = número de moléculas

Peso molecular promedio en peso:

$$\overline{M}_w = \frac{\sum N_i \cdot M_i^2}{\sum N_i \cdot M_i}$$

M = peso molecular de esas unidades

Las medidas se realizaron en un cromatógrafo Waters 150C plus a 145 °C, con un flujo de 1 mL/min empleando como disolvente 1, 2,4-triclorobenceno (TCB) con aditivo antioxidante.

Debido al alto peso molecular, fue necesario llevar a cabo el análisis de algunas muestras en otras condiciones de temperatura, por lo que se realizó este análisis en un laboratorio externo empleando un equipo Polymer Laboratories PL220 a 160 °C.

4.5.3. Análisis de fraccionamiento por cristalización (CRYSTAF)

Esta técnica de fraccionamiento por cristalización (crystallization analysis fractionation, CRYSTAF) se ha utilizado para obtener información acerca de la distribución de la composición química (chemical composition distribution, CCD) de los polímeros. El equipo permite medir en solución la concentración de moléculas de polietileno que van cristalizando en función de la temperatura a medida que se va realizando el enfriamiento de la solución, lo que genera un perfil acumulativo, cuya derivada representa la distribución de capacidades de cristalización de la muestra (Figura 4.7).

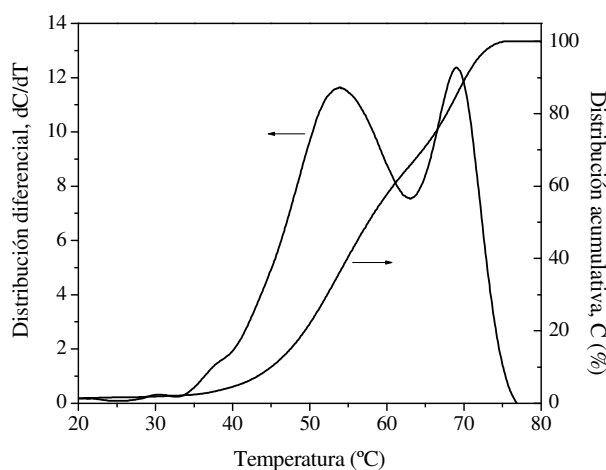


Figura 4.7.-Análisis de fraccionamiento por cristalización.

La muestra de polímero se disuelve a alta temperatura (160 °C) en 1, 2, 4-triclorobenceno durante 90 minutos, realizando una disolución muy diluida (0,2 mg/mL) para evitar efectos de interacciones cadena-cadena y cocrystalización. A continuación tiene lugar una etapa de estabilización a 95 °C durante 45 minutos. Durante la etapa posterior de cristalización, la temperatura de la disolución desciende a una velocidad de enfriamiento constante (0,1 °C/min) desde 95 hasta 30 °C, que permite que las cadenas de polímero con las mayores capacidades para cristalizar precipiten primero (a mayores temperaturas), seguidas de las cadenas de menor capacidad de cristalización. A intervalos de temperatura predeterminados, durante la cristalización, se recoge una pequeña muestra de la solución de polímero, estando la línea de muestreo conectada a un detector infrarrojo que mide la concentración de polímero.

4.5.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM).

La técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) se ha utilizado para obtener información acerca del tamaño y la morfología de las partículas de los diferentes polímeros obtenidos.

Cuando un haz de electrones incide sobre la superficie de un sólido, tienen lugar fenómenos como emisión de luz, emisión de electrones secundarios, retrodispersados, emisión de rayos X, etc. El haz se desplaza sobre la muestra realizando un barrido en las direcciones X e Y, de tal modo que la señal emitida se monitoriza en función de la posición en la que se encuentra el haz en cada momento, generando así la imagen de la superficie.

El equipo utilizado fue un microscopio electrónico XL30 ESEM.FEI (Philips). Se trata de un microscopio de última generación que admite el análisis de muestras en estado natural o bajo condiciones ambientales naturales, sin necesidad de usar técnicas convencionales de preparación de muestras. Además, es posible utilizar régimen de alto vacío de forma similar a los microscopios SEM convencionales.

4.5.5. Resonancia magnética nuclear de ^{13}C (RMN ^{13}C)

El contenido de 1-hexeno en los copolímeros etileno-1-hexeno se determinó integrando los espectros obtenidos con un espectrómetro BRUKER AVANCE DPX-300 trabajando a 75 MHz y a 100 °C a partir de las disoluciones del polímero en 1, 2,4-triclorobenceno y 1,2-diclorobenceno deuterado en una concentración aproximada del 10 % en volumen. Con el fin de asegurar la relajación de todos los carbonos y obtener resultados cuantitativos se usó un intervalo entre pulsos de 5 segundos.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. CARACTERIZACIÓN DE SOPORTES Y CATALIZADORES SOPORTADOS

5.1.1. Soportes

En primer lugar es necesaria la caracterización de los soportes preparados para poder comprobar que la síntesis se ha desarrollado correctamente. Por tanto, se tiene que proceder a la caracterización del soporte SBA-15. Se realizará un ensayo de adsorción-desorción de nitrógeno para obtener las características texturales del material, y compararlas de esta manera con soportes de este tipo recogidos en bibliografía. También se llevará a cabo un ensayo de difracción de rayos X para comprobar el ordenamiento mesoscópico de este material.

Además se realizará el ensayo de adsorción-desorción de los soportes comerciales, no con el mismo objetivo que el material SBA-15, sino para poder realizar una comparación entre la isoterma del material sin incorporar ningún tipo de metal, y tras la incorporación de los sistemas catalíticos.

Por último, se llevará a cabo el ensayo de microscopía electrónica de barrido para todos los soportes con el objetivo de observar la morfología que presentan.

- **Adsorción-desorción de nitrógeno:** las propiedades texturales de los soportes comerciales y del soporte SBA-15 se resumen en la tabla 5.1.

Tabla 5. 1.-Propiedades texturales de los soportes empleados.

| Soporte | A_{BET} (m²/g) | V_{poros} (cm³/g) | D_{poro} (nm)^a |
|--|--|---|--|
| SBA-15 | 847 | 1,41 | 10,2 |
| SiO ₂ | 276 | 1,81 | 29,5 |
| SiO ₂ -Al ₂ O ₃ | 377 | 1,18 | 17,0 |
| AlPO ₄ | 215 | 0,93 | 20,0 |

^a determinado a partir del máximo de la distribución de tamaño de poro BJH

Atendiendo a la clasificación de materiales porosos establecidos por la I.U.P.A.C y en función de los resultados obtenidos, la primera conclusión a la que se puede llegar es que todos los soportes son materiales mesoporosos, al poseer valores de diámetro de poro comprendidos entre 2 y 50 nm.

A continuación se muestran las isothermas y distribuciones de tamaño de poro obtenidas para cada soporte (Figura 5.1):

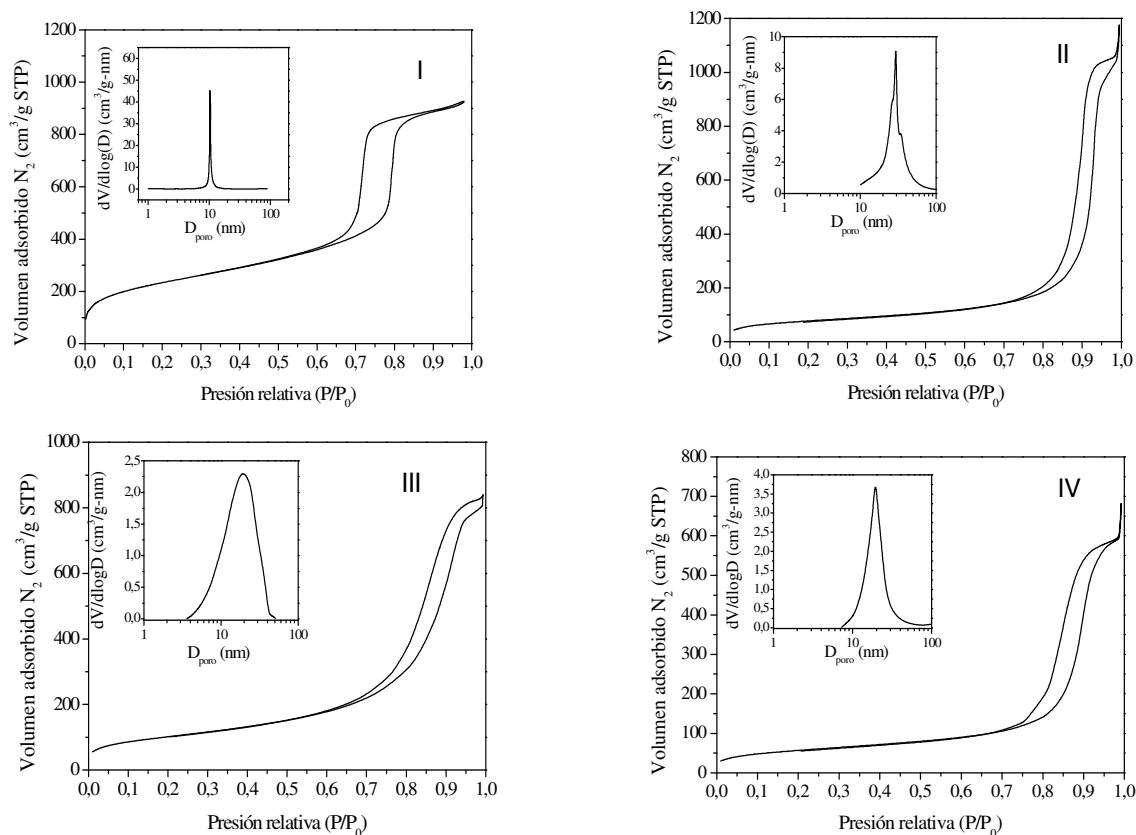


Figura 5. 1.- Isotherma de adsorción-desorción de N_2 a 77 K y distribución de tamaño de poro de los soportes: I- soporte mesoestructurado SBA15 y soportes comerciales: II-sílice, III-sílice-alúmina, IV-aluminofosfato.

La forma de la isoterma de un material es una manera muy representativa de obtener información de una muestra. Existen seis tipos de isothermas generales, para describir el proceso de adsorción de cada soporte, catalogadas por la IUPAC [36]. Los modelos se encuentran recogidos en la figura 5.2.

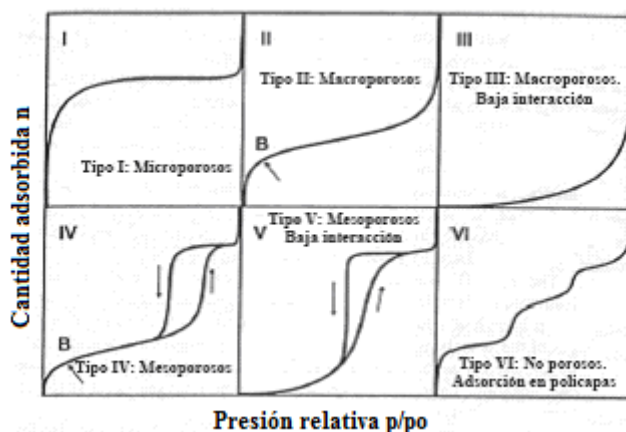


Figura 5. 2.-Tipos de isothermas de adsorción catalogadas por la IUPAC.

Las isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K obtenidas de dichos soportes muestran la forma típica de una isoterma tipo IV. Se distinguen aproximadamente cuatro zonas o regiones (Figura 5.3). Estas son las siguientes:

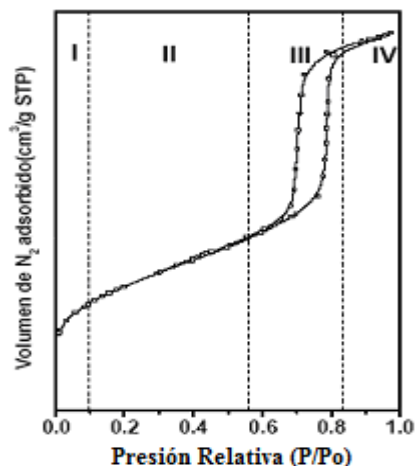


Figura 5. 3.-Isotherma de adsorción-desorción de N_2 tipo IV según la clasificación de la IUPAC.

- I. La primera región corresponde a la zona de bajas presiones relativas en la que tiene lugar la absorción en la monocapa.
- II. La segunda región se debe a la formación de multicapas de gas adsorbido sobre la monocapa inicial.
- III. La tercera región consiste en una zona en la que el volumen adsorbido experimenta un gran incremento para un mínimo ensanchamiento del espesor de la multicapa. En esta zona de presiones intermedias se observa un ciclo de histéresis formado por las ramas de adsorción y desorción, relacionado con el fenómeno de condensación capilar que se produce por el llenado y vaciado de los poros. La presión parcial de nitrógeno a la que se produce el salto en la rama de adsorción va a determinar el tamaño de poro medio. Asimismo, cuanto más nítido sea el escalón (región más estrecha y salto de mayor pendiente) más estrecha será la distribución de tamaños de poro.
- IV. La cuarta región se atribuye a la adsorción en multicapa sobre la superficie externa del material, dando finalmente resultado a la condensación por llenado del espacio entre partículas.

En la gráfica correspondiente al soporte SBA-15, se puede observar, cómo el llenado de los mesoporos ocurre a presiones relativas más bajas que para el resto de los materiales, lo cual es debido a su menor tamaño de poro. En cambio, la isoterma correspondiente al soporte comercial sílice muestra que el llenado de los mesoporos ocurre a presiones relativas mayores

debido al mayor tamaño de los poros. Esto se comprueba en las distribuciones del tamaño de poro representadas para cada soporte.

