

**Universidad Rey Juan Carlos**

Escuela superior de ciencias experimentales y tecnología



**INGENIERO QUÍMICO**

Curso académico 2010/2011

Trabajo fin de carrera

**SISTEMAS CATALÍTICOS BINARIOS CROMO-  
METALOCENO PARA LA PRODUCCIÓN DE  
POLIETILENO BIMODAL**

**Autor: Alberto Moral Padilla**

**Directores: Jovita Moreno Vozmediano**

**Beatriz Paredes Martínez**

*A mi familia y Noe por todo lo que me han ayudado durante esta etapa de mi vida, y a Jovita y Bea por lo fácil que ha sido trabajar con ellas.*

## ÍNDICE

<b>1. RESUMEN .....</b>	<b>1</b>
<b>2. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>3</b>
<b>2.1 POLÍMEROS .....</b>	<b>3</b>
2.1.1 Clasificación de los polímeros .....	3
2.1.2 Poliolefinas .....	4
2.1.3 Reacciones de polimerización .....	5
2.1.4 Tecnologías de polimerización .....	7
<b>2.2 POLIETILENO .....</b>	<b>9</b>
2.2.1 Historia .....	9
2.2.2 Tipos de polietileno .....	10
2.2.3 Catalizadores empleados en polimerización de etileno .....	12
<b>2.3 POLIETILENO BIMODAL .....</b>	<b>19</b>
<b>3. OBJETIVOS.....</b>	<b>23</b>
<b>4. METODOLOGÍA.....</b>	<b>24</b>
<b>4.1 REACTIVOS EMPLEADOS .....</b>	<b>24</b>
<b>4.2 SÍNTESIS DE SOPORTES Y CATALIZADORES SOPORTADOS .....</b>	<b>25</b>
4.2.1 Síntesis del soporte Al-SBA15 .....	25
4.2.2 Síntesis del catalizador Cr-Al-SBA15 .....	26
4.2.3 Preparación de catalizadores .....	26
<b>4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE SOPORTES Y CATALIZADORES .....</b>	<b>29</b>
4.3.1 Difracción de rayos X (DRX) .....	30
4.3.2 Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K.....	30
4.3.3 Espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado por inducción (ICP-AES) .....	31
<b>4.4 REACCIONES DE POLIMERIZACIÓN DE ETILENO .....</b>	<b>31</b>
<b>4.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE POLIETILENO .....</b>	<b>34</b>
4.5.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	34
4.5.2 Cromatografía de exclusión por tamaño o permeabilidad de gel (SEC-GPC) .....	34
4.5.3 Índice de fluidez (IF) .....	35
<b>5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>36</b>
<b>5.1 CARACTERIZACIÓN DE SOPORTES Y CATALIZADORES SOPORTADOS .....</b>	<b>36</b>
5.1.1 Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K.....	36
5.1.2 Difracción de rayos X (DRX) .....	38

5.1.3 Espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado por inducción (ICP-AES).....	39
5.2 POLIMERIZACIÓN CON CATALIZADORES INDIVIDUALES.....	40
5.2.1 Efecto de la concentración de TIBA .....	41
5.2.2 Efecto de la presión parcial de H <sub>2</sub> .....	44
5.2.3 Cromo impregnado sobre Al-SBA-15 (Cr-imp-Al-SBA15) .....	48
5.2.4 Cromoceno impregnado sobre Al-SBA15 (cromoceno-Al-SBA15) .....	50
5.3 POLIMERIZACIÓN CON MEZCLAS FÍSICAS .....	52
5.4 POLIMERIZACIÓN CON SISTEMAS CATALÍTICOS HÍBRIDOS .....	56
6. CONCLUSIONES .....	61
7. RECOMENDACIONES.....	62
8. BIBLIOGRAFÍA.....	63

## 1. RESUMEN

---

El polietileno es la poliolefina más demandada en la actualidad y su crecimiento en los últimos años ha sido continuo. Se trata de un polímero termoplástico que puede cubrir un gran abanico de aplicaciones en función de su estructura química. Para su obtención existen procesos radicálicos y coordinativos, llevándose a cabo en este último caso mediante catalizadores Ziegler-Natta, Phillips o metallocenos.

El descubrimiento del polietileno bimodal ha supuesto un gran hito dentro de la investigación en polietileno. Hoy en día es un producto altamente demandado, principalmente para su aplicación en tuberías. La ventaja de un polímero bimodal es que cada molécula de polímero posee las propiedades características que cada moda en la distribución de peso molecular le confiere.

La síntesis de polietileno bimodal puede llevarse a cabo de varias formas. La primera es el proceso industrial, en el que se emplean dos reactores que trabajan bajo diferentes condiciones con un mismo catalizador. Otra vía para sintetizar polietileno bimodal es el empleo de sistemas catalíticos binarios, los cuales se han estudiado en la presente investigación: mezclas físicas y sistemas catalíticos híbridos. Una mezcla física se realiza mediante la preparación de dos catalizadores monosoportados para que al mezclarlos puedan llevar a cabo la síntesis de un polietileno en el que se hagan presentes las propiedades que cada fase activa genera en el polímero. Por otro lado, un sistema catalítico híbrido consiste en la preparación de dos fases activas sobre un mismo soporte. Tanto en mezclas físicas como en catalizadores híbridos las dos fases activas corresponden a un catalizador de óxido de cromo (Phillips) y un metalloceno respectivamente. El catalizador Phillips es tipo "multiple-site" por lo que el polímero que genera tiene una distribución de peso molecular ancha centrada en pesos moleculares elevados y, por tanto, las propiedades mecánicas del polietileno son buenas. El metalloceno es "single-site" y cataliza la formación de cadenas de más bajo peso molecular con muy buena procesabilidad. El soporte empleado es para todos los sistemas catalíticos Al-SBA15, ya que debido a su estructura ordenada junto con su carácter ácido ha demostrado ser muy eficiente en investigaciones anteriores.

Los soportes y catalizadores preparados se caracterizaron mediante técnicas de: adsorción-desorción de nitrógeno, difracción de rayos X y espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado por inducción (ICP-AES). Los polímeros sintetizados se analizaron mediante: calorimetría diferencial de barrido (DSC), cromatografía de exclusión por tamaño o permeabilidad de gel (SEC-GPC) e índice de fluidez (IF).

Se ha estudiado el efecto del TIBA (triisobutil aluminio) en la actividad catalítica del catalizador metallocénico y Phillips. El TIBA reacciona con trazas de humedad y diversas impurezas (fundamentalmente compuestos polares) presentes en el reactor eliminándolas e impidiendo que

desactiven el catalizador. Sin embargo, ante un exceso de TIBA, éste puede reducir la actividad catalítica de los catalizadores, principalmente del metaloceno, que al tratarse de un ácido de Lewis tiene vacantes que pueden ser ocupadas por el alquilaluminio. Debido a la mayor actividad del metaloceno sobre el catalizador de cromo se buscan aquellas condiciones en las que las actividades catalíticas se igualen para favorecer la obtención de un producto bimodal. Mediante el empleo de los mismos sistemas catalíticos se ha estudiado el efecto de hidrógeno como agente de transferencia de cadena en la actividad de los catalizadores y las propiedades de los productos. En todos los casos, ante un aumento en la presión de hidrógeno se reduce la cantidad de polímero obtenida. Al emplear el metaloceno como catalizador, el peso molecular del polímero disminuye ante la presión de hidrógeno, sin embargo la influencia del agente de transferencia de cadena en el producto obtenido vía catalizador Phillips es despreciable.

En los sistemas binarios, tanto mezclas físicas como sistemas híbridos, ante la ausencia de hidrógeno en el medio de reacción se obtiene un producto con unas propiedades intermedias entre las características de cada centro activo. Es por ello que el hidrógeno resulta indispensable para la síntesis de polietileno bimodal debido a su elevada eficacia para desplazar el peso molecular del polímero obtenido por el metaloceno a valores inferiores y separar de este modo, los pesos moleculares que genera cada tipo de centro activo. Se ha obtenido polietileno bimodal en todas aquellas reacciones en las que participa el hidrógeno como agente de transferencia de cadena tanto en mezclas físicas como sistemas híbridos.

## 2. INTRODUCCIÓN

---



## 2.1 POLÍMEROS

Dado el número de personal, medios de gran variedad y cantidad de áreas diferentes dedicadas a la ciencia de los polímeros, algunos han llamado a ésta la era de los polímeros. Aunque éstos han existido desde siempre.

Los polímeros nos rodean y son materia prima de la inmensa mayoría de materiales que constituyen nuestro mundo. Su principal aval es la enorme cantidad de ellos que pueden ser sintetizados, con el simple cambio del catalizador o las condiciones de reacción y la gran variedad de aplicaciones para las que pueden ser utilizados.

El predominio de polímeros sintéticos continuará hasta que lo haga la extracción de petróleo y el resto de “feed-stock” de la industria petroquímica. Se estima que la industria de polímeros, desde la petroquímica hasta la que genera cada producto particular, emplea entre el 40 y 60 % de la industria química total [1]. Los polímeros suponen un eslabón de importancia crítica en el mundo actual, hasta el punto que no existe materiales alternativos que pueda cubrir todas sus aplicaciones. El petróleo, por tanto, adquiere mayor relevancia aquí que en el sector energético, ya que en éste sí hay en marcha diversas alternativas, que ya suponen una realidad.

### 2.1.1 Clasificación de los polímeros

Los polímeros suelen dividirse de acuerdo a su comportamiento ante la aplicación de temperatura y presión. Esta capacidad se debe a la estructura química del polímero y define sus aplicaciones finales. En base a esta clasificación se tienen polímeros:

#### Termoplásticos

Se trata de polímeros con la capacidad de fundir y ser reformados de forma continua por efecto de presión y temperatura. Su estructura es lineal, aunque pueden tener ramificaciones que nunca se enlazan covalentemente entre sí.

Son polímeros termoplásticos las poliolefinas: polietileno y polipropileno, además de otros polímeros de interés como poliestireno o policloruro de vinilo.

#### Termoestables

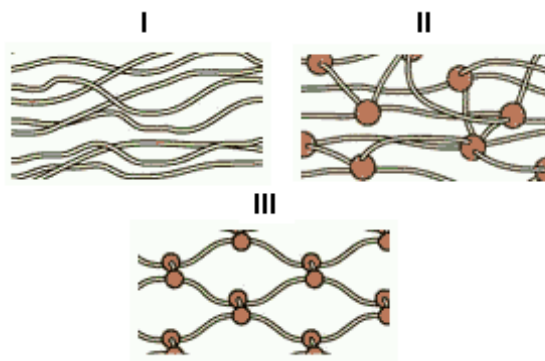
Son polímeros que una vez funden, no pueden ser reutilizados porque se degradan cuando se supera una cierta temperatura, es decir, pierden su conformación original. Existen enlaces entre ramificaciones, de forma que estas reticulaciones forman una especie de red, en la que el

movimiento está muy limitado. Entre ellos se encuentran los poliuretanos, siliconas o las resinas epoxi.

### Elastómeros

Poseen una estructura reticulada pero en menor medida que los plásticos termoestables. Estos materiales admiten grandes deformaciones para volver a la forma original, debido a su capacidad de recuperación plástica. Para alcanzar estas prestaciones se lleva a cabo un proceso de entrecruzamiento de las cadenas que se conoce como vulcanización.

En la *figura 1* se representa la estructura de forma simplificada de los tres tipos de polímeros descritos anteriormente.



**Figura 1.** Estructura de polímeros termoplásticos (I), termoestables (II) y elastómeros (III).

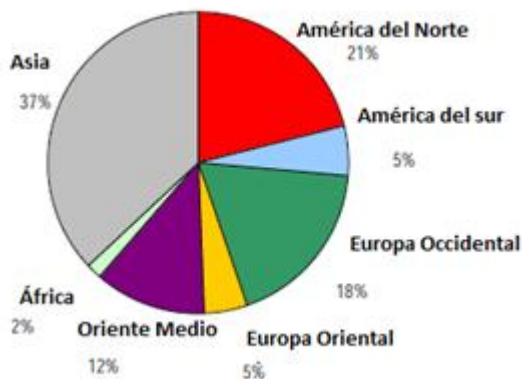
### 2.1.2 Poliolefinas

Las poliolefinas son aquella familia de polímeros obtenidos a partir de monómeros  $\alpha$ -olefina, principalmente etileno y propileno, y sus copolímeros.

Dentro del gran grupo que suponen los polímeros, las poliolefinas dominan el mercado global de plásticos. Se estima que se producen al año 65 millones de toneladas de polietileno y unas 40 de polipropileno en todo el mundo [2].

El principal motivo del éxito de las poliolefinas es su bajo coste y su amplio abanico de aplicaciones. Sin embargo, tras la segunda mitad de 2008, debido a la crisis financiera mundial, la industria del plástico sufrió una recesión importante, lo que la convierte en la peor crisis desde hace muchas décadas. El principal perjudicado es Europa, dónde muchas compañías petroquímicas no pueden competir en precios con Asia, lo que conduce al cierre de plantas de producción y el retraso o cancelación (incluso indefinida) de la construcción de nuevas industrias.

La demanda mundial está dominada actualmente por el sureste asiático, principalmente, dónde crece por encima del 6 % anual, al igual que sucede con la producción, como puede observarse en la *Figura 2*. Se ha sugerido desde AMI (American Megatrends Inc.) que China podría copar la práctica totalidad del mercado de poliolefinas en el sur de Asia.



**Figura 2.** Capacidad de producción de poliolefinas por regiones. Dato 2009.

### 2.1.3 Reacciones de polimerización

Los polímeros se pueden dividir dependiendo de los mecanismos de reacción por los que son generados. Estos son polímeros de adición y de condensación.

#### Polimerización por adición

Los polímeros de adición resultan de reacciones en cadena participando algún tipo de centro activo. Las poliolefinas se obtienen por adición.

La reacción de polimerización implica la participación de uno o varios monómeros insaturados. La reacción característica comienza con la generación de centros reactivos en las moléculas del monómero en cuestión. En función de cómo se produzca la ruptura del enlace insaturado del monómero, pueden distinguirse varios mecanismos de polimerización: radicales libres, formados a partir de una ruptura homolítica (polimerización radicalica), cationes y aniones a través de una ruptura heterolítica (polimerización iónica) y compuestos de coordinación (polimerización por coordinación). Todos ellos reaccionan rápidamente sin extinguir el centro activo.

La reactividad de las especies que participan en la reacción es muy alta dada la inestabilidad del enlace múltiple del monómero, por ello la velocidad de reacción es muy elevada, lo que conlleva a una rápida formación de polímeros de alta masa molecular desde el comienzo de la reacción. Una consecuencia de esto, es que no existen apenas intermedios de reacción entre el monómero y el polímero sintetizado en este tipo de reacciones [3,4].

En una reacción en cadena, desde el punto de vista cinético, se distinguen al menos tres fases: iniciación, propagación y terminación.

### Iniciación

Esta etapa es notablemente diferente cuando la polimerización es por radicales libres, iónica o por coordinación.

- Polimerización radicalica

El iniciador necesario para que comience la reacción se fragmenta rápidamente en radicales libres mediante calentamiento o radiación electromagnética. Los radicales libres más utilizados como iniciadores, son el peróxido de benzoilo y azobisisobutilnitrilo (AIBN). Una vez producidos los radicales libres, reaccionan rápidamente con moléculas de monómero generando nuevas especies que siguen siendo radicales libres (regeneración radicalica). La eficacia de la etapa está por encima del 60 %. La causa más acusada de baja eficacia es la recombinación de los pares de radicales antes de que puedan alejarse uno del otro (efecto jaula, Noyes 1965) [4].