Además, se observa cómo la pendiente de la zona adsorción en la multicapa está relacionada con la homogeneidad de los poros. Si los poros tienen tamaños muy similares, la pendiente será muy elevada ya que todos los poros se llenan a la misma presión. En cambio, si existe una heterogeneidad en el tamaño de los poros, la pendiente será menor debido a que el llenado de los poros tiene lugar a distintas presiones. Esto se puede observar también en la forma de las distribuciones del diámetro de poro. Así, la gráfica correspondiente al soporte mesoestructurado SBA-15 indica una distribución de tamaños de poro estrecha debido a que todos los poros son parecidos y por ello la pendiente de la isoterma en la zona de adsorción de la multicapa es muy elevada siendo prácticamente vertical. Por el contrario, en el soporte $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, al ser los poros más heterogéneos, presenta una distribución de tamaños de poro ancha y la pendiente de su isoterma en la zona de la multicapa es mucho menor.

En el caso concreto del material SBA-15, además de presentar una isoterma tipo IV, típica de materiales mesoporosos, debe presentar una cierta pendiente a bajas presiones que indica el llenado de las microporosidades que a diferencia de los otros soportes comerciales contiene la SBA-15. Por otra parte, el material SBA-15 es mesoestructurado, por lo que además de tener mesoporosidades, éstas deben presentar un cierto ordenamiento. Para ello, es necesario hacer un estudio mediante difracción de Rayos X a bajo ángulo.

• **Difracción de Rayos X:** Esta técnica de caracterización sólo será aplicable al soporte mesoestructurado SBA-15 debido a que es el único soporte de los empleados en la presente investigación que presenta ordenamiento de los poros. El difractograma obtenido representado en la figura 5.4 proporciona información relativa al grado de organización mesoscópica de este material.

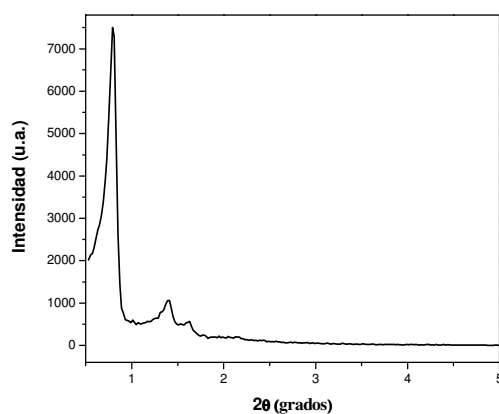
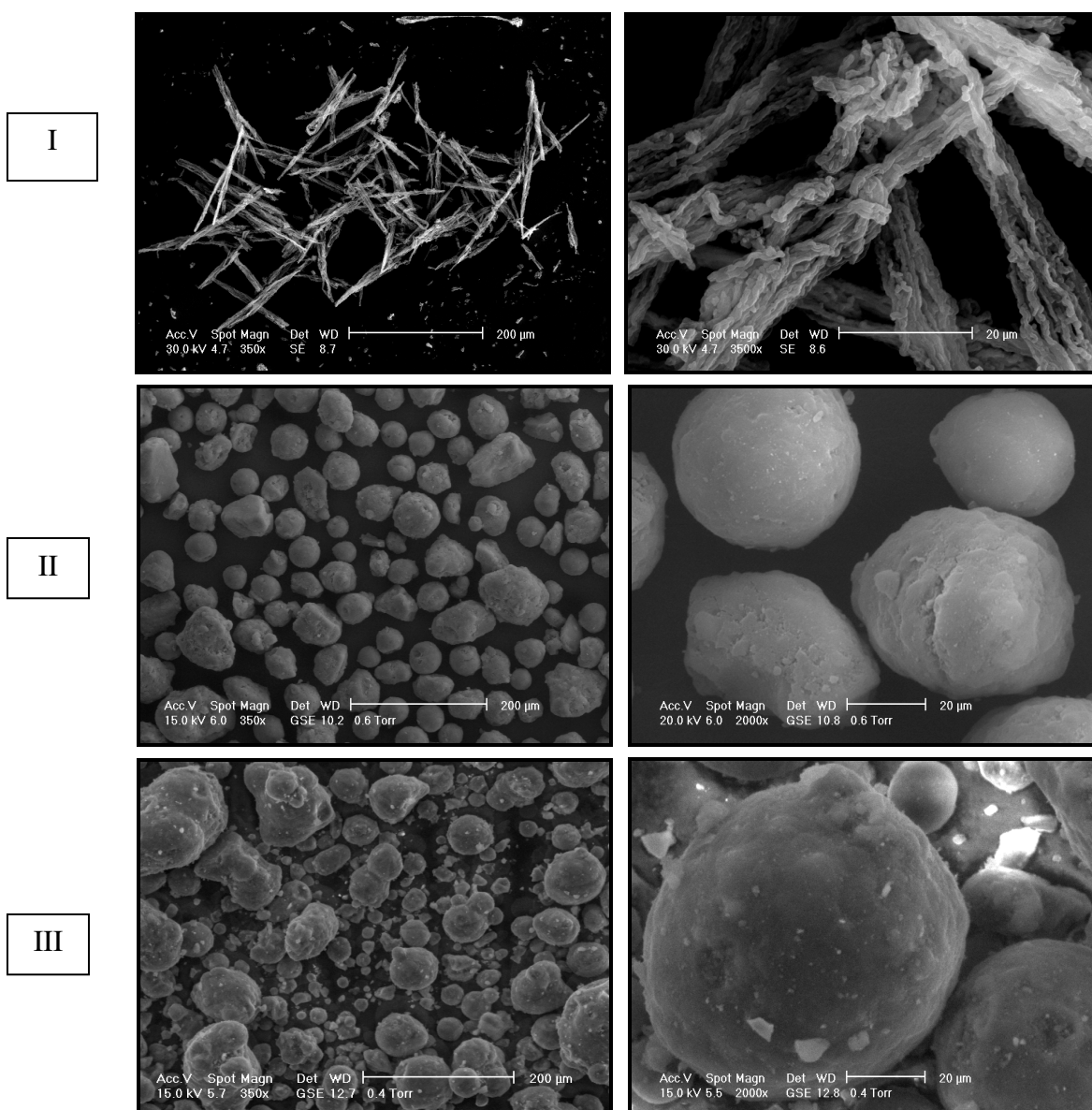


Figura 5. 4.-Análisis de DRX para el soporte mesoestructurado SBA-15.

El difractograma obtenido refleja la existencia de tres picos. El pico principal y de mayor intensidad aparece para valores de 2θ de $0,8^\circ$ mientras que los otros dos picos de menor intensidad aparecen a valores de 2θ de aproximadamente $1,4$ y $1,7^\circ$. Estas reflexiones se encuentran asociadas a los planos (100), (110) y (200) y son representativas del alto grado de organización mesoscópica y geometría hexagonal característica del material mesoestructurado SBA-15.

- **Microscopía electrónica de barrido:** las fotografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido de cada soporte se representan en la figura 5.5.



IV

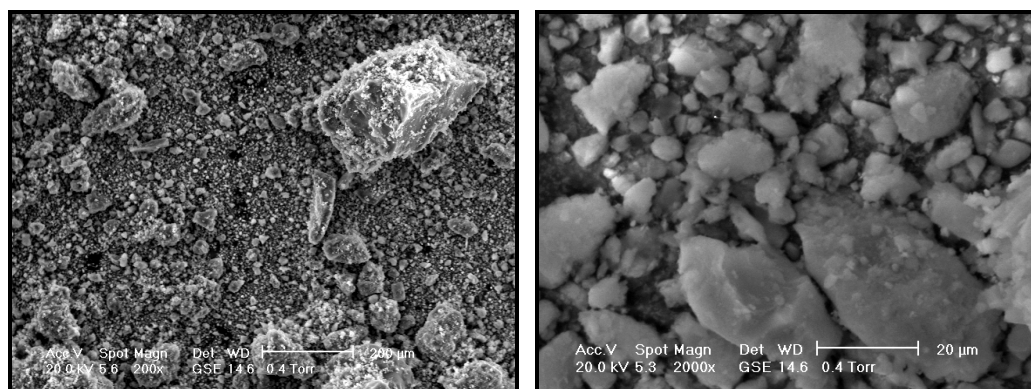


Figura 5. 5.- Microscopía electrónica de barrido de los soportes: I-soporte mesoestructurado SBA15 y soportes comerciales: II-sílice, III-sílice-alúmina, IV-aluminofosfato.

En el caso de la sílice, se puede observar una morfología esférica bien definida con un tamaño de partícula muy uniforme mientras que el soporte sílice-alúmina también muestra partículas con geometría esférica pero se observa la presencia de partículas de distintos tamaños. El soporte aluminofosfato presenta una morfología muy irregular y una distribución muy ancha de tamaños de partícula al igual que el soporte mesoestructurado SBA-15.

5.1.2. Catalizadores de cromo

Para obtener la cantidad de cromo incorporada en cada soporte se llevó a cabo el análisis de espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado por inducción descrito en el apartado 4.3.3. Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 5.2.

Tabla 5. 2.-Contenido de Cr en los catalizadores de cromo.

| Catalizadores | % (p/p) [Cr] |
|--|--------------|
| Cr-Al-SBA15 | 0,960 |
| Cr-SBA-15 | 1,023 |
| Cr-SiO ₂ | 0,920 |
| Cr-SiO ₂ Al ₂ O ₃ | 0,926 |
| Cr-AlPO ₄ | 1,065 |

Se puede observar un porcentaje de cromo incorporado en todos los catalizadores de alrededor del 1 % en peso, lo que indica que la impregnación del cromo sobre el soporte ha sido adecuada puesto que el porcentaje obtenido es muy cercano al valor deseado.

En el apartado anterior, se mostraron las propiedades texturales de los soportes SBA-15, SiO₂, SiO₂-Al₂O₃ y AlPO₄. El catalizador Cr-Al-SBA15 se preparó mediante síntesis directa debido a que en estudios anteriores se pudo comprobar que se obtenían buenos resultados [37].

Las propiedades texturales de este catalizador se recogen en la tabla 5.3:

Tabla 5. 3.-Propiedades texturales del catalizador Cr-Al-SBA15 preparado mediante síntesis directa.

| Catalizador | A_{BET} (m^2/g) | V_{poros} (cm^3/g) | D_{poro} (nm) |
|--------------|-----------------------|--------------------------|-----------------|
| Cr-Al-SBA-15 | 798 | 1,40 | 11,3 |

Mediante espectroscopía de absorción de radiación ultravioleta y visible se realiza un estudio de los entornos de las moléculas metálicas presentes en cada catalizador. A continuación se muestran los espectros UV-Vis obtenidos con los catalizadores de cromo:

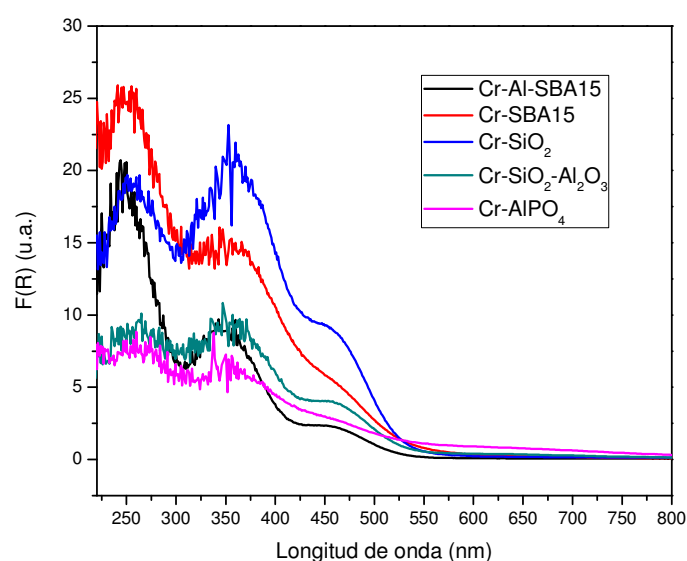


Figura 5. 6.-Espectros UV-Vis de los catalizadores de cromo.

En todos los catalizadores se aprecian tres señales asociadas a los procesos de transferencia de carga del enlace $O \rightarrow Cr^{6+}$ para las distintas especies de cromo presentes. La primera señal, centrada en torno a 250 nm, se identifica de manera general con la presencia de una mezcla de especies cromato y dicromatos [38]. Los picos correspondientes con longitudes de onda de 360 nm y 460 nm, se relacionan directamente con especies cromato y dicromatos/policromatos respectivamente.

El análisis UV-Vis de estos catalizadores no permite determinar si predominan las especies cromato o dicromato pudiéndose únicamente afirmar que ambos tipos de disposiciones moleculares están presentes. También hay que destacar que en ninguna de las muestras se observan señales en torno a 600 nm, lo que indica que no hay presencia de especies de cromo trivalentes, ya que han sido oxidadas durante la calcinación de estos catalizadores.