- Polimerización iónica

La ruptura del monómero puede llevarse a cabo de tal forma que genere aniones (polimerización aniónica) o cationes (polimerización catiónica). Los sistemas de reacción son frecuentemente heterogéneos, con intervención de catalizadores inorgánicos y monómeros orgánicos. El uso de catalizadores aniónicos o catiónicos depende en esencia del monómero que se requiera polimerizar. El anión o catión se adiciona al doble enlace del monómero provocando la apertura de éste y la regeneración del ión al final de cada paso.

- Polimerización por coordinación

El monómero forma un complejo de coordinación con el catalizador y seguidamente es insertado en el enlace polarizado de la creciente cadena polimérica. Es necesaria la participación de un ión complejante. Para la propagación el monómero se coordina con el orbital vacante y se inserta entonces en la cadena con la regeneración del orbital vacante en una orientación diferente.

Los sistemas catalíticos más utilizados en la síntesis de poliolefinas actúan sobre el monómero por coordinación. Los catalizadores Ziegler-Natta, tipo Phillips y metallocenos pertenecen a este grupo. Con frecuencia el catalizador utilizado es una suspensión de pequeñas partículas sólidas en un medio inerte o un catalizador soportado.

### Propagación

Así se conocen las series de reacciones en las que las unidades activas a la cabeza del polímero creciente van adicionando moléculas de monómero a su cadena, incrementando la longitud de ella. Es un proceso bastante rápido.

### Terminación

La reacción termina cuando las moléculas de producto alcanzan un tamaño determinado o por la intervención de compuestos terminadores. No todas las moléculas tienen el mismo tamaño sino que existe una distribución del mismo.

### **Polimerización por condensación o por etapas**

Los polímeros de condensación son aquellos formados por la condensación intermolecular escalonada en etapas de los grupos reactivos [4]. Generalmente ocurren entre monómeros funcionales sustituidos con la formación de agua, y la unidad repetida en el polímero. Típicamente las reacciones tienen lugar entre ácidos carboxílicos con diamidas para dar poliamidas, o con dioles para formar poliésteres.

### **2.1.4 Tecnologías de polimerización**

#### **Proceso en masa o bloque**

Consiste en introducir en el reactor el monómero puro, con pequeñas trazas de iniciador y un posible agente de transferencia de cadena para modificar la masa molecular y la polidispersidad. Podría ser la técnica idónea para la síntesis de polímeros de alta masa molecular. Sin embargo, aparecen ciertos problemas en el sistema: la viscosidad aumenta a medida que la reacción transcurre, lo que deriva en grandes dificultades para manipular el producto.

Además, ya que las reacciones de transferencia de cadena son generalmente exotérmicas, y el aumento de la viscosidad inhibe en cierto grado la disipación del calor generado, se generan puntos de sobrecalentamiento dentro del sistema dando lugar a carbonización del producto y su consecuente degradación.

### **Proceso en solución**

Es un proceso que intenta solventar los problemas asociados a la polimerización en masa, mediante la disolución del monómero en un disolvente apropiado. De este modo se favorece la transmisión de calor, controlando de forma rápida la temperatura.

Existen ciertas desventajas en el proceso en solución. Primero, la temperatura de la reacción está condicionada y limitada por el punto de ebullición del disolvente, que a su vez limita la velocidad de reacción que podría obtenerse. En segundo lugar, el rendimiento en polímero por volumen de reacción es menor que en el proceso en masa, y se necesita recuperar el monómero no reaccionado eliminando disolvente. Por último, es realmente imposible encontrar un disolvente completamente inerte, lo que implica la transferencia de cadena al disolvente afectando a la masa molecular del producto. Este último aspecto, es de suma importancia y determinante en el hecho de que rara vez este proceso se aplica para la fabricación de productos comercialmente importantes [4].

### **Proceso en suspensión (“slurry”)**

El monómero, junto con el iniciador (si se utiliza) y el agente de transferencia de cadena se añade en forma de pequeñas gotas sobre un dispersante líquido, normalmente un disolvente orgánico que mantiene en suspensión al monómero y al catalizador. La temperatura debe controlarse para evitar la disolución del polímero.

Al producirse la reacción el catalizador se fragmenta por el crecimiento de las cadenas de polímero, por lo que las propiedades texturales y estructurales del polímero resultan muy importantes para el éxito de la reacción.

Es un proceso que tiene ciertas deficiencias o desventajas. Particularmente, para polímeros que son muy solubles en su monómero, los procesos de agitación deben ser bastante enérgicos. De no ser así, las gotas parcialmente reaccionadas se aglomerarían. Los polímeros pegajosos son propensos a ello, por eso no puede aplicarse este proceso a la síntesis de este tipo de productos. A pesar de sus desventajas la polimerización en suspensión es uno de los procesos más utilizados a nivel industrial.

### **Proceso en fase gas**

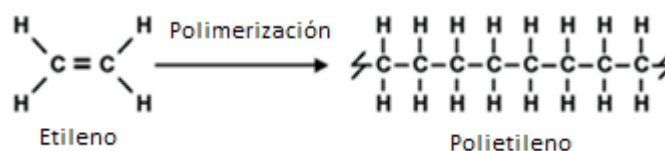
El proceso se lleva a cabo en reactores de lecho fluidizado, en régimen continuo o semicontinuo. El gas se alimenta al reactor a través de una placa distribuidora que, además de distribuirlo, impide la caída de producto cuando se detiene el flujo. El funcionamiento del lecho

fluidizado es similar al de un tanque continuo agitado con un flujo ascendente en el centro y descendente en las paredes. El polímero sólido está disperso en un medio gaseoso.

Los catalizadores empleados son habitualmente especies soportadas o heterogeneizadas. El gas de fluidización actúa como refrigerante del medio de reacción. La transmisión de calor, en este caso refrigeración, es menos eficaz que en aquellos sistemas donde se emplean disolventes líquidos, por lo que la capacidad de producción es menor que en procesos en suspensión. La consecuencia es la necesidad de tener mayores tiempos de residencia.

## 2.2 POLIETILENO

El polietileno es un polímero formado a partir de unidades de monómero etileno, que es la  $\alpha$ -olefina más sencilla y, por tanto, el polímero químicamente más simple. El proceso de polimerización, así como la estructura química de monómero y polímero se exponen en la *figura 3*.



**Figura 3.** Estructura química del etileno y polietileno.

Se trata de un polímero termoplástico que en determinadas condiciones de presión, temperatura, medio de reacción y catalizador, genera una gran variedad de productos diferentes. Todos ellos poseen una serie de propiedades mecánicas y reológicas, y es precisamente el gran abanico de aplicaciones que cubren lo que convierte al polietileno en un producto altamente demandado.

### 2.2.1 Historia

La historia del polietileno (PE) comienza a finales del siglo XIX, cuando una serie de químicos lograron sintetizarlo por diversas vías, aunque en el estado de conocimiento en que se encontraban fueron incapaces de determinar su verdadera estructura. Se sabe que Bamberger y Tschirner obtuvieron polietileno de cadenas lineales al que ellos llamaron polimetileno. La materia prima era diazometano, muy caro, y por ello no es hasta 1933 cuando el polietileno adquiere accesibilidad comercial, cuando de forma accidental los laboratorios de la Imperial Chemical Industries (ICI) lo sintetizaron, y entre 1939 y 1943 ICI desarrolló su producción mediante la polimerización de etileno a altas presiones, que conducía a un material altamente ramificado, el polietileno de baja densidad.

Posteriormente, en 1952, Hogan y Banks, que trabajaban para Phillips, llevaron a cabo la síntesis de polietileno de alta densidad [5]. Esto fue posible por el empleo de un catalizador diferente: trióxido de cromo. Actualmente es conocido como catalizador tipo Phillips.

El químico alemán Ziegler, pudo catalizar la síntesis de etileno de alta densidad a baja presión mediante el empleo de compuestos organometálicos ( $TiCl_3$  y  $MgCl_2$ ). Esto permitió la reducción en la severidad de las condiciones de operación respecto al tipo Phillips. Al mismo tiempo, el investigador italiano Natta obtuvo polipropileno con el mismo sistema catalítico. Son conocidos como catalizadores Ziegler-Natta. Ambos científicos fueron galardonados con el Premio Nobel de Química en 1963.

El siguiente gran paso en polimerización de olefinas viene dado por la tercera gran evolución en los catalizadores de polimerización, los metalocenos. Estos fueron descubiertos por Kaminsky y Sinn. Son catalizadores tipo "single-site" o de centro único, por lo que dan lugar a polímeros con una estrecha distribución de peso molecular.

### 2.2.2 Tipos de polietileno

Durante el siglo XX varias modalidades de polietileno adquirieron gran auge comercial, que convierten a cada uno, en polímeros de primera línea en cuanto a su producción y aplicaciones. El hecho de obtener un polímero u otro, depende de la temperatura, presión y catalizador, es decir, actuando sobre las condiciones de reacción se altera el proceso de ramificación, que determina las propiedades mecánicas del polietileno en cuestión.

#### **Polietileno de baja densidad (Low density polyethylene, LDPE)**

El polietileno ramificado se conoce como polietileno de baja densidad. En su síntesis se requieren presiones elevadas. Debido al elevado número de cadenas laterales o ramificaciones se impide que éstas queden estrechamente unidas o empaquetadas. Al dejar estos huecos, se obtiene un material de menor densidad que el polietileno menos ramificado.

El LDPE típicamente comercial tiene entre 40 y 150 pequeñas ramificaciones de alquilo, por cada 1000 unidades de etileno. Se produce empleando grandes presiones, entre 15000 y 50000 psi y temperaturas de 350 °C. La densidad final es de 0,912 a 0,935  $kg/m^3$ .

Debido al alto número de ramificaciones, posee una baja cristalinidad, que, junto con su densidad, le confiere un punto de fusión cercano a los 100 °C. Este bajo punto de fusión y su elevada resistencia a la fatiga lo hacen fácilmente procesable. Sus principales aplicaciones comerciales son bolsas, embalaje y tuberías.



### **Polietileno de alta densidad (High density polyethylene, HDPE)**

El polietileno de alta densidad se produce empleando catalizadores de coordinación en condiciones más suaves de presión y temperatura. Este tiene menos de 15 ramificaciones de alquilo cortas por cada 1000 unidades de etileno. Debido a la regularidad de las unidades de etileno y el bajo número de ramificaciones, las cadenas de polietileno se compactan en alto grado, esto le confiere unas propiedades absolutamente diferentes a las de LDPE: alto nivel de cristalinidad (90 %), elevada densidad (0,960 kg/m<sup>3</sup>), alta resistencia química, mayor temperatura de fusión, alta resistencia al impacto y solidez. Por ello las aplicaciones del HDPE son entre otras, la fabricación botellas de plástico, o tuberías.

### **Polietileno de ultra alta densidad (Ultra high density polyethylene, UHDPE)**

Existe una variedad de polietileno similar al HDPE, pero con longitudes de cadena de hasta 100.000 unidades de etileno. Debido a la magnífica longitud de sus cadenas, estas se entrecruzan, formando enlaces entre cadenas cruzadas. El grado de cristalinidad es cercano al 45 %, y ofrece unas sobresalientes propiedades mecánicas: gran resistencia a la abrasión, corrosión, resistencia al impacto, a ciclos de fatiga, al fallo por radiación y gran dureza superficial por fricción. Se produce utilizando un sistema catalítico similar al empleado para la producción de HDPE.

Sus aplicaciones comerciales son variadas: separadores en baterías, fibras ligeras, lubricantes sólidos, partes de automóviles o barreras de neutrones.

### **Polietileno lineal de baja densidad (Linear low density polyethylene, LLDPE)**

El polietileno de baja densidad se sintetiza con menos de 300 psi de presión y 100 °C de temperatura. Realmente se trata de un copolímero de etileno con 8-10% de comonomero, que puede ser 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno o 1-octano. A través del control de la naturaleza y cantidad de alfa-olefina añadida, es posible obtener materiales con densidades y propiedades entre LDPE y HDPE. El material LLDPE no contiene ramificaciones tan largas como las del LDPE.

### **Polietileno de ultrabaja densidad (Ultralow polyethylene density, ULPE)**

Recientemente se ha convertido en un producto viable, debido al uso de catalizadores estereoreguladores solubles. ULPE posee un número muy pequeño de ramificaciones de alquilos de cadena corta.

### 2.2.3 Catalizadores empleados en polimerización de etileno

La producción de poliolefinas, como polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), y polipropileno (PP), con la excepción del polietileno de baja densidad (LDPE) que se produce vía radicalica a elevada temperatura, se lleva a cabo mediante el uso de sistemas catalíticos homogéneos y heterogéneos.

Los diferentes sistemas de catalizadores suponen la principal evolución en los procesos de polimerización. A lo largo del tiempo se repiten los denominados ciclos de innovación que se representan en la *Figura 4*, por los que el descubrimiento de un nuevo sistema de catálisis provoca un nuevo incremento en la fabricación y empleo de polietileno.

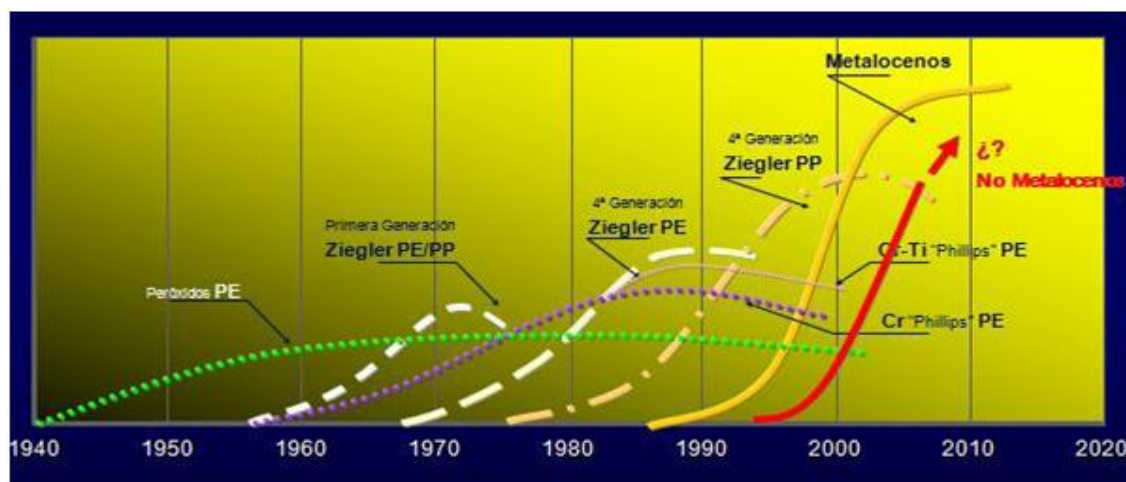


Figura 4. Ciclos de innovación en catalizadores polimerización de etileno.

#### Catalizadores Phillips

Existen dos grandes familias de catalizadores tipo Phillips: aquellos cuyo centro activo está formado por un óxido de cromo y los formados por un ligando cromoceno. En base a esta clasificación se explicará detenidamente en qué consiste cada uno.

A continuación, en la *tabla 1* se recogen las principales diferencias del polietileno sintetizado mediante los diferentes tipos de catalizadores de cromo [6].

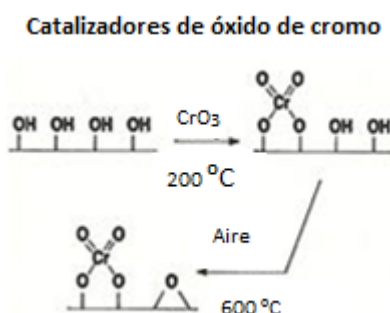
**Tabla 1.** Comportamiento catalítico de los diferentes catalizadores Phillips y propiedades de los polímeros sintetizados con ellos.