5.1.3. Catalizadores metalocénicos

Las cantidades de zirconio procedentes del metaloceno y el aluminio del metilaluminoxano, incorporados en cada soporte se determinaron mediante espectroscopía de emisión de plasma acoplado por inducción. Se calcula la relación molar entre ambos Al_{MAO}/Zr , eliminando en el caso de los soportes con aluminio la contribución del propio soporte. Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 5.4:

Tabla 5. 4.- Contenido en aluminio y zirconio de los catalizadores metalocénicos soportados.

| Catalizadores metalocénicos | % (p/p) [Al] _{MAO} | % (p/p) [Zr] | Al _{MAO} /Zr |
|--|-----------------------------|--------------|-----------------------|
| met-SBA-15 | 13,7 | 0,24 | 193,7 |
| met-SiO ₂ | 15,6 | 0,28 | 188,1 |
| met-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ | 14,1 | 0,25 | 190,7 |
| met-AlPO ₄ | 17,0 | 0,29 | 198,2 |

La preparación del sistema catalítico MAO-metaloceno se realizó de forma que se obtuviese un catalizador con un contenido del 14 % peso de aluminio y 0,25 % peso de zirconio, ya que se determinaron como óptimas en una investigación previa [39]. Mediante el análisis ICP-AES se observa que la mayoría del aluminio y del zirconio presente en la disolución se han incorporado adecuadamente al soporte por lo que se verifica mediante esta técnica la eficiencia del proceso de incorporación de las fases activas al soporte.

Para identificar las especies incorporadas en el soporte se ha empleado el análisis de espectroscopía de absorción de radiación ultravioleta y visible. En la figura 5.7 se presentan los espectros de los catalizadores metalocénicos soportados sobre SBA-15, sílice, sílice-alúmina y aluminofosfato.

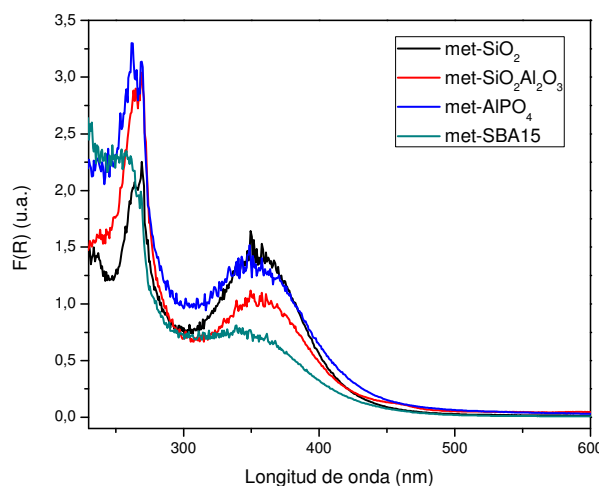


Figura 5. 7.-Espectros UV-Vis de los catalizadores metalocénicos soportados.

Para los cuatro catalizadores metalocénicos se observan dos bandas situadas en torno a 260 y 350 nm. Debido a que el zirconoceno reaccionó con el metilaluminoxano antes de ser incorporado al soporte, y el MAO es el componente mayoritario de la disolución, la banda alrededor de 260 nm puede estar relacionada con las interacciones entre el soporte y las moléculas de MAO que no hayan reaccionado con el catalizador metalocénico. La banda ancha situada alrededor de 350 nm sugiere la presencia del precursor catalítico mono- y/o dimetilado junto con las especies catiónicas de zirconio [39].

5.1.4. Catalizadores híbridos cromo-metaloceno

Para llevar a cabo la caracterización de los catalizadores híbridos se realizaron las siguientes técnicas: análisis de adsorción-desorción de nitrógeno, espectroscopía de absorción atómica de plasma acoplado por inducción y espectroscopia de reflectancia de radiación ultravioleta-visible.

Los resultados de los diferentes métodos de caracterización empleados se muestran a continuación:

- **Adsorción-desorción de nitrógeno:** las propiedades texturales de los catalizadores híbridos se resumen en la tabla 5.5.

Tabla 5. 5.-Propiedades texturales catalizadores híbridos cromo-metaloceno.

| Catalizador | A _{BET} (m ² /g) | V _{poros} (cm ³ /g) | D _{poro} (nm) ^a |
|--|--------------------------------------|---|-------------------------------------|
| met-Cr-Al-SBA15 | 614 | 1,13 | 10,5 |
| met-Cr-SBA-15 | 519 | 0,66 | 8,7 |
| met-Cr-SiO ₂ | 232 | 0,81 | 24,5 |
| met-Cr-SiO ₂ Al ₂ O ₃ | 296 | 0,40 | 16,5 |
| met-Cr-AlPO ₄ | 200 | 0,43 | 15,8 |

^a determinado a partir del máximo de la distribución de tamaño de poro BJH

En la figura 5.8 se muestran las isotermas de los catalizadores híbridos y su distribución de tamaño de poro obtenidas mediante los análisis de adsorción-desorción de N₂.

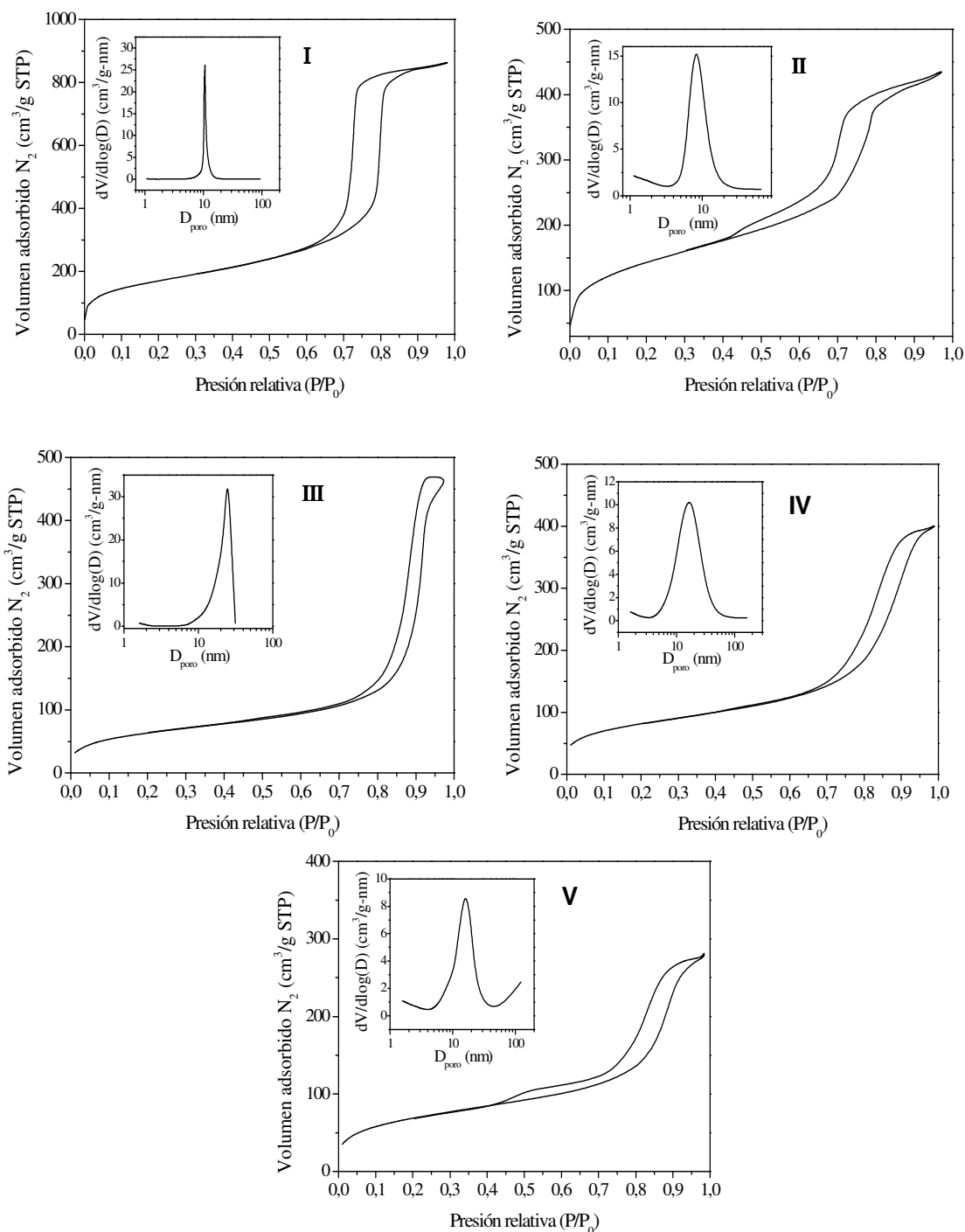


Figura 5. 8.- Isotherma de adsorción-desorción de N_2 a 77 K y distribución de tamaño de poro de los catalizadores híbridos: I-met-Cr-AlSBA-15 ; II-met-Cr-SBA15 ; III-met-Cr-SiO₂; IV-met-Cr-SiO₂Al₂O₃ y V-met-Cr-AlPO₄

En todas las representaciones de los catalizadores híbridos, se puede observar una distribución de tamaños de poro comprendida en el rango de materiales mesoporosos y una isoterma de adsorción tipo IV.

Para los cuatros soportes (SBA-15, SiO₂, SiO₂-Al₂O₃ y AlPO₄) se observa una clara disminución de la porosidad y del área superficial como consecuencia de la incorporación de las especies activas. La reducción del área superficial y el volumen de poros son muy variados dependiendo del tipo de soporte, variando así desde un 30 % el área superficial del catalizador met-Cr-SBA15 al met-Cr-AlPO₄ que apenas reduce su área con respecto al soporte inicial. En cuanto al volumen de poro se ve reducido entre un 50-60 % para los catalizadores soportados sobre sílice, sílice-alúmina y aluminofosfato mientras el catalizador soportado sobre el soporte SBA-15 disminuye entorno a un 30 %. Para el caso del catalizador Cr-Al-SBA15 también se observa una ligera contracción de la estructura del catalizador durante el proceso de preparación del catalizador met-Cr-Al-SBA15. En este caso, el área superficial disminuye entorno a un 10 % y el volumen de poros un 5 %.

- **Espectroscopia de absorción atómica de plasma acoplado por inducción (ICP-AES):** el contenido metálico de los catalizadores híbridos se muestra en la tabla 5.6:

Tabla 5. 6.- Contenido en Al, Cr y Zr de los catalizadores híbridos cromo-metaloceno.

| Catalizadores híbridos | %(p/p) [Cr] ^a | %(p/p) [Al] ^a | %(p/p) [Zr] ^a | Al _{MAO} / Zr ^b |
|--|--------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------------------|
| met-Cr-AlSBA-15 | 0,54 | 13,76 | 0,22 | 198,2 |
| met-Cr-SBA-15 | 0,59 | 11,81 | 0,20 | 199,6 |
| met-Cr-SiO ₂ | 0,65 | 10,89 | 0,20 | 184,1 |
| met-Cr-SiO ₂ Al ₂ O ₃ | 0,86 | 17,96 | 0,23 | 177,5 |
| met-Cr-AlPO ₄ | 0,77 | 25,13 | 0,19 | 175,8 |

^a contenido de Cr, Zr y contenido de Al total determinado mediante ICP-AES

^b relación molar entre el aluminio (procedente del MAO) y el zirconio, calculada a partir del análisis ICP-AES

- **Espectroscopia de absorción de radiación ultravioleta y visible (UV-Vis):** En la figura 5.9 se muestran los espectros obtenidos con los catalizadores híbridos cromo-metaloceno.

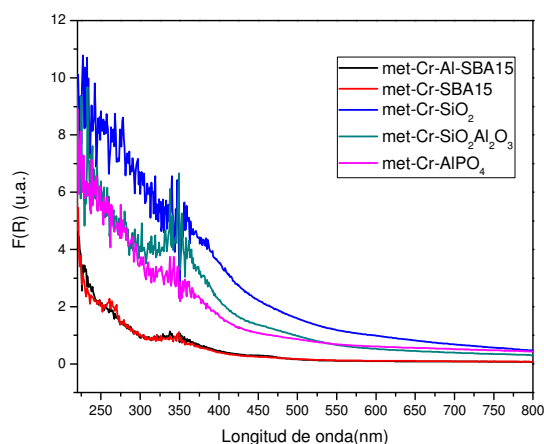


Figura 5.9.-Espectros UV-Vis de catalizadores híbridos cromo-metaloceno soportados.

En los espectros obtenidos con los catalizadores híbridos no se aprecian señales tan definidas como con los catalizadores de cromo y los catalizadores metallocénicos. Esto podría ser porque están presentes varios compuestos que dan señal (Cr, Zr y MAO) y que, además, cada uno de ellos puede tener distintos entornos moleculares. De hecho, al juntar todas estas especies la cantidad de entornos moleculares posibles será mayor que las que se encontraban inicialmente en cada catalizador por separado.

Se pueden distinguir ligeramente dos bandas aproximadamente a 260 y 350 nm, respectivamente. La banda que aparece alrededor de 260 nm puede ser debida tanto al cromo como al MAO ya que al suponerse no se puede conocer con exactitud. En 350 nm se observa también una banda que puede ser debida al metalloceno mono- y/o dimetilado junto con especies catiónicas, pero también puede ser debida a especies cromato y dicromato que aparecen a unos 360 nm.

Debido a que las especies de cromo y las del metalloceno presentan bandas a longitudes de onda próximas, podrían estar solapándose unas con otras resultando bastante complicada su identificación.

5.2. CATALIZADORES HÍBRIDOS CROMO-METALOCENO EN HOMOPOLIMERIZACIÓN DE ETILENO

5.2.1. Actividades en homopolimerización de etileno

Los datos de actividad obtenidos medidos en función de los gramos de polietileno que se obtuvieron en las reacciones de polimerización para cada tipo de catalizador se recogen en la tabla 5.7:

Tabla 5. 7.-Actividades obtenidas en polimerización de etileno a 70 °C y presión de etileno 5 bares.

| Actividades (g PE / g catalizador ·h) | | | |
|--|-------------|-------|---------|
| Soporte | Metalloceno | Cromo | Híbrido |
| Cr-Al-SBA15 | --- | 56 | 96 |
| SBA-15 | 869 | 198 | 636 |
| SiO ₂ | 136 | 300 | 80 |
| SiO ₂ -Al ₂ O ₃ | 332 | 60 | 336 |
| AlPO ₄ | 204 | 18 | 36 |

-Actividades obtenidas con catalizadores metalocénicos

Como se puede observar en la tabla 5.7, los catalizadores metalocénicos soportados sobre sílice-alúmina y aluminofosfato presentan mayor actividad en la polimerización de etileno que los catalizadores soportados sobre sílice, lo cual puede estar relacionado por la presencia de iones Al^{3+} que generan centros ácidos de Lewis en estos soportes. La presencia de centros ácidos favorece la estabilidad de los cationes de zirconio y, por tanto, de las especies activas para la polimerización. Según autores como Damiani [40,41], parece que la formación y estabilización de los cationes de zirconio (Zr^+) es más fácil cuando los soportes presentan centros ácidos. En este sentido, el mejor catalizador es el soportado sobre sílice-alúmina debido a que los grupos hidroxilo Al-OH son más ácidos que los grupos hidroxilo Si-OH y P-OH [19].

Por otro lado, los grupos hidroxilo del soporte tienen una fuerte influencia en la actividad de la polimerización porque reaccionan con el residuo de trimetilaluminio (presente en todas las disoluciones de metilaluminoxano), generando la formación de metilaluminoxano adicional, que puede ser el responsable del aumento en la actividad [19].

Otro factor a considerar e incluso de mayor relevancia es que las especies activas de metaloceno/MAO son preferiblemente adsorbidas en los poros más pequeños o posiblemente incluso mejoran la estabilidad del centro activo con los poros más estrechos [42]. Por ello, se observa cómo a medida que disminuye el tamaño de poro de los soportes (ver tabla 5.1) aumenta la actividad catalítica de dichas especies, en especial el sistema catalítico soportado en el material mesoestructurado SBA-15 presenta la mayor actividad en la reacción de polimerización debido posiblemente tanto a su estructura ordenada como a su menor tamaño de poro. Otra posible razón para explicar este comportamiento puede ser debido a que el zirconio procedente del catalizador metalocénico, al ser introducido en soportes con diámetro de poro pequeños pero lo suficientemente grandes como para que el monómero sea capaz de acceder al zirconio y debido al reducido espacio, la cantidad de interacciones podría ser mayor y, en consecuencia, se produciría un aumento en la actividad del zirconio.

-Actividades obtenidas con catalizadores de cromo

Las propiedades texturales del soporte tienen una significativa influencia en el comportamiento de los catalizadores Phillips. Las características más importantes a la hora de evaluar la actividad de este tipo de catalizadores son el volumen de poro y el diámetro de partícula. Así, el cromo soportado sobre una sílice con un elevado volumen de poro presenta una alta actividad catalítica y produce un polietileno de peso molecular bajo con una temperatura de fusión elevada. Por el contrario, sílices con volumen de poro pequeño dan un catalizador menos activo obteniendo un polietileno con alto peso molecular [11].

En la siguiente tabla se puede observar la relación de la actividad con el volumen de poro que se ha comentado, siendo la actividad incluso nula para volúmenes de poro muy bajos [11].

Tabla 5. 8.-Área superficial, volumen de poro y actividad para sílices comerciales [11].

| SopORTE | Área superficial (m ² /g) | Volumen de poro (ml/g) | Actividad (g/g·h) |
|---------------------|--------------------------------------|------------------------|-------------------|
| Sílices comerciales | 740 | 0,43 | 0 |
| | 600 | 0,7 | 30 |
| | 340 | 1,15 | 100 |
| | 280 | 1,6 | 1250 |
| | 320 | 3,2 | 1400 |

En la presente investigación se han empleado una serie de soportes con diferentes propiedades texturales, abarcando soportes con grandes volúmenes de poro como la sílice, hasta el material AlPO₄ con el menor volumen. Se observa una buena correlación entre los resultados obtenidos y lo comentado anteriormente, al ser el catalizador Cr-SiO₂ el que presenta la mayor actividad. Por el contrario, el catalizador Cr-AlPO₄ presenta la menor actividad de esta serie de catalizadores.

-Actividades obtenidas con catalizadores híbridos cromo-metaloceno

De las actividades obtenidas en la polimerización de etileno con los catalizadores metalocénicos y los catalizadores de cromo, se llega a la conclusión de que los catalizadores metalocénicos son más activos cuando están soportados sobre soportes que poseen menor tamaño de poro y, en cambio, los catalizadores de cromo proporcionan una mayor actividad en la polimerización cuando están soportados sobre soportes cuyo volumen de poro es elevado. Teniendo en cuenta lo comentado anteriormente, se tratará de estudiar la actividad obtenida en la polimerización de etileno con los catalizadores híbridos cromo-metaloceno.

Se puede observar en la tabla 5.7 que las actividades obtenidas con los catalizadores híbridos met-Cr-SiO₂Al₂O₃ y met-Cr-SBA15 son muy semejantes a las actividades obtenidas con los catalizadores met-SiO₂Al₂O₃ y met-SBA15. Esto puede ser debido a que el metaloceno contribuya en una proporción mucho mayor a la actividad catalítica que el cromo, e incluso en el caso concreto del catalizador met-Cr-SBA15 parece que el cromo afecta negativamente a la actividad del mismo. La baja contribución del cromo en estos soportes es debido a las propiedades texturales de los mismos. Tanto el soporte SiO₂Al₂O₃ como el soporte mesoestructurado SBA15 presentan diámetros de poro pequeños que favorecen la actividad catalítica del metaloceno y, en cambio, el volumen de poro de ambos no es demasiado elevado,

por lo que la actividad del cromo se ve resentida. Es por esto que cuando se intenta combinar ambos centros activos en el mismo soporte, prevalezca la actividad del metaloceno sobre la del cromo y por tanto es de esperar que las características del polietileno formado sean similares a las obtenidas con el catalizador de centro único metalocénico.

En el caso del catalizador híbrido met-Cr- AlPO_4 , las propiedades texturales del soporte afectan negativamente a ambas fases activas, ya que el bajo volumen de poro ($0,93 \text{ cm}^3/\text{g}$) desfavorece a la actividad del cromo y un elevado diámetro de poro (20 nm) desfavorece a la actividad del metaloceno. Por ello, este soporte es el que presenta menores actividades en polimerización tanto en los catalizadores de una única fase activa como en los híbridos.

Con respecto al catalizador híbrido met-Cr- SiO_2 , cabe destacar que la sílice es el único soporte para el cual el catalizador de cromo es más activo que el metaloceno. La baja actividad del catalizador híbrido podría indicar que es el cromo la especie que más contribuye en este caso y que dichas especies de cromo ven disminuida su actividad en el catalizador híbrido debido a la presencia del MAO y/o complejos metalocénicos. Para comprobar esta teoría, se llevó a cabo un experimento en el que se preparó un catalizador de cromo con metilaluminoxano soportado sobre sílice (mismo método de preparación que con los catalizadores híbridos pero en este caso sin la adición de $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$). La actividad obtenida con este catalizador (Cr-MAO- SiO_2) fue de 36 g PE / g catalizador-h, pudiéndose verificar que la presencia del MAO en el catalizador de cromo contribuye de forma significativa a la disminución de la actividad catalítica.

Por último, la actividad obtenida en la polimerización con el catalizador met-Cr-Al-SBA-15 es significativamente más baja comparada con el met-Cr-SBA-15. Si se observan los parámetros texturales en la tabla 5.5, el catalizador met-Cr-Al-SBA15 presenta un volumen de poro muy elevado, incluso después de haber depositado las fases activas sobre el catalizador Cr-Al-SBA15 (Ver tabla 5.3), lo cual favorece la actividad del cromo. Además, presenta un diámetro de poro bastante pequeño, lo que favorece también a las especies activas metalocénicas, además de la presencia de aluminio en la estructura del soporte que estabiliza las especies catiónicas de zirconio. Por todo ello, es de esperar que ambas fases activas contribuyan significativamente en el catalizador híbrido. Finalmente destacar que se ensayó este catalizador Cr-Al-SBA15 porque a pesar de no tener referencia con este soporte para el metaloceno, en estudios previos [37], se obtuvieron buenos resultados en la actividad del polietileno con el empleo de este catalizador.

5.2.2. Caracterización de los polímeros obtenidos en homopolimerización de etileno

Los polímeros obtenidos fueron caracterizados mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) con el fin de obtener sus curvas de fusión, mediante la técnica de cromatografía de permeación en gel (GPC) para obtener la distribución de peso molecular, mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) para obtener la morfología del polímero y mediante análisis de fraccionamiento por cristalización (CRYSTAF) para determinar la distribución de la composición química de los polímeros.

- **Calorimetría diferencial de barrido y cromatografía de permeación en gel:**

Estas técnicas permiten identificar temperaturas de fusión, calores de fusión, cristalinidad, temperatura de cristalización, calor de cristalización, peso molecular e índice de polidispersidad.

Con el peso molecular promedio en número y en peso se obtiene el índice de polidispersidad (M_w/M_n). Cuanto más ancha sea la distribución de pesos moleculares, tanto mayor será la diferencia entre los distintos promedios y, por tanto, más se alejará el índice de polidispersidad del valor unidad.

La caracterización de los polímeros obtenidos en la homopolimerización de etileno con los catalizadores metallocénicos, catalizadores de cromo y catalizadores híbridos cromo-metaloceno mediante técnicas GPC y DSC se reflejan en las tablas 5.9-5.11.

Tabla 5. 9.-Caracterización mediante GPC y DSC del polietileno obtenido con catalizadores metallocénicos.

| Catalizador | M_w (g/mol) | M_w/M_n | T_f (°C) | T_c (°C) | α (%) |
|--|---------------|-----------|------------|------------|--------------|
| met-SBA-15 | 199167 | 2,67 | 133 | 116 | 65 |
| met-SiO ₂ | 236093 | 2,91 | 133 | 116 | 64 |
| met-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ | 311812 | 2,94 | 133 | 117 | 64 |
| met-AlPO ₄ | 215927 | 3,53 | 133 | 116 | 62 |

Todos los catalizadores producen polímeros cuya temperatura de fusión es de 133 °C, lo cual es indicativo de la formación de polietileno de alta densidad (HPDE) [43].

El porcentaje de cristalinidad (α) se determinó a partir de las temperaturas de fusión y de transición vítrea obtenidas por calorimetría diferencial de barrido. La cristalinidad de los polietilenos obtenidos con un sistema catalítico MAO-metaloceno así como el peso molecular no varía significativamente en función del soporte empleado.

Los índices de polidispersidad (M_w/M_n) se encuentran comprendidos entre 2,67 y 3,53, ligeramente superiores a los valores obtenidos para catalizadores metalocénicos en disolución, lo cual indica algo de heterogeneidad en la naturaleza de los centros activos [44], debida al propio proceso de heterogeneización.

Tabla 5. 10.- Caracterización mediante GPC y DSC del polietileno obtenido con catalizadores de cromo.

| Catalizador | M_w (g/mol) | M_w/M_n | T_f (°C) | T_c (°C) | α (%) |
|---|---------------------------------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|--------------------------------|
| Cr-Al-SBA15 | 422000 | 38,4 | 136 | 118 | 65 |
| Cr-SBA-15 | 573000 | 45,3 | 136 | 119 | 65 |
| Cr-SiO ₂ | 364000 | 30,0 | 136 | 116 | 54 |
| Cr-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ | 508000 | 43,0 | 136 | 117 | 66 |
| Cr-AlPO ₄ | 509000 | 53,0 | 137 | 117 | 46 |

Se puede observar en la tabla 5.10, que los polímeros obtenidos con los catalizadores de cromo en comparación con los polímeros obtenidos con catalizadores metalocénicos (ver tabla 5.9) presentan un peso molecular y un índice de polidispersidad mucho mayor. Esto es debido, a que los catalizadores de cromo son catalizadores “multi-site” como ya se explicó en la introducción de esta memoria.

Observando el peso molecular de los polímeros obtenidos con estos catalizadores se comprueba lo que se comentó anteriormente: los soportes que presentan un elevado volumen de poro dan lugar a un polietileno de menor peso molecular, en cambio, soportes con tamaño de poro pequeño dan un catalizador menos activo obteniendo un polietileno con mayor peso molecular. En el caso concreto del catalizador Cr-SiO₂ se observa que se obtiene un polímero con menor peso molecular debido a que el soporte comercial SiO₂ combina un alto volumen de poro con un elevado tamaño de los mismos [11].

Las temperaturas de fusión obtenidas, indican nuevamente que todas las muestras son polietileno de alta densidad. Las ligeras variaciones observadas en la temperatura para los distintos polietilenos están relacionadas con su diferente peso molecular, y con la existencia de

diferente número de ramificaciones de cadena corta. En cuanto a la cristalinidad y a diferencia del caso anterior, no permanece constante; sin embargo no parece haber ninguna relación clara entre dicha cristalinidad y el peso molecular de los polímeros. Probablemente, la alta polidispersidad de estos productos dificulta establecer una relación entre ambas propiedades.