	Centro activo de óxido de cromo		Cromoceno
	Precursor inorgánico	Precursor orgánico	
$M_w/M_n$	5-12	10-20	3-5
Respuesta a la presencia de $H_2$	Baja	Alta	Alta
Interacción con el soporte	Fuerte	Muy fuerte	Débil

Los catalizadores de óxido de cromo fueron descubiertos por J.P. Hogan y R.L. Banks en 1951 en la empresa Phillips [5]. Se llevó a cabo la polimerización de etileno mediante el uso de óxido de cromo soportado sobre sílice. Hoy en día, este catalizador se incluye en licencias por todo el mundo y supone un tercio de todo el polietileno producido en el mundo [7]. El éxito del catalizador Phillips radica en su versatilidad, pues son capaces de sintetizar hasta 50 tipos diferentes de polietileno.

El precursor del óxido de cromo puede ser tanto un compuesto orgánico como inorgánico de cromo, influyendo levemente en la actividad del catalizador final y las propiedades del polietileno sintetizado (*tabla 1*). El catalizador se obtiene habitualmente vía impregnación acuosa o no acuosa del compuesto de cromo precursor sobre una superficie porosa y de elevada área superficial, para posteriormente secar y calcinar al aire (calcinaación oxidativa) a una temperatura entre 500 y 900 °C. Durante el proceso de calcinaación se eliminan las moléculas de agua existentes. El óxido de cromo reacciona con los grupos hidroxilo de la superficie. Este último paso convierte el cromo en la especie activa  $Cr^{VI}$ , cuya estructura molecular es un punto de intenso debate en la literatura especializada, y varias han sido propuestas, principalmente monocromatos, dicromatos y policromatos [7].

En la *Figura 5* [8] se representa el proceso de anclaje del óxido de cromo sobre la superficie del soporte.

**Figura 5.** Síntesis de catalizadores Phillips a partir de óxidos de cromo.

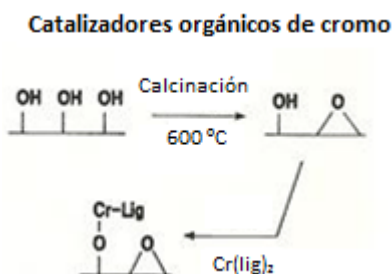
Cada especie de cromo interacciona en diferentes condiciones con el soporte, principalmente por la presencia aleatoria de grupos hidroxilo no reaccionados en el entorno de los puntos de

anclaje. Por ello, el papel del centro activo está muy influenciado por el soporte, que participa en el proceso de coordinación del cromo (ligando) con el monómero durante la polimerización. Ésta es una de las principales diferencias entre los catalizadores basados en cromo inorgánico y el resto de catalizadores de polimerización. Por otro lado, tan solo una pequeña parte de los centros de cromo pueden considerarse realmente activos [7], y dada la diferente naturaleza que poseen, estos catalizadores son considerados “multiple-site”, es decir, catalizan la síntesis de un polímero cuyas cadenas tienen pesos moleculares muy variados y, como consecuencia, la distribución de peso molecular es muy ancha.

La estructura de estos catalizadores es extremadamente sensible al método de preparación y tratamientos [7], así como a las impurezas polares de la alimentación durante el proceso de polimerización, por lo que el control de las condiciones de preparación es esencial. Sin embargo, esta sensibilidad hace que el catalizador de cromo sea fácilmente manipulable para controlar las propiedades del polímero.

La catálisis del catalizador de cromo no requiere de la participación de ningún iniciador y se lleva a cabo en tres fases diferenciadas. En la primera de ellas la especie activa,  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  es reducida a  $\text{Cr}^{\text{III}}$  o  $\text{Cr}^{\text{II}}$  por el monómero, seguida de una desorción de los productos oxidados y el desarrollo de una especie alquil o hidruro que actúa como ligando en el que el monómero se insertará para el crecimiento de la cadena [6].

La segunda familia de catalizadores Phillips se basa en un cromoceno, compuesto orgánico de cromo depositado sobre un soporte previamente calcinado para producir catalizadores muy activos. Durante la calcinación la superficie queda parcialmente deshidroxilada, liberando la mayoría de los grupos hidroxilos aislados [7]. Los compuestos de cromo reaccionan con hidroxilos superficiales que quedan para anclarse a la superficie, habitualmente perdiendo en el proceso varios ligandos [6]. La preparación de este tipo de catalizadores se representa en la *Figura 6*.



**Figura 6.** Síntesis de catalizadores orgánicos de cromo.

Los catalizadores organometálicos son notablemente diferentes a los basados en óxidos de cromo. La actividad es inmediata y bastante elevada y el polímero es particularmente diferente,

normalmente con una distribución de peso molecular más estrecha [6]. Parece bastante claro que el catalizador organometálico retiene algunos de sus ligandos orgánicos, que influyen mucho en el comportamiento de la polimerización. El más estudiado de todos ellos es el catalizador basado en cromoceno, también llamado de Union Carbide,  $\text{CrCp}_2$  (Figura 7), muy activo, con capacidad para generar gran cantidad de cadenas laterales [8], siendo menos activos en medio homogéneo por lo que han de ser soportados [6].

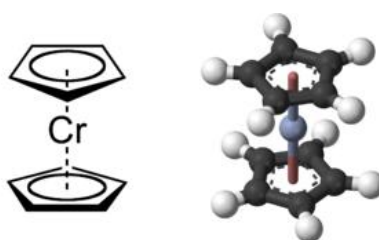


Figura 7. Estructura molecular del compuesto orgánico bis(ciclopentadienil)cromo,  $\text{CrCp}_2$ .

Aunque la sílice ( $\text{SiO}_2$ ) ha sido el soporte más ampliamente utilizado y estudiado, se han empleado también  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlPO}_4$  y  $\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ . En el caso de los catalizadores de cromo soportados sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , la actividad resultante es un orden de magnitud menor que la obtenida con  $\text{SiO}_2$  como soporte [7].

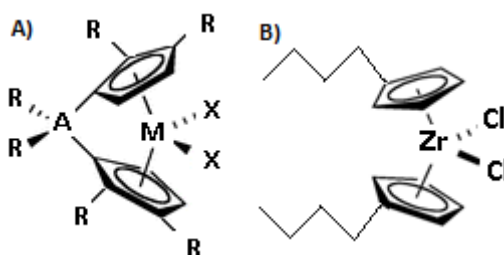
### Catalizadores Ziegler-Natta

Los catalizadores Ziegler-Natta se forman por un compuesto de un metal de transición (haluro, alcóxido, o derivados aquilo aril) de los grupos IV al VIII (como el  $\text{TiCl}_3$  que componía el catalizador original) con un alquilo de metal o haluro alquil metálico de los grupos I a III, destacando el empleo de aluminio ( $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ ). El primer compuesto es el catalizador y el segundo, el cocatalizador.

Ninguno de los dos elementos, empleados de forma aislada, es capaz de polimerizar  $\alpha$ -olefinas. Sin embargo cuando actúan conjuntamente los dos componentes del sistema Ziegler-Natta, tienen lugar una serie de reacciones que generan diferentes productos. Algunos de ellos, denominados centros activos de los sistemas Ziegler-Natta pueden catalizar la polimerización de varias  $\alpha$ -olefinas y dienos. Aunque estos sistemas se conocen desde hace más de 50 años, aún no se sabe con exactitud la estructura de los centros activos. Industrialmente se emplean mayoritariamente catalizadores heterogéneos, en los que tanto los compuestos de partida como los productos resultantes de su interacción con el cocatalizador son insolubles en el medio de reacción (reacciones en suspensión) [9].

### Catalizadores metalocénicos

Se conoce como metaloceno aquellas estructuras (*Figura 8*) basadas en bis (ciclopentadienilos) de un metal de transición, habitualmente del grupo 4 (M: Zr, Ti o Hf) y sustituido parcialmente por átomos de halógenos o grupos alquilo (X: Cl, CH<sub>3</sub>, etc.) [10]. Los ciclos pueden estar unidos entre sí o mediante un átomo puente (A: normalmente C o Si).



**Figura 8.** Estructura química general del metaloceno (A) y del (nBuCp)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (B).

Entre los distintos complejos metalocénicos el empleado en esta investigación es el bis (n-butilciclopentadienil) zirconio dicloruro (nBuCp)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>, cuya estructura se observa en la *Figura 8*.

El descubrimiento de los metalocenos como catalizadores ha permitido la síntesis de nuevas poliolefinas con propiedades diferentes a las obtenidas con los sistemas Ziegler-Natta. Suponen una mejora respecto a estos y a los catalizadores Phillips porque permite obtener polímeros con distribuciones de peso molecular más estrechas, mayor control sobre las propiedades, manteniendo una elevada actividad catalítica [2, 11, 12, 13, 14]. Por ello, se les cataloga como catalizadores “single-site”, por ser todos los centros activos de la misma naturaleza.

Para que los compuestos metalocénicos puedan ser competitivos en cuanto a la actividad necesitan de la participación de un cocatalizador [14]. Estos compuestos han ganado en importancia rápidamente desde el descubrimiento de Sinn y Kaminsky del metilaluminoxano (MAO), sustituto del alquilaluminio como cocatalizador [8], dado que rápidamente se erigió como un elemento más efectivo que el resto de aluminoxanos [15].

Las principales funciones de éste son: [15]

- Alquilación del metaloceno (metilación), por la que los grupos halógenos quedan sustituidos por metilos.
- Formación y estabilización de la especie activa, carbocatión.
- Eliminación de impurezas del medio, especialmente agua.
- Activación de especies inactivas del metaloceno.
- Prevención de la desactivación de los centros activos por procesos bimoleculares.

Tanto el proceso de metilación como la polimerización posterior, vienen representadas en las Figuras 9 y 10.

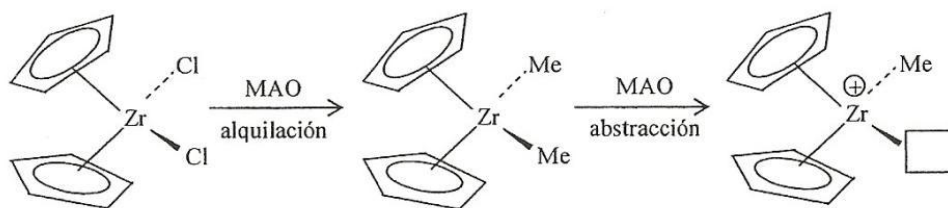


Figura 9. Metilación de metaloceno por acción del MAO.

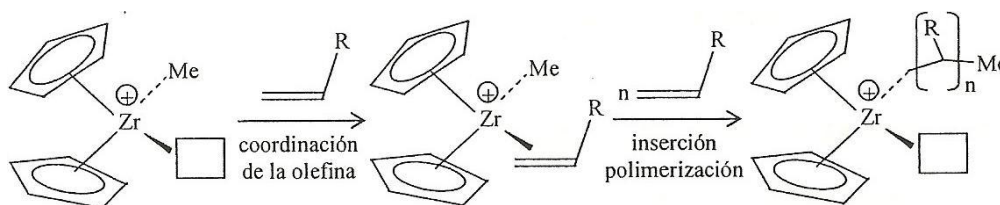


Figura 10. Mecanismo de polimerización con metaloceno.

Para que los sistemas catalíticos metalocénicos puedan ser utilizados a nivel industrial, deben sufrir un proceso de heterogenización. La funcionalidad del soporte radica en no perder las ventajas del complejo homogéneo (principalmente una elevada actividad catalítica) y controlar la morfología del polímero [2, 12, 11, 16, 17], que depende directamente de la forma y estructura del soporte, y que en gran medida se fragua en las etapas iniciales de fragmentación [12]. El anclaje del metaloceno al soporte tiene lugar en determinados puntos de la superficie de éste.

Existen varias estrategias para soportar catalizadores metalocenos homogéneos [11,18]:

- Impregnación directa del metaloceno en el soporte el cual puede haber sufrido un tratamiento térmico para controlar la naturaleza y población de grupos hidroxilos del soporte) para hacer reaccionar un grupo funcional del metaloceno con otro grupo funcional de la superficie del sólido.
- Reacción del cocatalizador (MAO) con los grupos hidroxilos de la superficie del soporte seguido de la impregnación con el compuesto metalocénico apropiado.
- Inmovilización en una sola etapa del cocatalizador (MAO) y el catalizador metaloceno. En este método, 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 varias ventajas, ya que se logra aumentar el número de centros activos debido a

la activación del metal en, logrando altas actividades catalíticas incluso para bajas relaciones Al/metal.

### Soportes de sistemas catalíticos. Materiales mesoestructurados

Tal y como se ha descrito en apartados anteriores, la sílice ha sido el soporte más empleado para la preparación de catalizadores de polimerización, debido a la elevada superficie específica y porosidad que le caracteriza, a la resistencia mecánica y al carácter inerte que presenta bajo condiciones de reacción y proceso.

En general, la sílice comercial utilizada como soporte presenta una superficie específica alrededor de  $300 \text{ m}^2/\text{g}$ , con volúmenes de poro por encima de  $1 \text{ cm}^3/\text{g}$  y tamaños medios de poro superiores a  $10 \text{ nm}$ . Otros soportes bastante comunes son alúmina, sílice-alúmina y dicloruro de magnesio. La característica común de todos estos soportes inorgánicos es una ancha distribución de tamaños de poro, así como una estructura amorfa. Por tanto, teniendo en cuenta que la forma, el tamaño y distribución de tamaño de poro, al igual que la conectividad de los poros son los factores más importantes en la reacción entre el componente activo y el soporte, los materiales mesoestructurados han ganado una gran importancia como soportes de sistemas catalíticos de polimerización de olefinas [19].

Dentro de ellos, los más empleados son los materiales MCM-41 y SBA-15. Este último se empleará como soporte catalítico en la presente investigación, concretamente Al-SBA-15. Se trata de un sólido con un sistema de canales de geometría hexagonal que tiene como principal ventaja su gran estabilidad hidrotérmica, sus grandes tamaños de poro ( $4,6\text{-}30 \text{ nm}$ ) y elevada superficie específica (por encima de  $1000 \text{ cm}^2/\text{g}$ ) [20]. La neutralidad eléctrica de los silicatos (SBA-15) limita mucho su acidez. La introducción de aluminio por síntesis directa o posteriormente a la síntesis, incrementa la acidez de Brönsted del soporte, al romper la neutralidad eléctrica (Al-SBA-15), llegando a niveles comparables a las zeolitas, y ampliando mucho el campo de aplicación de estos materiales [21].

En la *Figura 11* se expone la estructura del material mesoestructurado SBA-15.



**Figura 11.** Estructura del material mesoestructurado SBA-15.



### 2.3 POLIETILENO BIMODAL

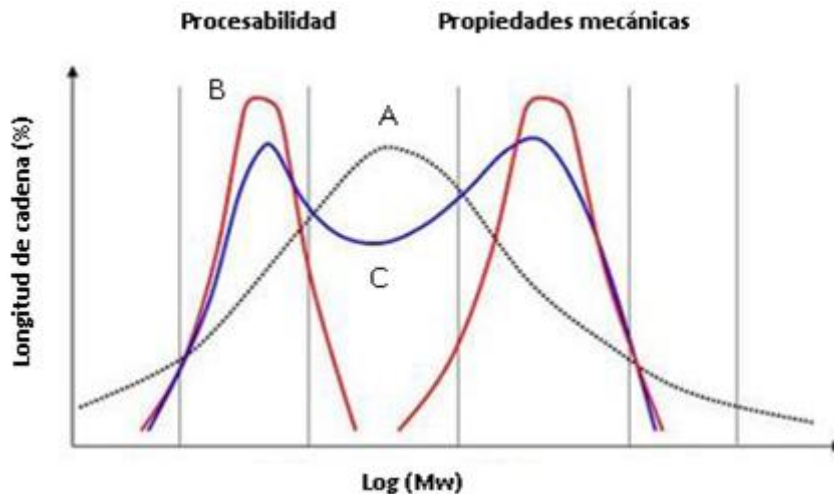
Para llegar a obtener las propiedades deseadas hay siempre que velar por el correcto equilibrio entre las condiciones de reacción y el catalizador empleado. Con ello se pueden generar productos prácticamente a medida, siempre que el proceso permita cierta flexibilidad.