Tabla 5. 11.- Caracterización mediante GPC y DSC del polietileno obtenido con catalizadores híbridos cromo-metaloceno.

| Catalizador | M_w (g/mol) | M_w/M_n | T_f (°C) | T_c (°C) | α (%) |
|---|---------------|-----------|------------|------------|--------------|
| met-Cr-Al-SBA15 | 564000 | 32,6 | 136 | 116 | 65 |
| met-Cr-SBA-15 | 189207 | 3,03 | 137 | 115 | 66 |
| met-Cr-SiO ₂ | 376000 | 10,80 | 137 | 114 | 63 |
| met-Cr-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ | 292150 | 3,12 | 137 | 115 | 64 |
| met-Cr-AlPO ₄ | 300989 | 3,21 | 137 | 114 | 62 |

Los polietilenos sintetizados con catalizadores metalocénicos y con catalizadores de cromo son muy distintos, lo cual es indicativo de que las propiedades mecánicas de los polímeros obtenidos deberán ser distintas. Se puede observar esto comparando los pesos moleculares promedios y las polidispersidades de los catalizadores metalocénicos y de los catalizadores de cromo (tabla 5.9 y 5.10). Los catalizadores metalocénicos son catalizadores “single site” ya que todos sus centros activos son iguales lo que generan polímeros con una distribución estrecha de pesos moleculares y por tanto, un bajo índice de polidispersidad. Por otro lado, los catalizadores de cromo son catalizadores “multiple site” generando polímeros con distribuciones de peso moleculares anchas e índices de polidispersidad elevados. Por ello, si se combinan estos dos centros activos sobre un mismo soporte, es de esperar que el polietileno obtenido presente una combinación de las propiedades típicas de cada centro activo.

Así, en los catalizadores híbridos cromo-metaloceno sintetizados en la presente investigación, el aporte del centro activo cromo proporcionará la fracción de peso molecular más elevado lo que contribuirá a polímeros más tenaces y químicamente resistentes y el aporte del metaloceno conducirá a la fracción de bajo peso molecular implicando un polímero débil y frágil pero de fácil procesabilidad.

Según lo comentado, en la tabla 5.11 se pueden observar grandes variaciones de peso molecular y polidispersidad entre unos polímeros u otros dependiendo del catalizador híbrido utilizado. Así, se observa que el polietileno obtenido con los catalizadores híbridos met-Cr-SiO₂Al₂O₃ y met-Cr-SBA15 muestra un peso molecular promedio bajo y una polidispersidad

similar a la de los polímeros obtenidos con los catalizadores metallocénicos. Esto puede ser debido a que la actividad del cromo en estos soportes es muy baja comparada con la de los metallocenos y, por lo tanto, en este tipo de catalizadores híbridos apenas se aprecia la aportación del cromo. Por este motivo, el peso molecular medio y la polidispersidad del polietileno obtenido a partir de éstos catalizadores híbridos se asemeja al obtenido con los catalizadores metallocénicos, y el ligero aumento que se aprecia tanto en el peso molecular como en la polidispersidad se puede asignar al cromo.

En el caso concreto del catalizador met-Cr-SiO₂ se observa, a diferencia de lo que ocurría con los catalizadores híbridos soportados sobre SiO₂Al₂O₃ y SBA15, que el centro metálico más activo en la polimerización parece ser el cromo, ya que si se observa el peso molecular del polímero obtenido es similar al obtenido con un catalizador de cromo (ver tabla 5.10). Además, la polidispersidad obtenida es bastante elevada, a pesar de no alcanzar el valor que se obtiene con los catalizadores de cromo, por lo tanto, se puede deducir que el cromo es el que juega el papel más importante en la polimerización, pero debido al cambio en el entorno químico como consecuencia de la incorporación del metalloceno se obtiene una distribución más estrecha que con un catalizador de cromo.

Con el catalizador met-Cr-Al-SBA15, se obtiene un polímero con una distribución de pesos moleculares bimodal, con un pico más intenso centrado en torno a los 80000 g/mol y un pico de menor intensidad y más ancho centrado entre 400000-800000 g/mol. La fracción de bajo peso molecular puede ser atribuida a la contribución del metalloceno, debido a que éste tipo de fase activa produce polímeros con estas características. En cambio, las especies de cromo pueden ser las responsables de la fracción del polietileno de alto peso molecular, que además presenta una distribución bastante ancha, lo que se corresponde con las cualidades catalíticas de este tipo de especies activas. Sin embargo, el hecho de que la fracción de alto peso molecular alcance valores tan elevados de hasta 800000 g/mol puede también ser indicativo de la interferencia entre las especies de cromo y el MAO [45], que dan lugar a baja actividad del catalizador, y un incremento en el peso molecular promedio del polietileno formado. Se pudo comprobar esta teoría con el ensayo del catalizador Cr-MAO-SiO₂ que presentaba una actividad de polimerización muy baja (36 g PE/ g h) y en cambio producía un polímero con un alto peso molecular (1.100.000 g/mol).

A continuación se muestran las distribuciones de peso molecular determinadas mediante cromatografía de permeación en gel de los polímeros obtenidos con los distintos catalizadores estudiados en este proyecto de investigación:

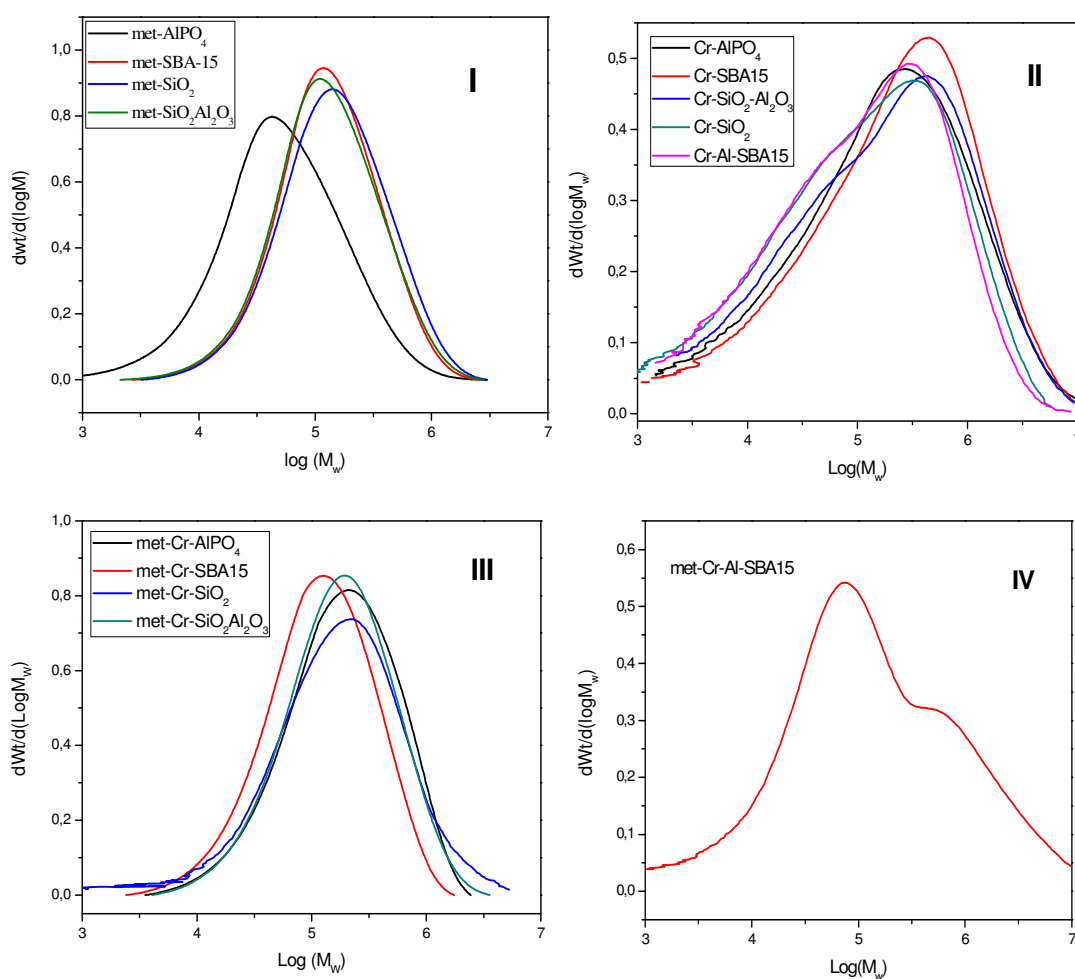


Figura 5. 10.- Análisis GPC de polímeros obtenidos con: I) catalizadores metalocénicos, II) catalizadores cromo, III) y IV) catalizadores híbridos.

En la figura 5.10 se comprueba todo lo comentado anteriormente. Así, se distingue en la figura 5.10. I, correspondiente a catalizadores metalocénicos, que son catalizadores “single site” generando polímeros con una distribución estrecha de pesos moleculares. En la figura 5.10. II, correspondiente al análisis GPC de polímeros obtenidos con catalizadores de cromo se comprueba la heterogeneidad de dichos catalizadores presentando polímeros con distribuciones de peso moleculares anchas y, por tanto, índices de polidispersidad elevados. En la figura 5.10. III, se representan las distribuciones de peso molecular de los catalizadores híbridos met-Cr-AlPO₄, met-Cr-SBA15, met-Cr-SiO₂ y met-Cr-SiO₂-Al₂O₃ donde se puede observar mayor polidispersidad del polímero obtenido con el catalizador met-Cr-SiO₂.

Por último, en la figura 5.10. IV, se ha representado la distribución de peso molecular del polímero obtenido con el catalizador met-Cr-Al-SBA15 donde se puede observar una distribución bimodal de peso molecular obteniéndose un pico más intenso y estrecho debido al metaloceno y un segundo pico más ancho debido al cromo.

- **Análisis de fraccionamiento por cristalización (CRYSTAF):** Los resultados obtenidos se muestran a continuación:

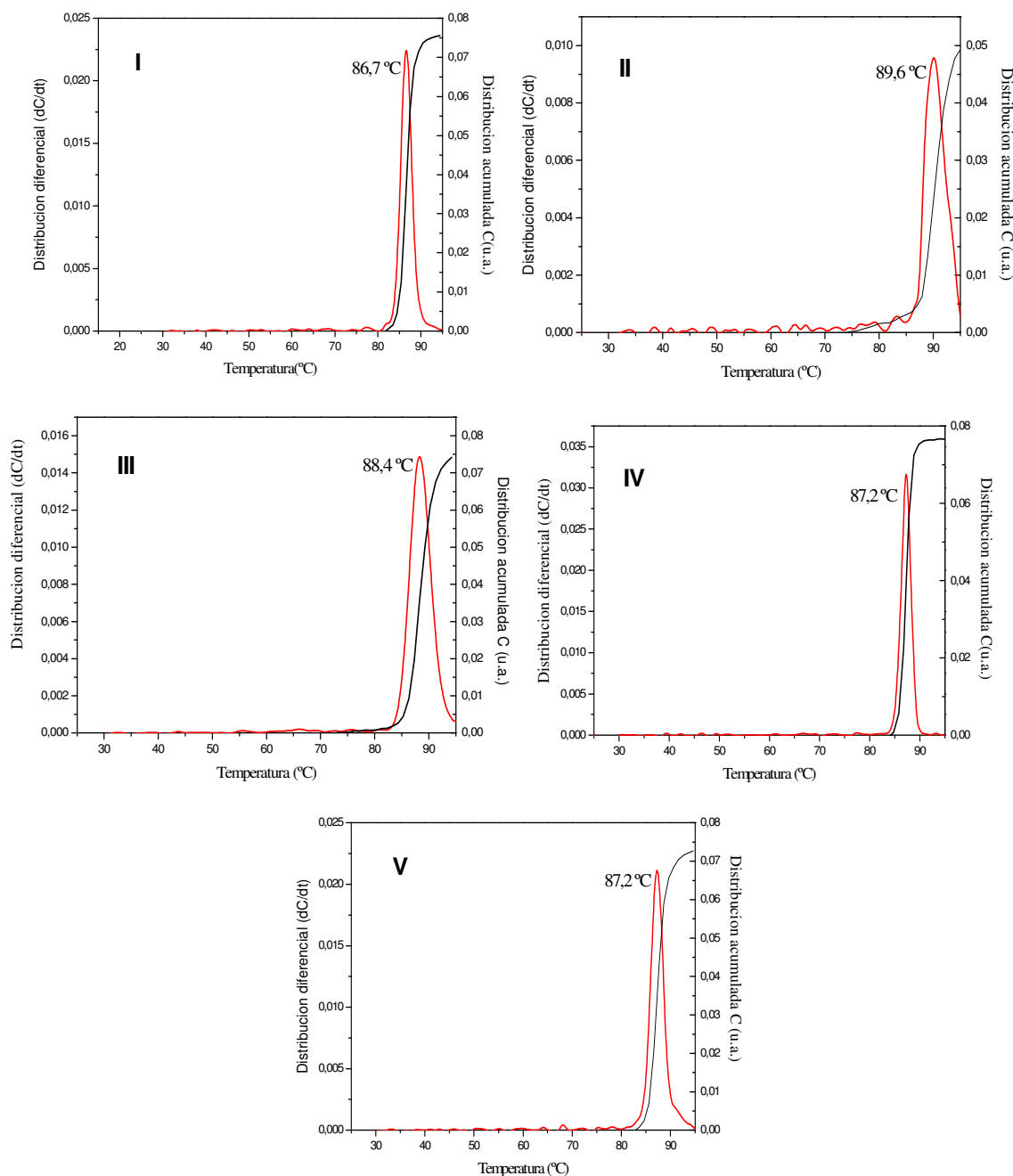


Figura 5. 11.-Curva de distribución de composición química de polímeros obtenidos en la homopolimerización de etileno con catalizadores híbridos: I) met-Cr- AlSBA-15 , II) met-CrSBA-15 III) met-Cr- SiO_2 , IV) met-Cr- $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ y V) met-Cr- AlPO_4 .

Al tratarse de homopolímeros se obtiene una distribución de composición química estrecha, sin apreciarse importantes variaciones en función del soporte empleado en la preparación del catalizador soportado. La temperatura del máximo del pico se corresponde con polietileno de alta densidad, como ya se corroboró mediante el análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC).

5.3. MEZCLA FÍSICA DE CATALIZADORES CROMO-METALOCENO EN HOMOPOLIMERIZACIÓN DE ETILENO

Para la homopolimerización de etileno empleando mezclas físicas de catalizadores de cromo y metaloceno se seleccionaron tres soportes: SiO₂, SiO₂-Al₂O₃ y SBA-15, ya que en el caso de los catalizadores híbridos fueron SiO₂-Al₂O₃ y SBA-15 los que condujeron a las mayores actividades catalíticas, y la sílice se seleccionó por ser el soporte más comúnmente empleado tanto para los sistemas catalíticos metalocénicos como para los de cromo.

5.3.1. Actividades obtenidas en polimerización de etileno con mezcla física de catalizadores cromo-metaloceno

Las actividades obtenidas en las reacciones de homopolimerización de etileno mediante la preparación de mezcla física de catalizadores de cromo y metaloceno se resumen en la tabla 5.12.

Tabla 5. 12.-Actividades obtenidas en la polimerización de etileno a 70 °C y presión de etileno 5 bares con mezcla física de catalizadores cromo-metaloceno.

| Actividades (g PE / g catalizador · h) | | | | |
|--|------------|-------|---------|--------------------|
| Soporte | Metaloceno | Cromo | Híbrido | Metaloceno + Cromo |
| SiO ₂ | 136 | 300 | 80 | 272 |
| SiO ₂ -Al ₂ O ₃ | 332 | 60 | 336 | 108 |
| SBA-15 | 869 | 198 | 636 | 388 |

Se observa que las actividades obtenidas en homopolimerización de etileno mediante el empleo de catalizadores preparados por mezcla física de catalizadores de cromo con catalizadores metalocénicos conducen a peores actividades catalíticas que en el caso de llevar a cabo las mismas reacciones de homopolimerización pero con catalizadores híbridos.

Al llevar a cabo la reacción con mezcla física de catalizadores, la interacción entre las dos fases activas será menor que cuando se incorporan ambas sobre un mismo soporte, es decir, las fases activas actuarán de manera más independiente que en el caso de los catalizadores híbridos. Por tanto, la actividad obtenida en la homopolimerización con mezcla física debería ser aproximadamente la media de la suma de las actividades obtenidas con cada catalizador por separado.

Además, el descenso de la actividad en la homopolimerización de etileno con mezclas físicas de catalizadores en comparación con los catalizadores híbridos puede ser debido a que la

cantidad de centro activo en estos catalizadores es menor puesto que al preparar un catalizador mediante mezcla física se mezclan 50 mg de catalizador de cromo y 50 mg de catalizador metalocénico mientras que al sintetizar un catalizador híbrido cromo-metaloceno, se prepara el catalizador de cromo y sobre éste se incorpora el metaloceno siendo mayor la proporción de fases activas.

En los catalizadores soportados sobre sílice, las especies de cromo son más activas debido al elevado volumen de poro de la sílice y en cambio las especies de metaloceno presentan actividades mucho más baja debido al elevado diámetro de poro de éste soporte. Por lo tanto, la actividad obtenida con el catalizador preparado por la mezcla física de met-SiO₂+ Cr-SiO₂ es más parecida a la obtenida con el catalizador Cr-SiO₂. En cambio, con los catalizadores obtenidos por mezcla física de catalizadores de cromo y metaloceno soportados sobre sílice-alúmina y SBA-15 la actividad es más cercana a la actividad obtenida con los catalizadores metalocénicos, ya que las propiedades texturales de estos soportes, en concreto su pequeño diámetro de poro, favorecen a la actividad de las especies de zirconio y la adsorción del MAO.

5.3.2. Caracterización polímeros obtenidos en polimerización de etileno con mezcla física de catalizadores cromo-metaloceno

A continuación se muestran los resultados obtenidos en la caracterización de los polímeros obtenidos.

- **Calorimetría diferencial de barrido y cromatografía de permeación en gel:**

Tabla 5. 13.- Caracterización mediante GPC y DSC del polietileno obtenido con mezcla física de catalizadores cromo-metaloceno.

| Catalizador | M _w (g/mol) | M _w /M _n | T _f (°C) | T _c (°C) | α (%) |
|--|------------------------|--------------------------------|---------------------|---------------------|-------|
| met-SiO ₂ + Cr-SiO ₂ | 305245 | 13,40 | 135 | 115 | 67 |
| met-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ + Cr-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ | 240905 | 5,82 | 136 | 114 | 66 |
| met-SBA-15 + Cr-SBA-15 | 235099 | 4,01 | 135 | 116 | 65 |

En homopolimerización de etileno con una mezcla física de catalizadores se obtendrá un polímero con unas propiedades más similares al polímero que se obtendría con la fase activa de mayor actividad.

En el caso de la mezcla de los catalizadores met-SiO₂ + Cr-SiO₂ debido a que el cromo presenta la mayor actividad catalítica, el polímero obtenido presenta una polidispersidad bastante elevada y un peso molecular promedio más cercano al que se obtendría con un catalizador de cromo. Las diferencias que pueda haber en la polidispersidad y el peso molecular promedio son debidas a la actividad del metaloceno, que aunque en menor medida, contribuye a la formación del polímero final.

En cambio, cuando se realiza la polimerización con una mezcla física de met-SiO₂-Al₂O₃ + Cr-SiO₂-Al₂O₃ y met-SBA-15+ Cr-SBA-15 debido a la mayor actividad del metaloceno, la contribución de dicho centro activo en las características del polietileno final será mucho mayor. Por tanto, el polímero obtenido presenta una polidispersidad y un peso molecular promedio bajo, pudiéndose atribuir el ligero aumento en la polidispersidad a la presencia del cromo.

A continuación, se muestran las distribuciones de peso molecular de los polímeros obtenidos mediante mezcla física de catalizadores:

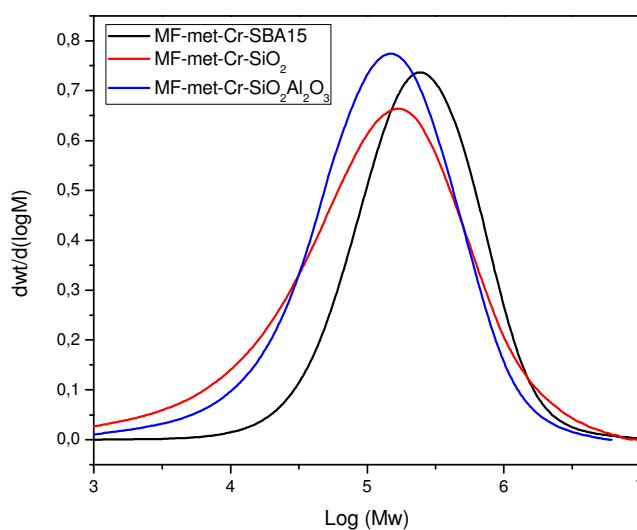


Figura 5. 12.- Análisis GPC de polímeros obtenidos con mezcla física de catalizadores cromo-metaloceno

- **Microscopía electrónica de barrido:** A continuación se muestran las fotografías del polímero obtenido con el catalizador preparado por mezcla física de los catalizadores met-SBA-15 + Cr-SBA-15 y el polímero obtenido con el catalizador híbrido met-Cr-SBA-15.

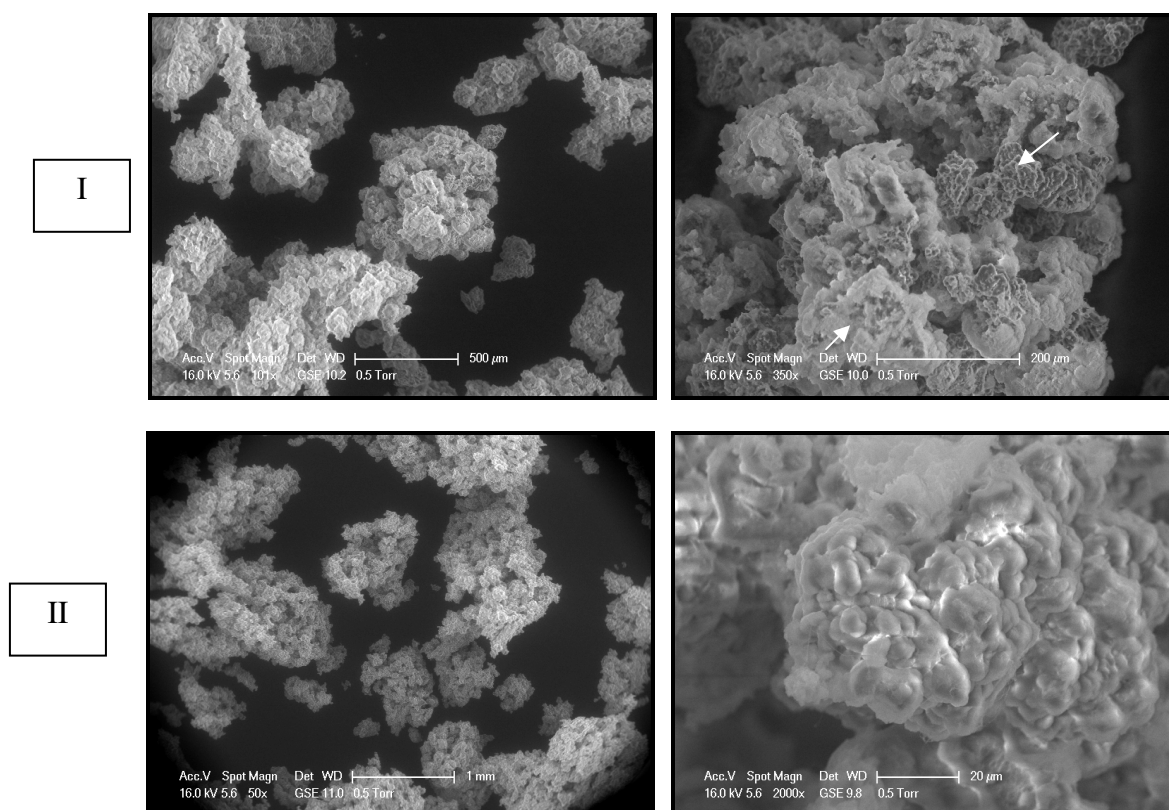


Figura 5. 13.- Microscopía electrónica de barrido del polímero obtenido en homopolimerización de etileno con el catalizador preparado por: I) mezcla física del catalizador met-SBA15+ Cr-SBA15 y II) catalizador híbrido met-Cr-SBA15

Como se comentó en el apartado de introducción, los catalizadores heterogéneos polimerizan según un fenómeno de réplica adquiriendo por tanto el polímero la morfología característica del soporte. Los polímeros obtenidos con los catalizadores soportados sobre SBA-15 presentan una geometría irregular lo que dificultará los procesos de extrusión y mecanizado.

En la figura 5.13, se puede observar que el polímero obtenido tanto con un catalizador híbrido como mediante mezcla física de catalizadores da lugar a un polímero con una morfología similar. En cambio, observando con detalle la superficie de dichas partículas en la fotografía ampliada del polímero obtenido con mezcla física de catalizadores, parecen distinguirse zonas de la partícula con distinto aspecto, en cambio en el polímero obtenido mediante el catalizador híbrido la superficie de las partículas del polímero es más homogénea. Podría ser debido a que al preparar el catalizador mediante mezcla física, existe menor mezcla a nivel molecular de ambos tipos de cadenas por lo que se generan dos polímeros (polímero que crece sobre el catalizador de cromo y otro polímero debido al catalizador metalocénico) entrecruzados, ya que las fases activas están actuando de forma independiente. En cambio, en los catalizadores híbridos debido a que las especies activas están interaccionando se genera un único polímero.