La distribución de peso molecular (molecular weight distribution, MWD) tiene una notable importancia en el comportamiento del polímero ante el procesado, especialmente, cuando este posee una muy estrecha distribución de peso molecular al ser producido por catalizadores tipo “single-site”, como son los metallocenos [22]. Es la estructura del producto la que determina el comportamiento del polímero, así como las posibles aplicaciones en las que puede ser eficiente.

Está aceptado que las fracciones poliméricas de mayor peso molecular determinan las propiedades mecánicas del polímero, mientras que las de peso molecular menor son más influyentes en las características reológicas del producto [23]. Teniendo en cuenta lo anterior, se puede llegar a entender la importancia de los polímeros bimodales. Un polímero bimodal es aquel que tiene dos modas en la distribución de su peso molecular. Una en la zona de bajo peso molecular que corresponde a la fracción de homopolímero con esas características, y una segunda con elevado peso derivada, normalmente, de un copolímero entre el polietileno y otra  $\alpha$ -olefina (1-buteno y 1-hexeno, mayoritariamente). Tiene, por tanto, buenas propiedades mecánicas (resistencia al impacto o rigidez) y elevada procesabilidad. Son materiales altamente demandados para la generación de productos que requieren ambas propiedades, principalmente su aplicación en tuberías, y en ellos se centran los esfuerzos en cuanto a investigación en la evolución de la síntesis de poliolefinas.

Es necesario destacar que el peso molecular de un polímero bimodal puede ser muy variado, y que viene determinado por las condiciones de reacción y los catalizadores empleados, según la aplicación para la que sean requeridos. Para polietileno destinado a la obtención de tuberías se establece que la fracción de menor peso molecular debe situarse en valores cercanos a  $10^4$  g/mol, y  $10^5$  g/mol para la de mayor peso molecular [24].

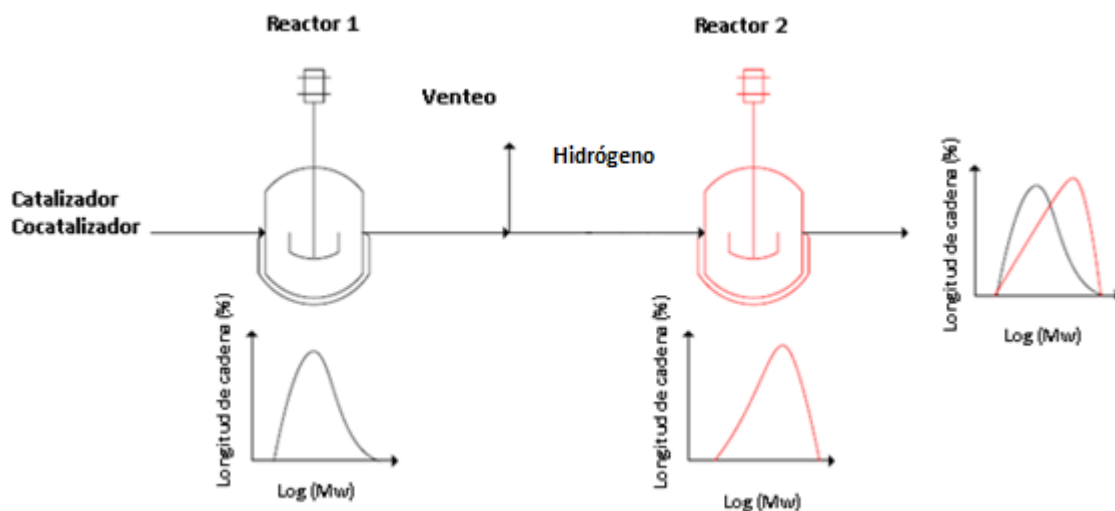
En la *Figura 12* puede apreciarse la diferencia entre un polímero con una sola curva de peso molecular (A), dos polímeros con diferentes pesos moleculares (B) y el resultado cuando ambos pesos moleculares se dan en un único polímero (C) dando lugar a una distribución bimodal.



**Figura 12.** Distribución de peso molecular en polietileno sintetizado con catalizadores "multiple-site" (A), dos catalizadores (B) y catalizadores híbridos (C).

Para la producción de polímeros bimodales existen fundamentalmente dos vías [22, 25], según se actúe sobre el proceso o el catalizador. Ambas alternativas se detallan a continuación.

A) Actuación sobre el proceso mediante el empleo de dos reactores de tanque agitado en cascada que operan en diferentes condiciones de reacción [22]. Es la más empleada a nivel industrial. En el primero de los reactores se genera polietileno de bajo peso molecular, normalmente empleando hidrógeno como agente de transferencia de cadena. Posteriormente, en una etapa intermedia se ventea el hidrógeno del medio, antes de pasar al segundo reactor en serie; en éste se sintetizan las cadenas de mayor peso molecular mediante la adición de comonomero, principalmente 1-buteno y 1-hexeno. El esquema de reacción puede verse representado en la *Figura 13*.



**Figura 13.** Esquema del proceso de síntesis de polietileno bimodal con reactores en cascada.

El resultado es la mezcla de dos polímeros de diferente peso molecular. Sin embargo, numerosos expertos coinciden en la necesidad de buscar vías alternativas al empleo de dos reactores debido a los elevados costes y problemas operativos [26]. Existe la necesidad de duplicar todos los equipos, instrumentación, control, servicios auxiliares, etc.

B) Actuación sobre el catalizador a través de un sistema catalítico binario. Esta vía consiste en sintetizar un catalizador híbrido o utilizar la mezcla física de dos catalizadores con diferentes centros activos. Así, el polietileno bimodal puede ser sintetizado en el mismo reactor en una sola etapa. Para la síntesis de cada peso molecular, se ha de seleccionar un catalizador específico, así como la participación de cocatalizadores e hidrógeno como agente de transferencia de cadena. Además, hay que elegir la cantidad de comonomero en las cadenas de mayor peso molecular.

En mezclas físicas de catalizadores, la actividad global del sistema es función de la que aporta cada catalizador y, por supuesto, de la proporción en la que se encuentran presentes. Por ello, previamente a la polimerización es necesario un estudio de las actividades de los catalizadores que van a ser mezclados.

Se han llevado a cabo numerosos estudios en el empleo de mezclas físicas para modificar la distribución del peso molecular a fin de obtener polietileno bimodal. Beigzadeh y col. emplearon dos catalizadores metalocénicos para manipular el número de ramificaciones y la distribución de peso molecular del polímero. Soares y col. han obtenido bimodalidad cuando se emplean mezclas de dos metalocenos como catalizadores, en presencia de TEA (triethylaluminio), y MAO como cocatalizador. Los metalocenos más utilizados son un zircoceno con un titanoceno o hafnoceno [22].

Posteriormente, han sido Pinto y col. quienes han extendido este estudio a catalizadores "multiple-site", como son Ziegler-Natta y Phillips [26]. La fracción de cadenas con cada peso molecular es función de la cantidad y actividad del centro que cataliza la generación de dichas cadenas.

Existe un tremendo potencial en la combinación de catalizadores Ziegler-Natta con metalocenos, de modo que se aprovechen las ventajas de ambos sistemas. Los dos catalizadores tienen una elevada actividad, por ello su combinación es muy válida, normalmente los centros del Ziegler-Natta catalizan la síntesis de las cadenas de menor peso molecular, y los metalocenos las de mayor peso, aprovechando así las ventajas de ambos sistemas [22, 23, 25, 27-30]. Se ha obtenido polietileno bimodal cuando el metaloceno empleado es la especie  $Cp_2ZrCl_2$ , con MAO como cocatalizador y TEA (triethylaluminio) como cocatalizador [25].

La mayor parte de las investigaciones para la obtención de polietileno bimodal se centran en la síntesis de catalizadores híbridos. La idea de poder disponer de un único sistema catalítico, pudiendo llevar a cabo la reacción en una etapa, es sumamente atractiva. Un catalizador híbrido es aquel que posee dos centros activos diferentes sobre el mismo soporte. Es importante remarcar la importancia en la selección de los centros activos, puesto que deben ser totalmente diferentes, de modo que den lugar a cadenas poliméricas características de ese centro activo. Uno de ellos, actúa sobre la polimerización para obtener cadenas de bajo peso molecular, definiendo la procesabilidad del polietileno. Al mismo tiempo, el segundo tipo de centro activo sobre el mismo soporte, es capaz de catalizar la generación de cadenas de polímero de alto peso molecular.

En catalizadores híbridos, existe una alteración de la actividad de los diferentes centros cuando se encuentran co-soportados, lo que hace difícil la predicción de los resultados [25]. La reproducibilidad de los sistemas híbridos es muy elevada si se compara con la de las mezclas físicas. En estas, pueden producirse notables cambios en las actividades de la mezcla, lo que afecta sin remedio a la distribución de peso molecular [27]. Otra ventaja importante de los híbridos es que cada partícula de polímero tiene carácter bimodal a nivel molecular por la propia estructura del sistema [31, 32]. No es así en mezclas física, dónde la mezcla de productos de varios pesos moleculares puede derivar en falta de homogeneidad en las propiedades del producto.

### 3. OBJETIVOS

---

El objetivo principal del presente trabajo fin de carrera es la obtención de polietileno bimodal mediante el empleo de catalizadores que combinen dos especies catalíticas diferentes, concretamente especies de cromo y metaloceno. Para ello, se soportan ambos tipos de centros activos sobre un mismo soporte evaluándose las propiedades del polímero formado en función de diferentes métodos de síntesis de los catalizadores y variando las condiciones de polimerización.

Para conseguir un mayor rendimiento de los sistemas híbridos todas las especies activas serán soportadas y estudiadas de forma individual. Asimismo, el comportamiento de los catalizadores híbridos será comparado con el obtenido empleando mezclas físicas de los catalizadores sintetizados de forma individual.

## 4. METODOLOGÍA

---

#### 4.1 REACTIVOS EMPLEADOS

En las siguientes tablas se exponen los reactivos empleados durante el desarrollo de la presente investigación, en la síntesis de soportes, sistemas catalíticos, y en las reacciones de polimerización en las que estos participan.

**Tabla 2.** Reactivos líquidos.

Nombre	Fórmula	Casa comercial	Pureza
Ácido clorhídrico	HCl	Scharlau	35 %
Ácido sulfúrico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Scharlau	95-97 %
Ácido fluorhídrico	HF	Scharlau	48 %
Tetraetilortosilicato (TEOS)	(CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -O) <sub>4</sub> Si	Aldrich	98 %
Tolueno	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>3</sub>	Scharlau	99,80 %
Heptano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> (CH <sub>3</sub> )	Scharlau	99,90 %
Acetona	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	Scharlau	99 %
Metilaluminoxano (MAO)	[(Al)O(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	Aldrich	10 % peso en tolueno
Triisobutilaluminio (TIBA)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> Al	Aldrich	1 M en tolueno

**Tabla 3.** Reactivos sólidos.

Nombre	Fórmula	Casa comercial	Pureza
Isopropóxido de aluminio (IPA)	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHO] <sub>3</sub> Al	Aldrich	98 %
Nitrato de cromo (III) nanohidratado	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	Aldrich	99 %
Poli(etilenglicol)-block-poli(propilenglicol)- Poli(etilenglicol) (pluronic-123)	PEO <sub>20</sub> -PPO <sub>70</sub> - PEO <sub>20</sub>	Aldrich	-
Bis(ciclopentadienil) cromo	(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cr	Aldrich	-
Bis(n-butilciclopentadienil) zirconio dicloruro	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	Aldrich	-

**Tabla 4.** Reactivos gaseosos.

Nombre	Fórmula	Casa comercial	Pureza
Etileno	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Air Liquid	99 %
Nitrógeno	N <sub>2</sub>	Praxair	99,98 %
Hidrógeno	H <sub>2</sub>	Praxair	99,90 %



## 4.2 SÍNTESIS DE SOPORTES Y CATALIZADORES SOPORTADOS

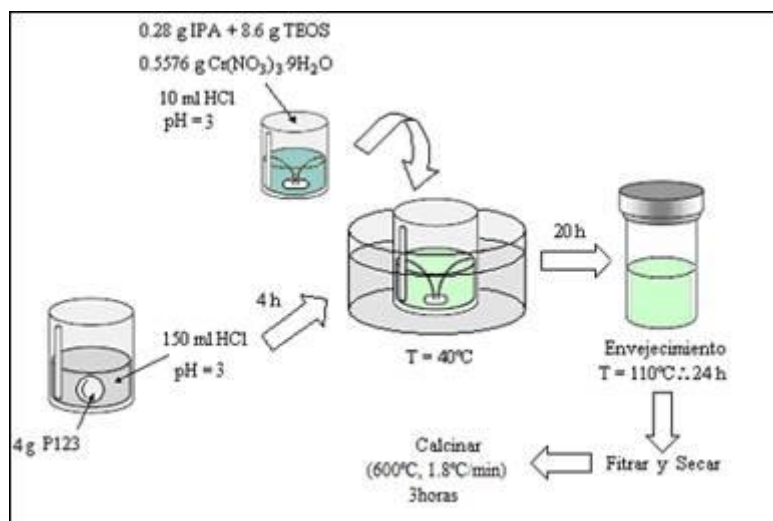
### 4.2.1 Síntesis del soporte Al-SBA15

Para la síntesis de este soporte se van a seguir las siguientes pautas. Lo primero será preparar 1L de HCl, con un pH de 1,5 (2,8 mL de HCl al 35 % en 1 L de agua mili-Q). Se pesan 8 gramos de surfactante (Pluronic 123) y se adicionan 300 mL de la disolución anterior. La mezcla se agita suavemente hasta que todo el surfactante quede perfectamente disuelto. Al mismo tiempo se mezclan 17,28 gramos de la fuente de silicio, TEOS (tetraetilortosilicato), los 0,565 gramos de IPA (isopropóxido de aluminio, fuente de aluminio) para que la razón molar Si/Al sea de 30, y 20 mL de la disolución de HCl. Se agita al menos durante 3 horas.

Una vez disuelto todo el Pluronic se lleva a un vaso cristizador a 40 °C, cuando el contenido alcanza esa temperatura se adiciona de golpe la mezcla TEOS+IPA también disuelta. Se aumenta la velocidad de agitación y se mantiene tapado 20 horas.

Pasado ese tiempo se traspara a un autoclave (frasco ISO) para envejecer a 100°C durante 24 horas. Posteriormente se filtra a vacío y el resultado se calcina a 550 °C durante 5 horas con una rampa de temperatura de 1,8 °C/min para eliminar el surfactante.

A continuación en la *Figura 14* se esquematiza el proceso de síntesis del soporte Al-SBA15.



**Figura 14.** Esquema de síntesis del soporte Al-SBA-15.

#### 4.2.2 Síntesis del catalizador Cr-Al-SBA15

Para la síntesis de los catalizadores de cromo se puede llevar a cabo la síntesis directa. Mediante este método se consiguen ventajas frente al anclaje del cromo al soporte, porque no se necesita ningún proceso posterior de tratamiento y se consigue una buena dispersión del metal a lo largo de la superficie. Sin embargo, se puede conducir a la oclusión de cromo en las paredes silíceas creando problemas de accesibilidad.