- **Análisis de fraccionamiento por cristalización (CRYSTAF):** Los resultados obtenidos se muestran a continuación:

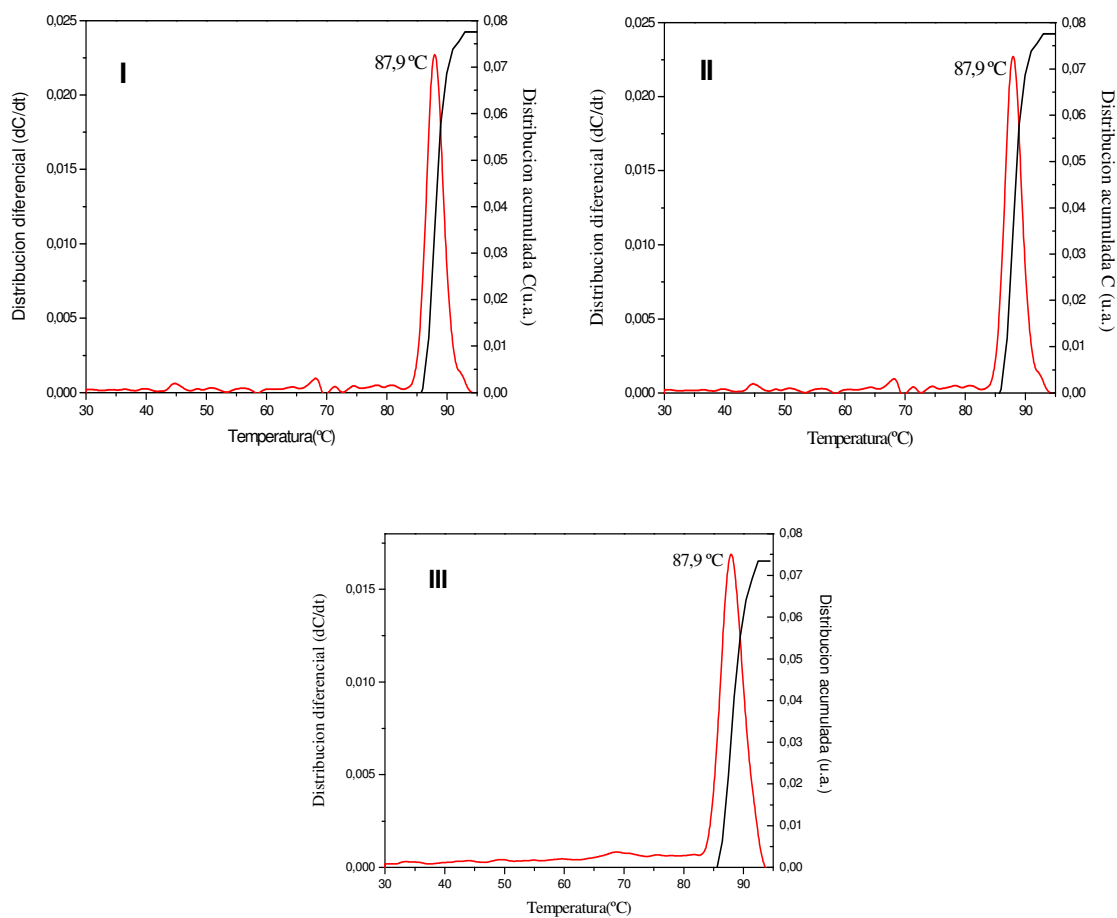


Figura 5. 14.-Curva de distribución de composición química de polímeros obtenidos en la homopolimerización de etileno con mezcla física de catalizadores: I) met-SBA15+Cr-SBA15, II) met-SiO₂ + Cr-SiO₂ y III) met-SiO₂Al₂O₃ + Cr-SiO₂Al₂O₃.

Se observa un ligero ensanchamiento de los picos a diferencia de lo que sucedía en la homopolimerización de etileno mediante catalizadores híbridos, puesto que como ya se ha comentado, los polímeros obtenidos mediante mezcla física de catalizadores son más heterogéneos ya que se obtiene una menor mezcla a nivel molecular de las cadenas de polímero.

5.4. CATALIZADORES HÍBRIDOS EN COPOLIMERIZACIÓN ETILENO-1-HEXENO

5.4.1. Actividades obtenidas en copolimerización etileno-1-hexeno

El objetivo de las copolimerizaciones es evaluar el comportamiento de los catalizadores híbridos en la incorporación de un comonomero en las cadenas de polietileno.

Se llevaron a cabo copolimerizaciones etileno-1-hexeno a 5 bares de presión de etileno con el sistema catalítico híbrido estudiado, con el objetivo de establecer una comparativa con los catalizadores híbridos en copolimerización tanto en actividad catalítica como en las propiedades de los copolímeros obtenidos. En la tabla 5.14 se muestran las actividades obtenidas en las reacciones de copolimerización de etileno-1-hexeno con catalizadores híbridos cromo-metaloceno y las actividades obtenidas en homopolimerización.

Tabla 5. 14.- Actividades obtenidas en copolimerización de etileno-1-hexeno a 70 °C y presión de etileno 5 bares con catalizadores híbridos cromo-metaloceno adicionando 5mL de 1-hexeno.

| Actividades (g PE / g catalizador · h) | | |
|---|--------------------|------------------|
| Catalizador | Homopolimerización | Copolimerización |
| met-Cr-SiO ₂ | 80 | 60 |
| met-Cr-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ | 336 | 628 |
| met-Cr-SBA-15 | 636 | 886 |

En la tabla 5.14 se puede observar un aumento en la actividad catalítica con respecto a la homopolimerización excepto cuando se emplea sílice como soporte. Este aumento de actividad es debido a la mejor difusión de los monómeros debido a la disminución de la cristalinidad de la matriz de polímero creciente [46]. En la homopolimerización de etileno, al inicio de la reacción se forma un polímero cristalino alrededor de la partícula de catalizador; el monómero difunde lentamente a través de esa masa cristalina hasta el punto en el que se ha formado suficiente polímero, dentro de la partícula de catalizador, para permitir la fragmentación dentro de ésta. La adición de comonomero conduce al crecimiento de un polímero más amorfo comparado con el homopolímero, lo que permite una mejor difusión de los monómeros y favorece, por tanto, la fragmentación conduciendo al incremento de actividad.

Debido a las características inherentes a su estructura, los metalocenos incorporan de forma excelente comonomeros del tipo α -olefinas, lo que repercute en un incremento en la actividad de estas fases activas en la copolimerización con respecto a la homopolimerización.

Por este motivo, las actividades de los catalizadores híbridos basados en soportes del tipo sílice-alúmina y SBA-15, al presentar propiedades texturales que favorecen a las especies activas de metaloceno, las actividades de estos catalizadores en copolimerización son muy elevadas. En el caso del catalizador met-Cr-SiO₂ no sucede lo que se acaba de comentar ya que, si se compara este resultado con la homopolimerización se observa una disminución de la actividad. Esto puede ser, porque en este catalizador parece que la fase activa que contribuye de forma mayoritaria a la actividad catalítica es el cromo y, debido a que el cromo incorpora peor el hexeno que el metaloceno, en este caso no se ve favorecida la actividad por la adición del hexeno. Además, la cantidad adicionada de hexeno (5 mL, 0,066 mol/L) es demasiado pequeña para que sea notable el efecto del comonomero en los catalizadores de cromo.

5.4.2. Caracterización polímeros obtenidos en copolimerización etileno-1-hexeno

A continuación se muestran los resultados obtenidos en la caracterización de los polímeros obtenidos mediante copolimerización de etileno-1-hexeno.

- **Calorimetría diferencial de barrido y cromatografía de permeación en gel:**

Tabla 5. 15.- Caracterización mediante GPC y DSC del polietileno obtenido con catalizadores híbridos cromo-metaloceno.

| Catalizador | 1-hexeno incorporado (% molar) ^a | M _w (g/mol) | M _w /M _n | T _f (°C) | T _c (°C) | α (%) |
|--|---|------------------------|--------------------------------|---------------------|---------------------|-------|
| met-Cr-SiO ₂ | 1,0 | 282083 | 13,28 | 127 | 109 | 55 |
| met-Cr-SiO ₂ Al ₂ O ₃ | 2,9 | 161451 | 4,27 | 124 | 108 | 51 |
| met-Cr-SBA-15 | 1,9 | 128664 | 4,95 | 125 | 109 | 53 |

^a %molar de 1-hexeno en el copolímero determinado mediante ¹³C RMN

La incorporación de comonomero en la reacción de polietileno da lugar a polímeros con propiedades diferentes a las del homopolímero. El peso molecular se ve muy influenciado por la presencia de comonomeros en el medio de reacción, de acuerdo con la bibliografía [46] normalmente experimenta una considerable disminución comparado con el homopolímero, lo cual es debido a que el comonomero favorece las reacciones de terminación de cadena a través de reacciones de transferencia de cadena de comonomero, lo que beneficia a la terminación después de la inserción de éste. Por esta razón, se decidió llevar a cabo estas copolimerizaciones, con el objetivo de disminuir el peso molecular del polímero producido por las especies metalocénicas y hacer mayor la diferencia de pesos moleculares entre el polímero producido por el cromo y el producido por el metaloceno, persiguiendo una distribución de pesos moleculares

bimodal. Se comprueba en la tabla 5.15, una disminución del peso molecular para los copolímeros obtenidos en comparación con los polímeros obtenidos en homopolimerización de etileno (ver tabla 5.11).

Además debido a las ramificaciones de cadena corta que introduce el 1-hexeno, los copolímeros presentan menores temperaturas de fusión y cristalinidades con respecto al homopolímero debido a que cuando la cantidad de ramificaciones de cadena corta aumenta, la temperatura de fusión disminuye, al igual que la temperatura de cristalización y la cristalinidad haciéndoles más flexibles y procesables. Se observa en la tabla 5.15, que el polímero obtenido con el catalizador met-Cr-SiO₂Al₂O₃ es el que mayor cantidad de 1-hexeno ha incorporado siendo por ello, el que menor temperatura de fusión, temperatura de cristalización y cristalinidad presente, pudiéndose verificar lo que se acaba de comentar. En cambio, el polímero obtenido con el catalizador met-Cr-SiO₂ como se pudo comprobar es el que menos cantidad de 1-hexeno incorpora por ello se alcanzan mayores temperaturas y cristalinidad.

En cuanto a la polidispersidad se ve un ligero aumento en comparación con los polímeros obtenidos en la homopolimerización. Esto puede ser debido a que la presencia del comonómero no afecte de igual manera a las dos fases activas del catalizador siendo más sensible una fase que otra. Así, la introducción de moléculas de hexeno en las cadenas obtenidas con cada tipo de centro variará produciéndose cierta heterogeneidad y, por tanto, un ligero aumento en la polidispersidad.

A continuación, se muestran las distribuciones de peso molecular de los polímeros obtenidas en la copolimerización de etileno-1-hexeno.

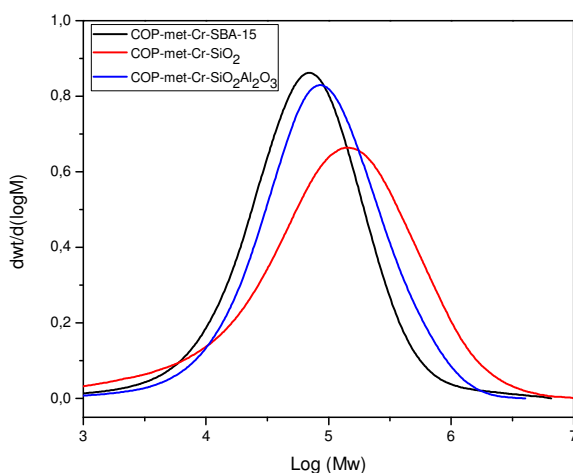


Figura 5. 15.- Análisis GPC de polímeros obtenidos mediante copolimerización etileno-1-hexeno con catalizadores híbridos cromo- metaloceno

- **Análisis de fraccionamiento por cristalización (CRYSTAF):** Para caracterizar la heterogeneidad de la distribución de las unidades de comonomero en los copolímeros se emplean el fraccionamiento por cristalización. Esta técnica es útil debido a que la temperatura a la cual cristaliza un copolímero etileno-1-hexeno varía de acuerdo al contenido de comonomero. En la figura 5.16 se encuentran los resultados del análisis Crystaf de los copolímeros sintetizados con catalizadores híbridos cromo-metaloceno.

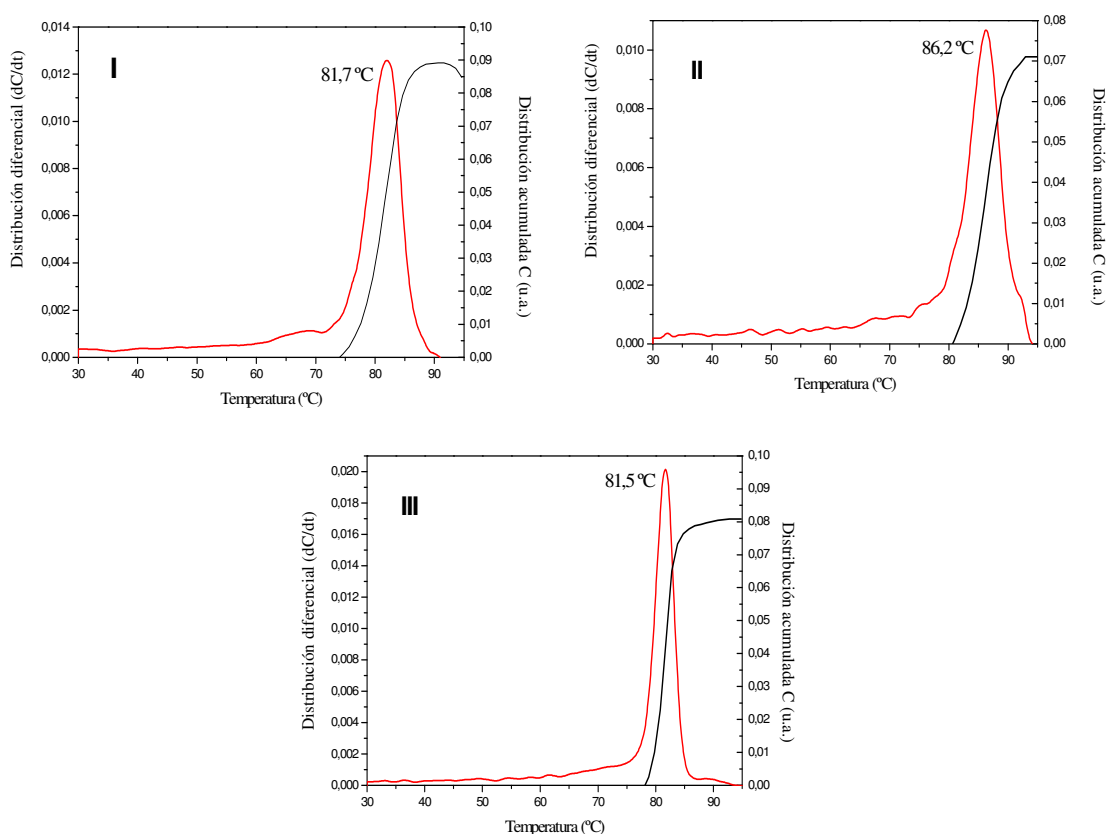


Figura 5. 16.-Curva de distribución de composición química de polímeros obtenidos en la homopolimerización de etileno con mezcla física de catalizadores: I) met-Cr-SBA15, II) met-Cr-SiO₂ y III) met-Cr-SiO₂Al₂O₃

Si se comparan estas gráficas con las obtenidas en el sistema de homopolimerización de catalizadores híbridos, los picos sufren un ensanchamiento debido al incremento de la heterogeneidad de los copolímeros y además la temperatura del máximo del pico es menor debido a la presencia de comonomero.