Para la síntesis directa del catalizador soportado, se siguen los siguientes pasos: Preparación de 250 ml de una disolución de HCl PH=3. Se añaden a 150 mL de ésta, 4 gramos de surfactante, Pluronic 123. Al mismo tiempo que se agita esta primera disolución, se prepara una segunda con 10 mL de HCl con 8,6 gramos de TEOS y 0,28 gramos de IPA, y, como fuente de cromo 0,55 gramos de Nitrato de Cromo hidratado. De este como la relación Si/Al= 30 y Si/Cr= 30. Se agita durante 4 horas.

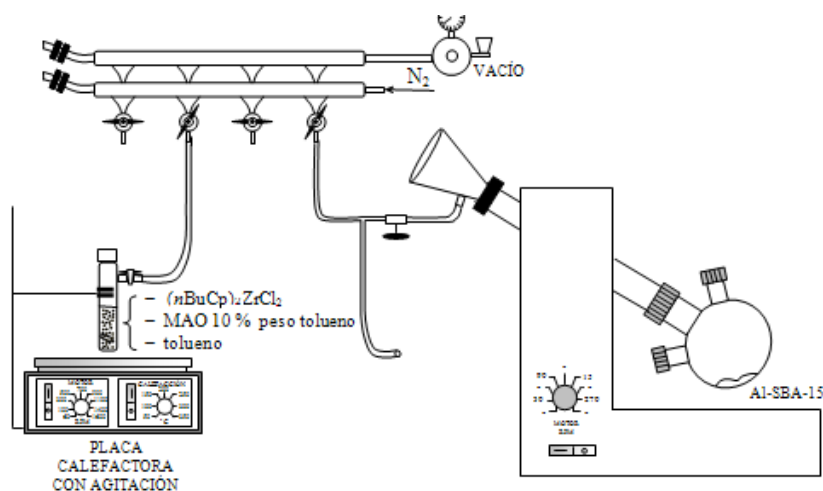
Cuando la disolución de Pluronic esté disuelto perfectamente, se añade sobre un baño a 40 °C. Se mide la temperatura del contenido con un termopar hasta que sea de 40 °C momento en el que añade la que contiene la fuente de silicio, aluminio y cromo, se agita durante 20 horas. El resultado se introduce en un autoclave a 110 °C durante 24 horas dónde se produce el envejecimiento hidrotérmico. El contenido se filtra a vacío para posteriormente calcinar en atmósfera oxidante a 550 °C durante 3 horas, usando una rampa de temperatura de 1,8 °C/min. Una vez calcinado el cromo está activado (VI) se obtiene el catalizador Cr-Al-SBA15 (1), de modo que no debe manipularse al aire libre, por lo que se lleva a la línea vacío-nitrógeno y se almacena en caja seca.

#### 4.2.3 Preparación de catalizadores

##### Catalizador metalocénico (met-Al-SBA15)

El metaloceno y el MAO (metilaluminoxano) necesarios se encuentran dentro de la caja seca, ya que todas las operaciones y manipulaciones con este sistema catalítico han de realizarse en condiciones de atmósfera inerte ya que el sistema es pirofórico, ardiendo en presencia de oxígeno y desactivándose, por tanto, se utiliza caja seca o bien la línea vacío-nitrógeno.

La instalación dónde se llevó a cabo la preparación del catalizador metalocénico se describe a continuación en la *Figura 15*.



**Figura 15.** Instalación experimental para la impregnación de metalocenos.

Dicha instalación consta de un matraz de fondo redondo de tres bocas. En el interior del matraz se introduce el soporte necesario para llevar a cabo la preparación del catalizador, 1,5 g de Al-SBA15 al que previamente se han aplicado ciclos de nitrógeno y vacío al menos durante media hora. El matraz se conecta al rotavapor.

Las cantidades de cada uno de los compuestos que forman el sistema catalítico se calculan del siguiente modo partiendo de 1,5 g de soporte, como ya se ha indicado. El volumen de poros es de 1,31 cm<sup>3</sup>/g.

El volumen de disolución impregnante debe ser el triple del volumen de poro. La relación molar necesaria entre el aluminio del MAO (14 % en peso) y el zirconio del metaloceno (0,25 % en peso) es de 190 [34]. Por lo que finalmente son necesarios: 0,0251 g de (nBuCp)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> y 7,3 mL de MAO al 10 % en peso de tolueno.

La disolución impregnante se sintetiza del siguiente modo: primero se pesa el metaloceno, introduciéndolo con un imán en un schlenck. El MAO se adiciona mediante una jeringa sobre el metaloceno, y se pone en agitación unos 30 minutos.

Posteriormente se adiciona la disolución sobre el Al-SBA15, que se encuentra en el matraz de fondo redondo conectado al rotavapor, lo más homogéneamente posible y se mantiene en agitación en corriente de nitrógeno hasta que el catalizador está seco. De este modo se obtiene el catalizador met-AISBA15 (3), que se guarda en caja seca hasta su posterior empleo en polimerización.

### Catalizador de cromo inorgánico impregnado (Cr-imp-Al-SBA15)

Este catalizador de cromo se prepara mediante impregnación de una disolución de cromo en el soporte Al-SBA15. Primero el soporte se desgasifica aplicando vacío durante media hora, a fin de eliminar las impurezas presentes. Por otro lado se sintetiza la disolución impregnante.

Según el análisis de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K realizado al Al-SBA15 el volumen de poros es 1,31 cm<sup>3</sup>/g. El soporte impregnado debe tener un 1 % en peso en cromo. Para ello se usa nitrato de cromo nonahidratado: Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O. Se impregnan 1,34 gramos de soporte, Al-SBA 15.

$$1,34 \text{ g AlSBA15} \cdot \frac{1 \text{ g Cr}}{100 \text{ g AlSBA15}} \cdot \frac{1 \text{ mol Cr}}{52 \text{ g Cr}} \cdot \frac{1 \text{ mol Cr(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Cr}} \cdot \frac{1}{0,97} \cdot \frac{400 \text{ g Cr(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Cr(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}$$

Se usan por tanto, 0,106 gramos de Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O.

Según la humedad incipiente el volumen de poro es igual al necesario de disolución impregnante.

$$1,31 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \cdot 1,34 \text{ g AlSBA15} = 1,752 \text{ cm}^3$$

La concentración de la disolución de Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O impregnante es:

$$[\text{Cr(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}] = \frac{0,106 \text{ g}}{0,001752} = 60,5 \text{ g/l}$$

Se utilizan 10 mL de disolución para impregnar el soporte, los cuales se añaden gota a gota. Una vez mojado todo el soporte de forma lo más homogéneo posible se deja agitando durante tres horas para posteriormente dejarlo secar al aire. El cromo impregnado se activa en una mufla oxidante, de modo que el cromo se oxida a Cr (VI), obteniendo de esta forma el catalizador Cr-imp-Al-SBA15 (2).

### Catalizadores de cromo orgánico (cromoceno-Al-SBA15)

El catalizador cromocénico se sintetiza por reacción entre CpCr<sub>2</sub> y Al-SBA15 como soporte. Dado que el cromoceno es activo catalíticamente, todo el trabajo que se hace con el mismo desde la síntesis del catalizador hasta la reacción se lleva a cabo en atmósfera inerte, análogamente a la preparación de met-Al-SBA15.

Se mantiene el mismo procedimiento que en la bibliografía pese a que en esta se emplea sílice como soporte. Se requiere que el sistema catalítico tenga un 1 % de cromo en peso, para ello se llevan a cabo los siguientes pasos: 5,1 g de soporte previamente calcinado necesitan de 209 mg de CrCp<sub>2</sub> [8, 34, 35]. Manteniendo la misma relación de pesos entre el soporte y la especie activa se prepara el catalizador con 1 g de Al-SBA15 y 41 mg de CrCp<sub>2</sub>.

Teniendo en cuenta que el volumen de disolución ha de ser el triple que el volumen de poro. Se utilizan 5 ml de disolvente tolueno. La disolución de cromoceno en tolueno se lleva a cabo en caja seca en un shlenck y se deja en agitación durante 16 horas. Una vez realizada la disolución se introduce el soporte en un matraz de fondo redondo de forma homogénea, y se añade la disolución de cromoceno para impregnar en atmósfera de nitrógeno hasta sequedad del soporte.

#### **Catalizadores híbridos cromo-metaloceno**

Durante la presente investigación se ha llevado a cabo la preparación de dos catalizadores híbridos: metaloceno-Al-SBA15 sobre Cr-Al-SBA15, obteniendo el sistema híbrido (1)+(3) y met-Al-SBA15 sobre Cr-imp-Al-SBA15, generando el sistema híbrido (2)+(3). La metodología empleada es similar a la descrita para la impregnación del soporte Al-SBA15 con la disolución MAO-metaloceno, empleando la misma instalación (*Figura 15*) y disolución impregnante.

#### **Mezclas físicas cromo-metaloceno**

La proporción de cada uno de los catalizadores con la que se prepara la mezcla física viene determinada por su actividad en la síntesis de polietileno de forma individual.

Se preparan 0,1 gramos de dos mezclas físicas, una a partir de Cr-Al-SBA15 y metaloceno (mezcla física (1)+(3)) y otra a partir de Cr-imp-Al-SBA15 y metaloceno (mezcla física (2)+(3)). En ambos casos se decide emplear un 75 % en peso de catalizador de cromo y un 25 % de metaloceno, aunque el catalizador Cr-imp-Al-SBA15 es más activo que Cr-Al-SBA15, por lo que el porcentaje en la mezcla física del primero de ellos debería ser ligeramente inferior, aunque al existir pequeñas interacciones entre los centros de cada catalizador, el más activo de ellos emplea mayor cantidad de monómero para polimerizar perjudicando a la independencia de los sistemas catalíticos. Por eso se incrementa la presencia del catalizador menos activo, en este caso el Phillips, hasta un 75 %, independientemente de que se trate del catalizador (1) o (2).

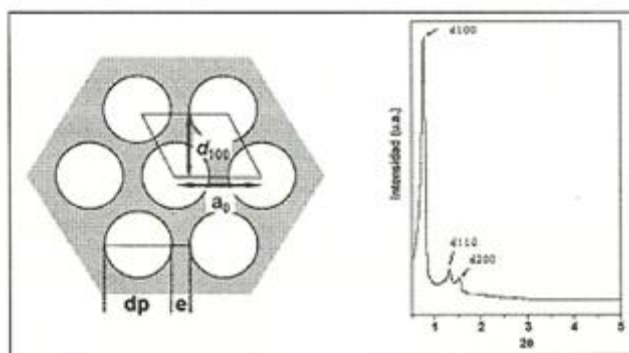
### **4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE SOPORTES Y CATALIZADORES**

En este apartado se detallan las técnicas empleadas en el análisis y caracterización de los soportes y catalizadores sintetizados, así como las condiciones en las que se han llevado a cabo.

Son necesarias para la comprobación de las propiedades físico-químicas de los mismos, que afectaran a las reacciones de polimerización.

#### 4.3.1 Difracción de rayos X (DRX)

Mediante esta técnica se estudia la interacción de la radiación electromagnética con la materia, según la teoría onda-corpúsculo. La radiación (rayos X) incide sobre la superficie del soporte, arrojando diferentes resultados en función del ángulo de incidencia. Se aplica habitualmente para determinar la presencia de fases cristalinas, en materiales cristalinos, y la disposición regular de los poros en caso de tener materiales amorfos o mesoestructurados. El resultado se representa en la *Figura 16*.



**Figura 16.** Difracción de rayos-X de una muestra de SBA-15 y su correspondiente estructura interna.

En el caso de los soportes analizados en la presente investigación, a saber: Al-SBA15 y Cr-Al-SBA15, se emplean ángulos de incidencia bajos (0-5 °). Esto hace que los difractogramas sean fácilmente identificables debido al ordenamiento bidimensional de sus canales, provocando reflexiones tipo  $hk0$ .

El equipo utilizado es PHILLIPS X'PERT MPD utilizando como radiación como radiación la línea  $K\alpha$  de cobre ( $\lambda = 1,540556$  nm), con una intensidad de 40 mA y un potencial de 450 KV, junto con un monocromador secundario de grafito para asegurar un única longitud de onda.

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

Esta técnica se basa en la fisisorción, generando interacciones débiles entre adsorbato y adsorbente al no haber afinidad química ni enlace. Cuantifica la cantidad de gas adsorbido (nitrógeno) en el sólido a diferentes presiones parciales y a temperatura constante, 77 K.

Es un ensayo no destructivo muy común para determinar las propiedades texturales y superficiales de un soporte, como porosidad, volumen de poro, distribución de tamaño de poros y

el área superficial. Estos resultados resultan imprescindibles para el estudio de los procesos difusionales internos y la deposición de las fases activas.

El equipo utilizado es MICROMERITICS modelo TRISTAR 3000 a 77K. Las muestras se desgasifican a 200 °C, para posteriormente empezar a añadir N<sub>2</sub> a presiones relativas próximas a la de saturación ( $P/P_0=0,95$ ).

Como método de cálculo se emplea Brunauer-Emmett-Teller (BET) para el cálculo del área superficial y el modelo Barret-Joyner-Halenda (BJH) para la distribución del tamaño de poro, suponiendo una geometría cilíndrica de los poros y la rama de adsorción.

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

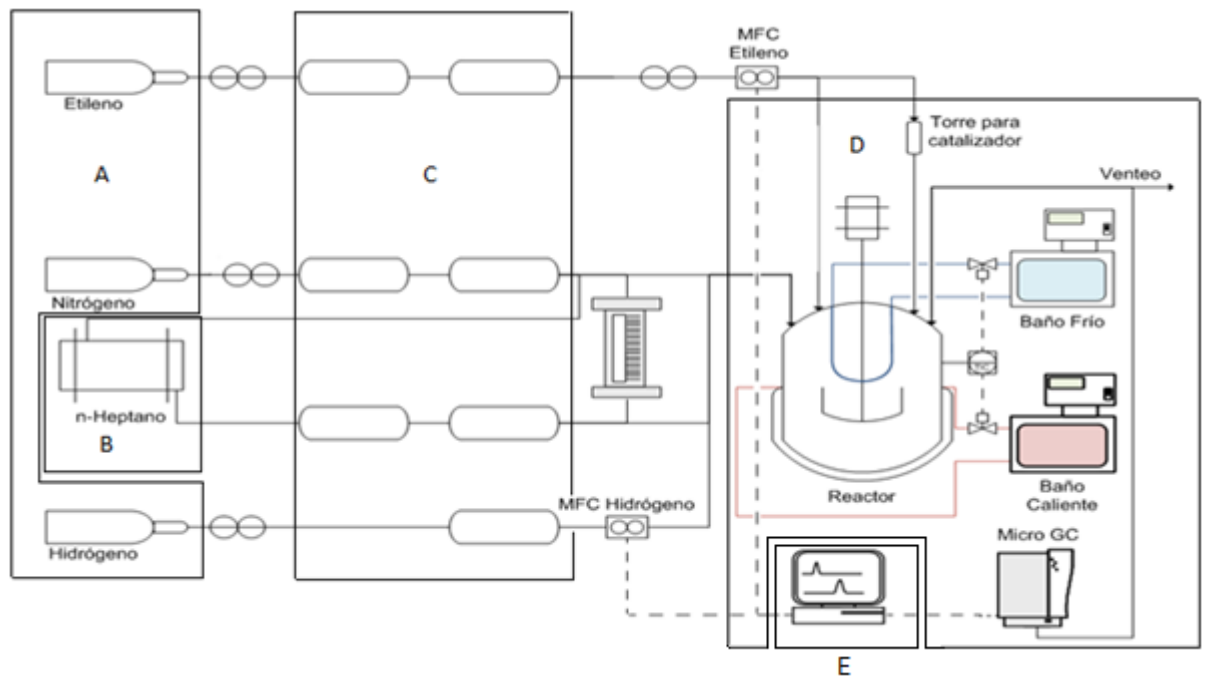
Mediante esta técnica es posible la caracterización cuantitativa de especies metálicas de los materiales sintetizados mediante un espectrofotómetro ICP-AES modelo Varian vista AX CCD Simultaneus. La técnica se basa en la excitación de los átomos metálicos mediante la radiación emitida por un plasma de argón a 10.000 K. A continuación, los átomos regresan a su estado fundamental emitiendo radiación que será característica en función de la naturaleza del átomo. El resultado es la intensidad de la radiación emitida a una determinada longitud de onda, y mediante ello la concentración de un determinado elemento.

Para poder llevar a cabo el estudio es necesaria la preparación adecuada de la muestra a analizar. Dicha preparación conlleva el uso de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y HF para la digestión de la muestra, que se combinan de forma adecuada dependiendo de la naturaleza orgánica o no de la muestra. En el caso de muestras de origen orgánico es necesario eliminar la materia orgánica mediante H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y una calcinación a 700 °C y después se lleva cabo la digestión de las cenizas resultantes. Antes de llevar a cabo el análisis final ha de ser eliminado todo resto de HF, ya que este afecta al plasma.

#### **4.4 REACCIONES DE POLIMERIZACIÓN DE ETILENO**

En este apartado se describirá la metodología seguida para llevar a cabo la polimerización de etileno bajo las condiciones determinadas para cada caso. Cada una de las condiciones seleccionadas afecta enormemente al proceso de reacción ya que la polimerización es muy susceptible a los cambios. El problema es que pequeñas variaciones, por cualquier tipo de error en catalizadores, soporte o acondicionamiento del reactor, se traducen en resultados negativos.

Se ha empleado un reactor tipo autoclave que se integra en toda una instalación como se describe en la *Figura 17*.



**Figura 17.** Esquema de la instalación de polimerización.

Se distinguen 5 zonas diferentes:

- Zona de almacenamiento de gases.
- Zona de almacenamiento de disolvente
- Zona de purificación.
- Zona de reacción.
- Zona de control y registro.

Hay que aclarar que no en todas las reacciones se ha empleado hidrógeno, solamente aquellas dónde se ha llevado el estudio de esta variable.

A continuación se detalla la metodología empleada para el acondicionamiento del reactor y la posterior reacción.



- 1) Acondicionamiento del reactor: Esta es una etapa que resulta imprescindible llevar a cabo de forma meticulosa ya que es crítica en la reproducibilidad de las reacciones. El fin es la eliminación de cualquier traza de aire, humedad u otro elemento dentro del reactor que pudiera afectar negativamente al resultado, ya que los catalizadores deben trabajar en medio totalmente inerte. Para ello se purga nitrógeno en el interior del reactor tres veces, una vez se hayan alcanzado las condiciones de reacción (presión y temperatura), tanto por la línea de venteo como por la de acceso de los gases de reacción. Posteriormente se lleva a cabo el mismo procedimiento con etileno en lugar de nitrógeno.
  
- 2) Saturación del medio de reacción: Una vez añadido 1 L de disolvente, n-heptano, se inyecta la cantidad de TIBA estimada para cada reacción mediante una corriente de etileno de salida del reactor para asegurarse de que no entre ninguna impureza. El disolvente se satura de etileno ya que al añadir el catalizador, éste debe encontrarse con monómero en el disolvente para que en ese preciso instante la reacción comience a darse.

En caso de emplear hidrógeno en la reacción, una vez saturado el medio con etileno, se añade hidrógeno para llevar a cabo el aumento de presión en el reactor equivalente a la cantidad de estimada de este agente de transferencia.

- 3) Reacción de polimerización: El catalizador se introduce en la torre de carga dentro de la caja seca y se mantiene en atmosfera inerte en su interior. Posteriormente se coloca en la línea de carga de monómero al reactor. Después de llevar a cabo el acondicionamiento del reactor, la temperatura será menor que la de trabajo. Cuando ese valor se recupere, se introduce el catalizador por la diferencia de presión entre la empleada en la saturación y la presión de trabajo (presión en los extremos interior y exterior de la torre de carga, respectivamente), en este caso 5 bar. Cuando todo el catalizador se encuentre dentro del reactor, se fuerza al monómero a pasar por el caudalímetro ("mass flow controller") cerrando el "by-pass". De este modo puede medirse el consumo de etileno durante la reacción. El tiempo de reacción establecido para la presente investigación es de 30 minutos.
  
- 4) Parada del reactor y vaciado: Una vez transcurridos los 30 minutos de reacción se procede a la parada del reactor mediante el cierre la válvula de entrada de etileno, el alivio de toda la presión de etileno en el reactor mediante el venteo y la parada de la agitación. Posteriormente se para el sistema de calefacción. Es importante comprobar que la torre de catalizador está vacía, lo que significa que todo el catalizador ha sido añadido a la reacción. El polietileno producto se filtra y seca durante 24 horas a 70 °C (muy por debajo de su temperatura de fusión) para poder determinar el peso de la muestra sin disolvente, y calcular así la actividad catalítica.

La cantidad de catalizador empleada en todas las reacciones es de 100 mg, ya se trate de catalizadores individuales, mezclas físicas (suma de los dos catalizadores diferentes) o catalizadores híbridos.

## **4.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE POLIETILENO**

### **4.5.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)**

La calorimetría diferencial de barrido (Differential Scanning Calorimetry, DSC) registra continuamente la diferencia de temperaturas entre la muestra y una referencia cuando el conjunto está sometido a un programa térmico establecido. 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 utilizado es un DSC 822e METTLER TOLEDO que opera según la norma ASTM D3417:

Velocidad de barrido: 10 °C/min

Barrido 1: 23 °C → 160 °C

Barrido 2: 160 °C → 23 °C

Barrido 3: 23 °C → 160 °C

Purga de N<sub>2</sub> (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 en una correlación concentración-peso molecular, que permite determinar la distribución de pesos moleculares.

Debido a las condiciones de reacción de la 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 el polímero mediante un único peso molecular y es preciso definir los valores promedios de esa distribución. De este modo se definen:

Peso molecular promedio en número:

Peso molecular promedio en peso:

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

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

N= número de moléculas

M= peso molecular de esas unidades

Las medidas se han llevado a cabo en dos equipos diferentes: 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, y un cromatógrafo Polymer Laboratories GPC 220 a 160 °C con un flujo de 1 mL/min de 1,2,4 triclorobenceno con 125 ppm de butilhidroxitolueno como antioxidante.

#### 4.5.3 Índice de fluidez (IF)

Se trata de un ensayo reológico que mide a través de reómetros capilares la cantidad de polímero fundido que fluye durante 10 minutos a través de una boquilla de geometría definida (g/10 min) debido a la acción de una fuerza aplicada y de la propia gravedad. Es una propiedad crítica del polímero tanto para las extrusiones como para las inyecciones y está relacionada inversamente con el peso molecular.

El equipo utilizado en esta técnica es un Melt Flow Tester 2000. Se realizaron las pruebas MI (melt index) y HLMI (high load melt index), con pesos de 2,16 y 21,6 Kg respectivamente, de acuerdo con la norma UNE-EN ISO 1133.

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

## 5.1 CARACTERIZACIÓN DE SOPORTES Y CATALIZADORES SOPORTADOS

Los soportes y catalizadores sintetizados y que se emplean en la presente investigación son Al-SBA-15 y Cr-Al-SBA-15. Sobre ellos se han llevado a cabo análisis de adsorción-desorción de nitrógeno y difracción de rayos X (DRX).

A partir de estos materiales se han preparado los diferentes catalizadores para la polimerización de etileno. De ellos se ha estudiado el contenido en especies activas, por espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado por inducción (ICP-AES).

### 5.1.1 Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K

Las propiedades texturales de los soportes sintetizados determinadas a partir de las isotermas de adsorción –desorción de N<sub>2</sub> a 77 K se recogen en la *tabla 5*.

**Tabla 5.** Propiedades texturales de los materiales sintetizados.

Soporte	A <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>poro</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>poro</sub> (Å)*
Al-SBA15	762	1,31	107
Cr-Al-SBA15	398	0,65	80

\*determinado a partir del máximo de la distribución de tamaño de poro BJH

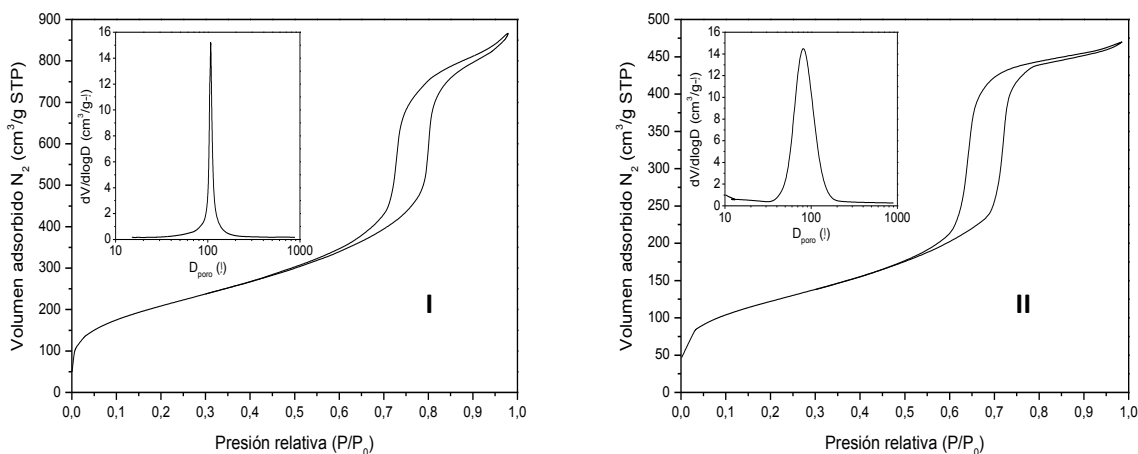
Ambos materiales tienen un diámetro de poro propio de un material mesoestructurado, que se sitúa en valores comprendidos entre 20 y 500 Å de acuerdo a la clasificación que establece la I.U.P.A.C.

La presencia de especies metálicas provoca una alteración en las propiedades texturales del soporte. Esto puede deberse a diferentes óxidos metálicos formados durante la calcinación del soporte y que habitualmente se encuentran en el interior de los poros [6].

En este caso se observa una importante disminución de las propiedades texturales debido a la presencia de cromo en el soporte. Esto podría deberse a que el pH al que se realiza la síntesis de Cr-Al-SBA15 es superior al empleado en la síntesis de Al-SBA15 (ya que es necesario para alcanzar una elevada incorporación del cromo a la estructura del soporte) además hay que tener en cuenta la presencia de los iones Cr<sup>3+</sup> y NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (procedentes del precursor Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O) en el medio de reacción lo que puede afectar a la estructura del material dando lugar un sólido con menos porosidad [36].

Según se ha determinado en estudios previos, la adición de cromo provoca una menor alteración de las propiedades texturales del soporte cuando se realiza vía impregnación [44].

A continuación, en la *Figura 18*, se representan las isotermas para los soportes estudiados y anteriormente citados. Al mismo tiempo se expone la distribución de tamaño de poro.

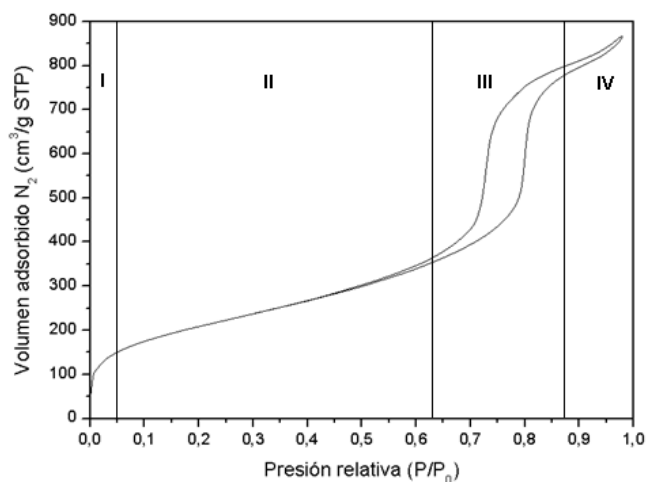


**Figura 18.** Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K y distribuciones de tamaño de poro para los materiales: Al-SBA-15 (I) y Cr-Al-SBA15 (II).

Como puede observarse la distribución de tamaño de poro es notablemente más estrecha en el soporte Al-SBA15 que en el material Cr-Al-SBA15. La diferencia radica en la adición de cromo durante la síntesis de Cr-Al-SBA15. La presencia de especies de diferente naturaleza (como son cromo y aluminio) en el soporte de forma aleatoria provoca la alteración del tamaño del diámetro de algunos poros, ensanchando la curva que representa su distribución en el material.

Mediante la forma de la isoterma puede conocerse el tipo de material al compararla con la clasificación oficial de la I.U.P.A.C. A partir de ella puede extraerse que el modelo que mejor representa las isotermas de los dos materiales en investigación es la tipo 4. Ésta representa el proceso de adsorción y desorción en materiales mesoporosos. En la isoterma se puede identificar claramente la aparición de un proceso de histéresis, que se genera cuando la adsorción y la desorción se producen por mecanismos diferentes.

Pueden distinguirse cuatro zonas diferentes en cada una de las isotermas, y se van a estudiar a continuación (*Figura 19*) mediante la obtenida para el soporte Al-SBA-15 en la presente investigación.



**Figura 19.** Isotherma del material mesoestructurado Al-SBA15 y sus partes diferenciadas.

- I. Esta es la región en la que se produce la adsorción de las moléculas de nitrógeno en la monocapa de forma homogénea.
- II. En esta segunda etapa se produce la adsorción de posteriores moléculas de gas, al aumentar la presión parcial del mismo, sobre la monocapa formada en la primera etapa.
- III. La tercera región representa el proceso de mayor adsorción de volumen de nitrógeno a presiones intermedias. En él se observa el fenómeno de histéresis explicado anteriormente.
- IV. En la última etapa se produce el llenado de la superficie externa del soporte. La cantidad de nitrógeno adsorbido es insignificante en comparación con las anteriores etapas y requiere presiones elevadas.

### 5.1.2 Difracción de rayos X (DRX)

Una vez que han sido analizadas las propiedades texturales de los soportes sintetizados, se procede al estudio del ordenamiento estructural de los mismos. En caso de que el ordenamiento sea elevado, además de tratarse de materiales mesoporosos serán mesoestructurados.

Los difractogramas o análisis de difracción de rayos X de los materiales Al-SBA-15, Cr-Al-SBA-15 y el catalizador Cr-imp-Al-SBA15 se presentan a continuación en la *Figura 20*.