A medida que la incorporación de 1-hexeno en el copolímero es mayor los picos se desplazan a menores temperaturas, al igual que sucede con las temperaturas de fusión y cristalización, debido a las ramificaciones de cadena corta que introduce el 1-hexeno. Así se puede observar que el catalizador que incorpora mayor contenido de 1-hexeno, met-Cr-SiO₂Al₂O₃, la temperatura del máximo del pico es menor que con los otros catalizadores.

6. CONCLUSIONES

A continuación, se resumen las principales conclusiones que se pueden extraer de los resultados obtenidos en el transcurso de la presente investigación.

- En homopolimerización con catalizadores híbridos la actividad catalítica está muy influenciada por el tipo de soporte. En soportes cuyas propiedades texturales son más favorables para una de las dos fases activas, la actividad viene aportada en gran medida por ese centro activo y se obtiene un polímero con unas propiedades más similares al polímero que se genera con la fase más activa.
- El catalizador met-Cr-Al-SBA15 presenta un volumen de poro muy elevado favoreciendo la actividad del cromo y un diámetro de poro lo suficientemente bajo como para favorecer la cantidad de las especies metalocénicas, además de la presencia de aluminio en la estructura del soporte que estabiliza las especies catiónicas de zirconio. Así, ambas fases activas contribuyen significativamente en el catalizador híbrido generando un polímero con una distribución de pesos moleculares bimodal.
- La homopolimerización con mezcla física de catalizadores conducen a una menor actividad catalítica que con catalizadores híbridos y el producto obtenido presenta una menor mezcla a nivel molecular de los ambos tipos de cadenas, lo cual se refleja en sus propiedades, de tal manera que se corresponden con las del polímero que se obtendría con la fase activa de mayor actividad.
- Las reacciones de copolimerización etileno-1-hexeno con catalizadores híbridos presentan un efecto comonomero positivo debido a la formación de un polímero más amorfo que favorece la difusión de los monómeros obteniéndose mayor actividad catalítica que en la homopolimerización. El peso molecular medio de los copolímeros decrece en comparación con los homopolímeros formando productos menos cristalinos y con menores temperaturas de fusión, pero no se obtienen distribuciones de peso molecular bimodales debido a que predomina la actividad de una de las fases activas sobre la otra, obteniéndose, por tanto, un polímero con las características de la fase activa predominante.

7. RECOMENDACIONES

A partir de los resultados y conclusiones obtenidos en la presente investigación se proponen las siguientes recomendaciones:

- Realizar la reacción de polimerización con el catalizador met-Cr-Al-SBA15 a alta presión para la producción de polietileno bimodal con objeto de evaluar su aplicación a nivel industrial.
- Variar los porcentajes de zirconio y cromo en el catalizador híbrido con el objetivo de que cada fase contribuya en proporciones similares a la actividad catalítica y, por tanto, a las propiedades del polímero.
- Realizar la copolimerización etileno-1-hexeno con el catalizador met-Cr-Al-SBA15 ya que este catalizador en homopolimerización ha dado un polímero bimodal y en copolimerización con 1-hexeno podría hacerse más marcada la bimodalidad.
- Estudiar el efecto de algún agente de transferencia de cadena (como el hidrógeno) sobre el comportamiento de los catalizadores híbridos.
- Estudiar el efecto del cocatalizador metilaluminoxano sobre el comportamiento del catalizador de cromo.

8. BIBLIOGRAFÍA

1. Plastics Europe, Association of Plastics Manufactures. The compelling facts about plastics 2007. **An analysis of plastics production, demand and recovery for 2007 in Europe**. Published in October 2008.
2. M. A. Llorente; A. Horta. **Técnicas de caracterización de polímeros**. Universidad Nacional de Educación a Distancia (UNED), Madrid (1991).
3. Areizaga, J., Cortaar, M.M; Elorza, J.M; Iruin, J. J. **Polímeros**. Ed. Síntesis, Madrid (2002).
4. B. M. Weckhuysen, R. A. Schoonheydt. **Olefin polymerization over chromium supported catalysts**. *Catalysis Today* (1999), 51, 215-221.
5. K. Soga, T. Shiono. **Ziegler-Natta catalysts for olefin polymerizations**. *Progress in Polymer Science* (1996), 22, 1503-1546.
6. W. Kamisky. **New polymers by metallocene catalysis**. *Macromolecular Chemistry and Physics* (1996), 197, 3907-3945.
7. F. W. Billmeyer. **Ciencia de los polímeros**. Ed. Reverté, Barcelona (2004).
8. R. Balart, J. López, L. Sánchez, A. Nadal. **Introducción a la ciencia e ingeniería de polímeros**. Ed. Alcoy, Valencia (2001).
9. Y. Fang, W. Xia, M. He, B. Liu, K. Hasebe, M. Terano. **Novel SiO₂-supported chromium catalyst bearing new organo-siloxane ligand for ethylene polymerization**. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* (2006), 247, 240-247.
10. I. Pasquon, U. Giannini. **Catalysis Science and technology**. Ed. Springer-Verlag, vol. 65 (1984).
11. M. P. McDaniel. **Supported Chromium Catalysis for Ethylene Polymerization**. Phillips Research Center, Academic Press, Inc. (1985).
12. A.E. Hamielec, J.B.P. Soares. **Polymerization reaction engineering-metallocene catalyst**. *Progress in Polymer Science* (1996), 21(4), 651-706.
13. P. Cossee. **Ziegler Natta catalysis. I. Mechanism of polymerization of α -olefins with Ziegler-Natta catalysts**. *Journal of Catalysis* (1964), 3(1), 80-88.
14. E.Y. Chen, T.J. Marks. **Cocatalysts for metal-catalyzed olefin polymerization: activators, activation processes, and structure-activity relationships**. *Chemical Reviews* (Washington, D. C.) (2000), 100(4), 1391-1434.
15. B. D. Fahlman, A. R. Barron. **Alkyl alumoxanes: synthesis, structure and reactivity**. *Metallocene Based Polyolefins* (2000), 1, 33-67.
16. H. Sinn. **Proposals for structure and effect of methylaluminoxane based on mass balances and phase separation experiments**. *Macromolecular Symposia* (1995), 97, 27-52.

17. J. Zhou, S.J. Lancaster, D.A. Walker, S. Beck, M. Thornton-Pett, M. Bochmann. **Synthesis, structures, and reactivity of weakly coordinating anions with delocalized borate structure: the assessment of anion effects in metallocene polymerization catalysts.** *Journal of the American Chemical Society* (2001), 123(2), 223-37.
18. W. Kaminsky. Institute for Technical and Macromolecular Chemistry, University of Hamburg. **Highly active metallocene catalysts for olefin polymerization.** *Journal of the American Chemical Society* (1998), 1413–1418.
19. R. Van Grieken, A. Carrero, I. Suarez, B. Paredes. **Ethylene polymerization over supported MAO/ (nBuCp)₂ZrCl₂ catalysts: Influence of support properties.** *European Polymer Journal* 43 (2007) 1267–1277.
20. F. Ciardella, A. Altomarea, M. Michelotta. **From homogeneous to supported metallocene catalysts.** *Catalysis Today* 41 (1998), 149-157.
21. G.G. Hlatky. **Heterogeneous Single – Site Catalysts for Olefin Polymerization.** *Chemical Reviews* (2000), 100(4), 1347-1376.
22. M.R. Ribeiro, A. Deffieux, M.F. Portela. **Supported Metallocene Complexes for Ethylene and Propylene Polymerizations: Preparation and Activity.** *Industrial & Engineering Chemistry Research* (1997), 36(4), 1224-1237.
23. X. Zheng, M. Smit, J.C. Chadwick, J. Loos. **Fragmentation Behavior of Silica-Supported Metallocene/MAO Catalyst in the Early Stages of Olefin Polymerization.** *Macromolecules* (2005), 38 (11), 4673-4678.
24. P. Frank, L.B. Ludwing, H.F. Enderle, J. Berthold. **Bimodal Polyethylene –Interplay of Catalyst and Process.** *Macromolecular Symposia.* (2001), 163, 135-143.
25. J. Liu, E. Rytter. **Bimodal Polyethylenes Obtained with a Dual-Site Metallocene Catalyst System. Effect of Trimethylaluminium Addition.** *Macromolecular Rapid Communications* (2001), 22, 952-956.
26. J.S. Chung, H.S. Cho, Y.G. Ko, W.Y. Lee. **Preparation of the Ziegler-Natta / metallocene hybrid catalysts on SiO₂/MgCl₂ bisupport and ethylene polymerization.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 144 (1999), 61-69.
27. H.S. Cho, Y.G. Ko, W.Y. Lee. **Characteristics of ethylene polymerization over Ziegler-Natta / metallocene catalysts. Comparison between hybrid and mixed catalysts.** *Catalysis Today* 63 (2000) 523-530.
28. F. López, A. Díaz, H. Ortega, J. Orlando, P. Joskowiez, G. Agrifoglio. **Toward the bimodality of polyethylene, initiated with a mixture of a Ziegler-Natta and a metallocene/MAO catalyst system.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 159 (2000), 269-272.

29. M. Ahmadi, R. Jamjah, M. Nekoomanesh, G.H. Zohuri, H. Arabi. **Ziegler-Natta / Metallocene Hybrid Catalyst for Ethylene Polymerization.** Macromolecular reaction engineering (2007), 604-610.
30. S. Rodríguez, F. Silveria, J.H.Z. Dos Santos, M.L. Ferreira. **An explanation for experimental behavior of hibrid metallocene silica-supported catalyst for ethylene polymerization.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 216 (2004), 19-27.
31. H.S. Cho, J.S. Chung, W.Y. Lee. **Control of molecular weight distribution for polyethylene catalyzed over Ziegler-Natta/Metallocene hybrid and mixed catalysts.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 159 (2000), 203-213.
32. D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky. **Triblock copolymer synthesis of mesoporous silica with periodic 50 to 300 anstrong pores.** Science (Washington, D. C.) (1998), 279(5350), 548-552.
33. D. Zhao, Q. Huo, J. FENA, B. F. Chmelka, G. D. Stucky. **Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures.** Journal of the American Chem. Soc. (1998), 120, 6024-6036.
34. Y. Yue, A. Gédéon, J. Bonardet, N. Melosh, J. D’Espinoosa, J. Fraissarda. **Direct synthesis of AISBA mesoporous molecular sieves: characterization and catalytic activities.** Chemical Commum (1999), 1967-1968
35. G. Calleja, J. Aguado, A. Carrero, J. Moreno. **Preparation, characterization and testing of Cr/AISBA-15 ethylene polymerization catalysts.** Applied Catalysis A. 22-31 (2007).
36. K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscow, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T.Siemieniewska. **Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984),** Pure Applied Chemical (1985), 57, 603-619.
37. J. Moreno. **Desarrollo de catalizadores de cromo soportados sobre materiales mesoestructurados para la polimerización de etileno.** Tesis doctoral. Universidad Rey Juan Carlos, Madrid (2005).
38. B.M. Weckuysen, I.E. Wachs, R.A. Schoonheydt. **Surface chemistry and spectroscopy of chromium inorganic oxides.** Chemical Review. (1996), 96, 3327.
39. B. Paredes. **Desarrollo de catalizadores soportados MAO/ (nBuCp)₂ZrCl₂ para polimerización de etileno: Efecto del soporte.** Tesis doctoral. Universidad Rey Juan Carlos, Madrid (2008).
40. V.I. Costa Vayá, P.G. Belelli, J.H.Z. Dos Santos, M.L. Ferreira, D.E. Damiani. **Influence of acídic support in metallocene catalysts for ethylene polimerization.** Journal Catalyst (2001), 204, 1-10.

41. P.G. Bellelli, M.L. Ferreira, D.E. Damián. **Addition of Lewis bases and acid. Effect on olefins polymerization with soluble metallocenes, 1 ethylene.** *Macromolecular Chemistry and Physics* (2000), 201 (13), 1458-65.
42. R. Van Grieken, A. Carrero, I. Suarez, B. Paredes. **Ethylene polymerization over supported (nBuCp)₂ZrCl₂/MAO Catalytic System Supported on Aluminosilicate SBA-15 Mesostructured Materials.** *Polymer Engineering and Science* (2008), 48 (3), 606 – 616.
43. F.W. Billmeyer. **Textbook of Polymer Science;** Wiley, New York, (1984) pp. 332-336.
44. D. Bianchini, K.M. Bichinho, J.H.Z. Dos Santos. **Polyethylenes produced with zirconocene immobilized on MAO-modified silicas.** *Polymer* (2002), 43 (10), 2937-43.
45. Arild, Damstien, Vidar, Raskenlundvein. **Polyethylenes obtained by use of dual site catalyst.** WO Patent 9/40131 (1998).
46. M. Smit, X. Zheng, R. Brüll, J. Loos, J.C. Chadwick, C.E. Koning. **Effect of 1-hexene comonomer on polyethylene particle growth and copolymers.** Chemicals composition distribution. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* (2006), 44 (9), 2883-2890.