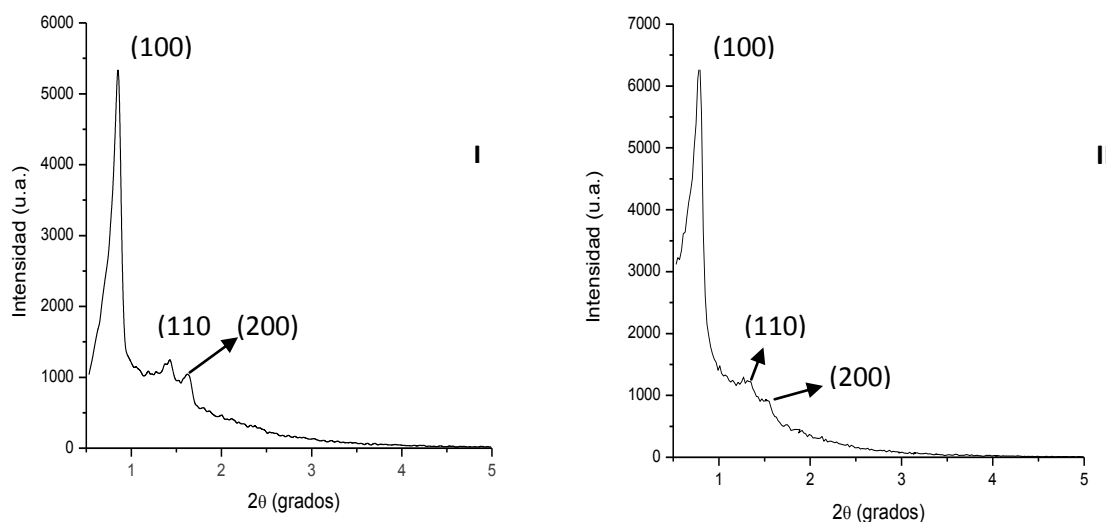


Figura 20. Difracción de rayos X de Al-SBA15 (I), Cr-Al-SBA15 (II).

En todos los casos se observan tres picos, uno principal y dos secundarios (*figura 20*). Estos picos de intensidad aparecen para aproximadamente los mismos valores de  $2\theta$  en los dos soportes ( $0,8$ ,  $1,4$  y  $1,7^\circ$ ) que corresponden a los planos (100), (110) y (200) respectivamente, por lo que la incorporación de cromo al material no ha afectado a su estructura. Los resultados son indicativos de geometría hexagonal y organización típica de un material mesoestructurado.

### 5.1.3 Espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado por inducción (ICP-AES)

Esta es una técnica empleada para conocer la cantidad de especies metálicas presentes en las muestras analizadas. En este caso se calculan los porcentajes en peso de aluminio y cromo presentes en cada soporte y catalizador sintetizado. Tal como se ha comentado en el apartado de metodología, se han preparado tres catalizadores tipo Phillips a partir del soporte Al-SBA15 tanto por síntesis directa, Cr-Al-SBA15 como por un proceso de impregnación, Cr-imp-Al-SBA15 y cromoceno-Al-SBA15. Además, por impregnación de un compuesto metalocénico sobre diferentes materiales se han preparado varios sistemas catalíticos: met-Al-SBA15 (sobre Al-SBA15), híbrido (1)+(3) (sobre Cr-Al-SBA15) e híbrido (2)+(3) (sobre Cr-imp-Al-SBA15). Los resultados de caracterización mediante ICP de todos los catalizadores aparecen en la *tabla 6*.



**Tabla 6.** Porcentaje en peso de especies metálicas determinado por análisis ICP-AES de los sistemas catalíticos preparados.

Catalizador	% peso Al <sub>soporte</sub>	% peso Cr	% peso Zr	Al <sub>MAO</sub> /Zr
Cr-Al-SBA15 (1)	1,69	1,49	--	--
Cr-imp-Al-SBA15 (2)	1,37	0,96	-	-
Met-Al-SBA15 (3)	1,50	--	0,24	194
Cromoceno-Al-SBA15	1,43	1,80	--	--
Híbrido (1)+(3)	1,65	1,45	0,23	191
Híbrido (2)+(3)	1,34	0,94	0,24	192

El porcentaje en peso de aluminio correspondiente al soporte se encuentra en torno a 1,5, lo que corresponde a una relación molar Si/Al de 30. Los porcentajes en peso de cromo están entre el 1 y el 2 %, que de acuerdo a bibliografía es un contenido adecuado para obtener catalizadores Phillips activos en la polimerización de etileno [6]. La relación molar calculada a partir del aluminio procedente del MAO y del porcentaje en peso de zirconio está en torno a 190, ya que es la óptima de acuerdo al método de preparación de catalizadores empleado [33].

## 5.2 POLIMERIZACIÓN CON CATALIZADORES INDIVIDUALES

Previamente al estudio de los catalizadores híbridos y de las mezclas físicas, que es el objetivo de la presente investigación, se realizaron una serie de reacciones con los catalizadores individuales de forma que a partir de sus resultados, tanto de actividad catalítica como de propiedades del polietileno obtenido, pueda optimizarse la preparación y el empleo de los catalizadores híbridos y mezclas físicas, de tal manera que conduzcan a un polietileno con una distribución de peso molecular bimodal.

En este punto se llevan a cabo los siguientes estudios:

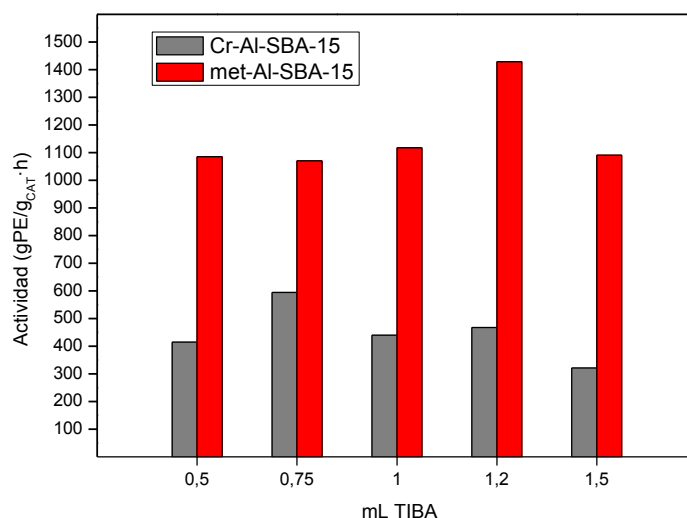
- Efecto de la concentración triisobutil aluminio (TIBA) en el reactor.
- Efecto de la presión parcial de hidrógeno en la reacción.

Ambos estudios se realizaron con los catalizadores de Cr-Al-SBA15 y met-Al-SBA15, ya que se considera que el Cr-imp-SBA15 no responderá de manera muy diferente al Cr-Al-SBA15 [44]. Del cromoceno no se dispone de datos bibliográficos de actividad empleando Al-SBA15 como soporte ni en las condiciones en las que se lleva a cabo la investigación, es decir se encuentra en fase de estudio muy preliminar.

### 5.2.1 Efecto de la concentración de TIBA

#### Actividad catalítica

En la *Figura 21* se ha representado la actividad catalítica en polimerización de etileno en función de la cantidad de TIBA añadida al sistema de reacción. Para cantidades de cocatalizador inferiores a 0,5 mL no se ha observado actividad con los catalizadores.



**Figura 21.** Influencia del TIBA en la actividad catalítica en polimerización de etileno a 70 °C y 5 bar.

Como puede comprobarse el efecto del TIBA es notable en la actividad de los catalizadores. El TIBA actúa fundamentalmente eliminando las impurezas (trazas de agua y trazas de aire) del medio de reacción. Estas impurezas desactivan parcial o totalmente los catalizadores, especialmente el metaloceno, el cual se ha mostrado especialmente sensible al ataque de especies nucleófilas, como agua y bases de Lewis [37]. En el caso del catalizador de cromo la presencia de humedad provoca la descomposición de las especies de Cr<sup>VI</sup> a Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [6].

El metaloceno es un ácido de Lewis y tiene por tanto posiciones vacantes, que podrían ser ocupadas por las moléculas de TIBA ante un exceso del mismo en el medio de reacción. Estas posiciones están destinadas a la coordinación con el monómero por lo que la actividad catalítica decaería. El motivo por el que se emplea mayoritariamente TIBA en lugar de otros trialquilaluminios como trimetilaluminio o trietilaluminio, es que el TIBA posee grupos más voluminosos que dificultan la citada interacción.

Los centros activos del catalizador Phillips, especies Cr<sup>VI</sup> mayoritariamente, ante un exceso de alquil aluminios, TIBA en este caso, son reducidos a óxidos de Cr<sup>II</sup>, perdiendo su capacidad catalítica [6, 38].

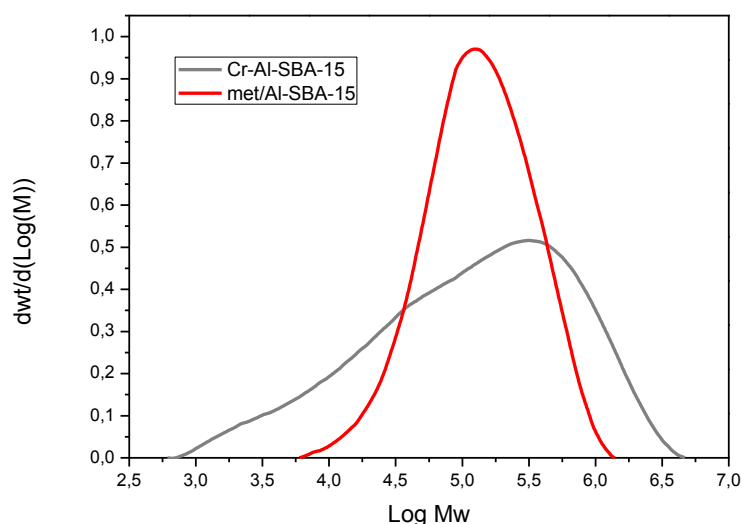
Es por todo ello que existe una cantidad óptima de TIBA, aquella necesaria para eliminar todas las impurezas del medio, con la que la actividad catalítica es máxima y que depende fundamentalmente del sistema de reacción. Para reacciones posteriores siempre se ha empleado la misma cantidad de TIBA: 0,75 mL, ya que es el punto de máxima actividad para el Cr-Al-SBA15 y en el que el met-Al-SBA15 tiene un peor comportamiento catalítico, de forma que en catalizadores híbridos y mezclas físicas se mejore la actividad del Phillips en detrimento del metaloceno.

Se persiguen unas condiciones que favorezcan al catalizador de cromo ya que, como puede observarse en la *Figura 21*, el sistema catalítico metalocénico posee una actividad sensiblemente superior, por lo que en una mezcla física (si fuera 50 % en peso de cada catalizador) o en un catalizador híbrido la contribución del cromo podría quedar eclipsada por el metaloceno y por tanto no se alcanzaría una distribución de peso molecular bimodal del producto.

### Caracterización de los polímeros obtenidos

Cabe señalar que el TIBA no solamente influye en la actividad del catalizador sino que en algunos casos puede afectar a las propiedades del polímero obtenido, por lo que serán estudiadas a continuación.

En la *Figura 22* se representa únicamente la distribución de peso molecular con 0,75 mL de TIBA que será elegida como cantidad óptima de cocatalizador. Esto es porque la distribución de peso molecular apenas sufre modificaciones al variar la cantidad de TIBA en el medio de reacción como se puede comprobar en la *tabla 7*. En esta tabla también se muestran los resultados de los análisis DSC, IF y GPC realizados a todos los polietilenos sintetizados.



**Figura 22.** Distribución peso molecular para 0,75 mL TIBA

Tabla 7. Resultados DSC, IF y GPC de polietileno en función de la cantidad de TIBA empleada.

Catalizador	TIBA (mL)	DSC		IF (g/ 10 min)	GPC	
		T <sub>f</sub> (°C)	α (%)	MI	M <sub>w</sub> (g/mol)	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
Cr-Al-SBA15	0,5	136	67,6	-	344101	14,45
	0,75	137	67,1	0,032	351418	15,42
	1	137	66,3	-	379687	15,17
	1,2	137	64,9	-	387936	16,64
	1,5	137	64,0	-	395141	16,92
met-Al-SBA15	0,5	134	64,6	-	199890	2,32
	0,75	134	65,6	0,295	193499	2,25
	1	134	65,2	-	177495	2,28
	1,2	134	65,2	-	186966	2,27
	1,5	133	64,6	-	197075	2,32

Al tratarse cada polímero de una mezcla compleja de cadenas de diferente longitud, no se puede hablar de peso molecular sino de peso molecular promedio, en este caso ponderado al peso ( $M_w$ ). Este valor es mayor al emplear Cr-Al-SBA15 que cuando el catalizador es met-Al-SBA15 en las condiciones de reacción estudiadas, lo que resulta fundamental para llevar a cabo la síntesis de polietileno bimodal con mezclas físicas y catalizadores híbridos.

El grado de polidispersidad es una medida de la homogeneidad en el peso molecular de las cadenas poliméricas y viene representado por el ancho de la curva. La anchura de la distribución de peso molecular se obtiene mediante análisis GPC como el cociente entre  $M_w$  y  $M_n$  (peso molecular ponderado en número). El catalizador Cr-Al-SBA15 da lugar a polímeros con polidispersidad elevada por tratarse de catalizadores “multiple-site” con valores por encima de 14 en todos los casos. Por el contrario, el metaloceno cataliza la polimerización hacia cadenas con pesos moleculares similares por lo que la campana es más estrecha [2, 11, 12-14], con valores en el entorno de 2,3.

Atendiendo a la Figura 22 puede observarse cómo las curvas de distribución de peso molecular obtenidas con los dos sistemas catalíticos estudiados se solapan, aunque los pesos moleculares sean diferentes ( $M_w$ ). Debido a la elevada polidispersidad del polímero producido vía catalizador Phillips el máximo de su curva se sitúa en valores menores (más cercanos al que se produce por metaloceno) del que representa su peso molecular. Para llevar a cabo la síntesis de polietileno bimodal se deduce que es necesario llevar a cabo una modificación de las condiciones como el empleo de un agente de transferencia de cadena como es el hidrógeno.

Al igual que el grado de polidispersidad, ninguna de las propiedades reológicas y estructurales expuestas en la *tabla 7* resulta diferente entre los polímeros sintetizados mediante el mismo catalizador por alteración de la cantidad de TIBA en el medio de reacción. Por ello, se concluye que el TIBA no afecta a las propiedades que el catalizador produce en el polímero.

Lo más interesante es la comparación entre los productos que origina cada catalizador. La temperatura de fusión es representativa de la energía necesaria para romper las fuerzas que mantienen unidos los cristales del polímero de forma que éste pasa a de estado sólido a líquido. Para cualquier molécula, cuanto mayor es su tamaño, mayor es el número de fuerzas intermoleculares que la mantienen unida. Por ello la temperatura de fusión aumenta con el peso molecular. En el caso del polietileno sintetizado vía catalizador Phillips, la temperatura de fusión es superior a la que se obtiene por el metaloceno.

También está muy relacionado con el peso molecular el índice de fluidez (IF). Se trata de un parámetro empírico que cuantifica la facilidad con la que el polímero fluye por un capilar. El peso molecular determina la viscosidad de la muestra. Un mayor peso molecular se debe a una mayor longitud de las cadenas de polímero. Este mayor tamaño de las cadenas dificulta el procesado de la muestra por ser más viscosa. El polietileno producido mediante el metaloceno tiene un menor peso molecular por lo que su índice de fluidez es mayor. Es llamativa la diferencia en cuanto al índice de fluidez de los productos definidos por cada catalizador. En el caso del Cr-Al-SBA-15 ese valor es muy cercano a cero, punto de no fluidez, por lo que el polímero es muy difícil de procesar.

La cristalinidad ( $\alpha$ ) indica el porcentaje de las cadenas que pertenecen a la fase cristalina. El resto se sitúa en la parte amorfa del polímero. Un menor peso molecular suele favorecer la compactación entre las cadenas, aumentando la cristalinidad. Los productos que da el Cr-Al-SBA15 tienen una cristalinidad ligeramente superior, exceptuando aquellos en los que la cantidad de TIBA supera los 1,2 mL, aunque esa diferencia en ningún caso se traduce en unas propiedades del polímero diferentes.

### 5.2.2 Efecto de la presión parcial de H<sub>2</sub>

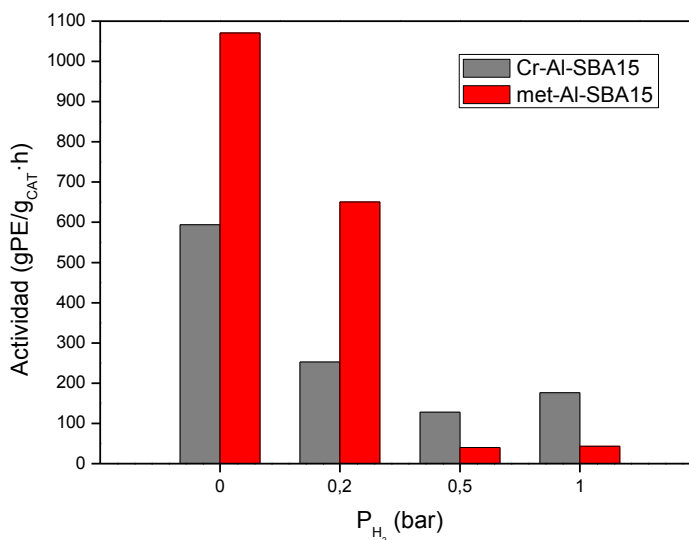
A continuación se estudiará cómo afecta al sistema la adición de hidrógeno, tanto a la actividad de los catalizadores como a las propiedades de los polímeros obtenidos.

#### Actividad catalítica

Las cantidades de hidrógeno empleadas son 0,2, 0,5 y 1 bar. El estudio se lleva a cabo con los catalizadores con lo que se ha realizado la curva de TIBA: Cr-Al-SBA15 y met-Al-SBA15, tal y como se indicó en el apartado anterior. Para todas las reacciones se utiliza 0,75 mL de cocatalizador

TIBA. A efectos comparativos se incluye también en el estudio la actividad cuando no se introduce hidrógeno en el reactor.

En la *Figura 23* se representan las actividades de los catalizadores en función de la presión de hidrógeno en el medio.



**Figura 23.** Influencia del hidrógeno en la actividad catalítica en polimerización de etileno a 70 °C y 5 bar.

Es muy significativo el descenso en la actividad de los catalizadores ante la presencia de hidrógeno en el medio en todas las reacciones, incluso a bajas presiones de hidrógeno (0,2 bar). Esto se debe a la elevada velocidad de difusión del hidrógeno. La ley de Graham establece que la velocidad de difusión de un gas es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la densidad del gas. Es por eso que la velocidad con la que el hidrógeno penetra en el material poroso y llega a los centros activos es mucho mayor que el etileno. La pérdida de actividad es mayor con met-Al-SBA15 (95 % de reducción entre la máxima y mínima actividad) que Cr-Al-SBA15 (75 % de descenso). Esto podría deberse a la mayor sensibilidad que presentan los metalocenos respecto al resto de catalizadores industriales ante la presencia de hidrógeno [6, 15, 38].

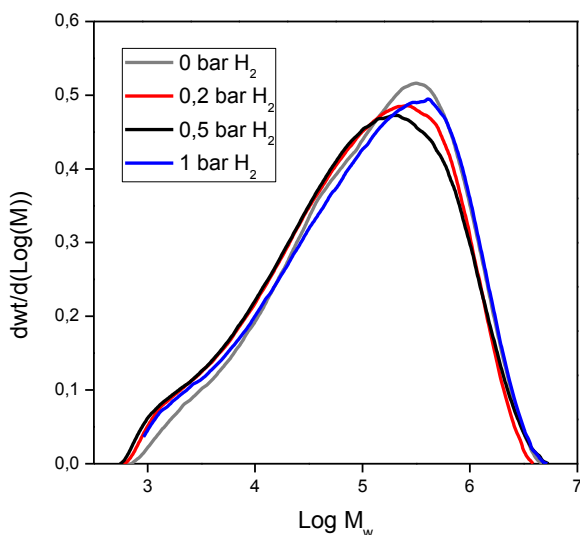
El hidrógeno no desactiva ninguno de los dos catalizadores anteriores, sino que análogamente a como lo hace el monómero, puede coordinarse libremente con el centro activo metálico [15, 39], ocupando los sitios destinados a la polimerización y produciendo un consecuente descenso de actividad.

### Caracterización de los polímeros obtenidos

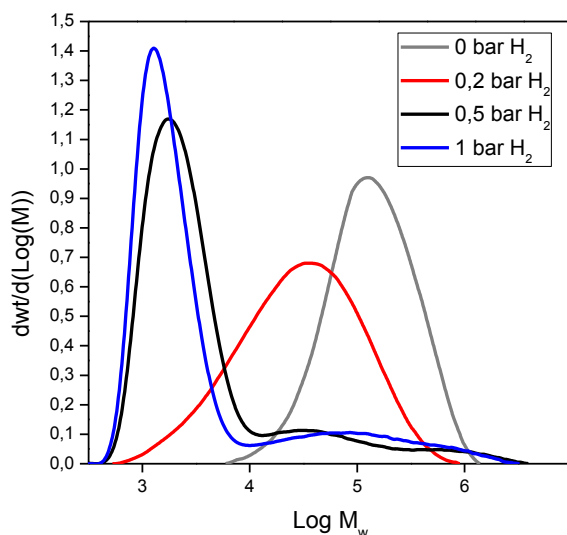
El hidrógeno no afecta únicamente a la actividad, de hecho habitualmente se emplea en polimerización para lograr unas determinadas propiedades en el polietileno producido. Se trata de un agente de transferencia de cadena empleado para reducir el tamaño de las moléculas de

polímero mediante reacciones de hidrólisis de modo que se controla el tamaño de las cadenas sintetizadas [2, 6, 15].

Siguiendo el mismo esquema de presentación de resultados, primero se expone el resultado de la distribución de peso molecular obtenido por análisis GPC en las Figuras 24 y 25.



**Figura 24.** Influencia de hidrógeno en la distribución del peso molecular del polietileno obtenido con Cr-Al-SBA15 a 5 bar y 70 °C.



**Figura 25.** Influencia de hidrógeno en la distribución del peso molecular del polietileno obtenido con met-Al-SBA15 a 5 bar y 70 °C.

A continuación, en la *tabla 8*, se exponen de forma simultánea los resultados obtenidos en GPC, DSC e IF a fin de realizar un análisis más completo de todos ellos.

**Tabla 8.** Resultados DSC, IF y GPC de polietileno en función de la presión de hidrógeno empleada.

Catalizador	Hidrógeno (bar)	DSC		IF (g/10 min)	GPC	
		T <sub>f</sub> (°C)	α (%)	MI	M <sub>w</sub> (g/mol)	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
Cr-Al-SBA15	0	137	67,1	0,032	351418	15,42
	0,2	137	69,5	0,250	296426	17,61
	0,5	136	70,7	0,354	312848	20,07
	1	138	67,2	-	357921	19,39
met-Al-SBA15	0	134	65,6	0,295	193499	2,25
	0,2	133	80,5	0,385	59404	4,81
	0,5	129	80,3	-	45375	22,21
	1	109	79	-	45796	27,39

Analizando los datos anteriores se puede observar cómo a medida que aumenta la presión de hidrógeno en el sistema, la polidispersidad se ve incrementada en ambos casos, en mucho mayor grado en el metaloceno, que es el más sensible a la presencia de hidrógeno como ya se ha comentado en el análisis de la actividad [10, 15]. Así las distribuciones de peso molecular

obtenidas con el catalizador Cr-Al-SBA15 son muy similares en todos los casos. Esta tendencia es claramente apreciable en las *Figuras 24 y 25* de distribución de peso molecular y se debe a que el hidrógeno, como agente de transferencia impide un crecimiento excesivo de las cadenas predominando las cadenas cortas en el producto final cuando la cantidad de hidrógeno empleada es relativamente elevada. El número de cadenas de gran longitud a presiones de hidrógeno grandes es pequeño, sin embargo su existencia provoca una cola en la curva de distribución para elevados valores de peso molecular en los polímeros obtenidos vía metaloceno a presiones de hidrógeno de 0,5 y 1 bar, con el consecuente aumento de la polidispersidad (22,21 y 27,39 respectivamente frente a 2,25 sin hidrógeno en el medio).

El peso molecular del polietileno sintetizado vía catalizador de cromo no varía significativamente. Si desciende notablemente, para los polímeros obtenidos vía metaloceno, ante la presencia de H<sub>2</sub>, reduciéndose más de cuatro veces al introducir 1 bar de presión de hidrógeno en la reacción.

Por otro lado se ha medido el índice de fluidez, temperatura de fusión y cristalinidad de todos los polímeros. Todas estas propiedades están íntimamente ligadas al peso molecular. Ante una mayor presencia de cadenas de menor longitud se forma una estructura más compacta dónde el porcentaje de fase cristalina se ve incrementado [10, 15, 42]. Sin embargo, esto conduce una menor presencia de fuerzas intermoleculares y a cristales menos estables que funden a menores temperaturas. Hay que tener en cuenta que la temperatura de fusión es una medida global como propiedad del polímero por lo que no todas las cadenas funden a la misma temperatura.

El índice de fluidez se ve lógicamente afectado por el peso molecular del polímero. La viscosidad es menor a medida que el hidrógeno se hace más presente en el medio, aumentando el índice de fluidez y, por tanto, la procesabilidad del polímero. No se ha podido medir el índice de fluidez de algunos polímeros por no disponer de la cantidad suficiente de muestra.

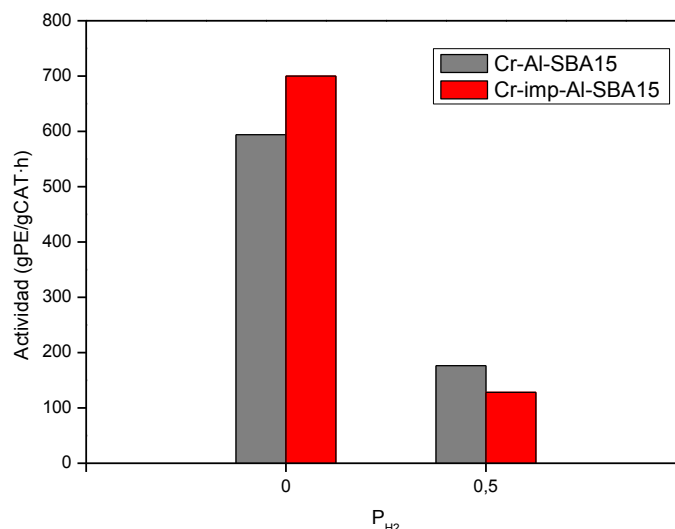
Para posteriores reacciones debe ser seleccionada una cantidad de hidrógeno como óptima a fin de evaluar la influencia del agente de transferencia de cadena en su comportamiento. Se selecciona la cantidad intermedia de hidrógeno: 0,5 bar. A esta presión de hidrógeno, si se superponen las gráficas de distribución de peso molecular de los polímeros obtenidos con Cr-Al-SBA15 y met-Al-SBA15, se obtiene un polietileno bimodal, por lo que la combinación de ambos catalizadores podría conducir a un producto de interés.



### 5.2.3 Cromo impregnado sobre Al-SBA-15 (Cr-imp-Al-SBA15)

#### Actividad catalítica

Se ha llevado a cabo el estudio de la actividad del catalizador de Cr-imp-Al-SBA-15 sin hidrógeno y con 0,5 bar en el medio de reacción. Al mismo tiempo se compara ésta con la obtenida con Cr-Al-SBA15. Los resultados se recogen en la *Figura 26*.



**Figura 26.** Actividad de los catalizadores Phillips a 70 °C y 5 bar de presión.

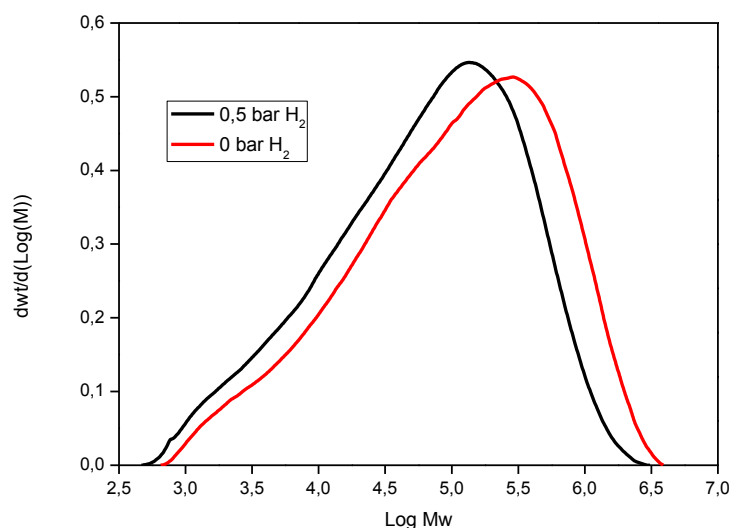
La actividad del catalizador Cr-imp-Al-SBA-15 es mayor que el obtenido vía síntesis directa. La presencia de hidrógeno en el medio reduce la actividad de ambos catalizadores hasta llegar a valores similares. Debido a que ambos catalizadores han sido sintetizados en base a Al-SBA-15 y calcinados a la misma temperatura, la diferencia de actividad catalítica que presentan se debe a la modificación que sufre el catalizador Cr-Al-SBA15 en el soporte durante el proceso de síntesis directa.

La adición de cromo mediante el proceso de síntesis directa ha producido una importante disminución de las propiedades texturales (*tabla 5*), mientras que vía impregnación éstas se ven afectadas en menor proporción. La consecuencia de ello es la menor actividad del catalizador Phillips obtenido mediante síntesis directa por su menor volumen y tamaño de poro.

#### Caracterización de los polímeros obtenidos

A continuación se muestran los resultados de los análisis realizados a los productos obtenidos por catálisis de Cr-imp-Al-SBA15 sin hidrógeno y con 0,5 bar de presión de hidrógeno en el reactor.

La distribución de peso molecular de los polímeros puede observarse en la *Figura 27*.



**Figura 27.** Influencia del hidrógeno en la distribución de peso molecular del polietileno obtenido mediante Cr-imp-Al-SBA15 a 70 °C y 5 bar de presión.

En la *tabla 9* se recogen los resultados de los análisis DSC, IF y GPC que se han realizado a los polímeros para estudiar sus propiedades.

**Tabla 9.** Resultados DSC, IF y GPC de polietileno en función de la presión de hidrógeno empleada.

Catalizador	Hidrógeno (bar)	DSC		IF (g/10 min)	GPC	
		T <sub>f</sub> (°C)	α (%)	MI	M <sub>w</sub> (g/mol)	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
Cr-imp-Al-SBA15	0	137	66,8	0,017	296422	14,47
	0,5	137	69,4	0,265	168964	17,83

La presencia de hidrógeno en el medio de reacción hace que las cadenas de polímero sean más cortas y el peso molecular descienda. Este efecto es apreciable en los resultados pues ante 0,5 bar de presión de hidrógeno, el peso molecular disminuye hasta prácticamente la mitad del valor sin hidrógeno (296422 frente a 168964 g/mol). Al mismo tiempo, en la *Figura 28* se observa como la curva de distribución de peso molecular se desplaza hacia valores menores de peso molecular para 0,5 bar de hidrógeno.

Es importante tener en cuenta que la presencia de hidrógeno no afecta igual a las propiedades de los polímeros sintetizados por los dos catalizadores tipo Phillips estudiados: Cr-Al-SBA15 y Cr-imp-Al-SBA15, ya que mediante el primero de ellos se obtuvieron polímeros cuyas propiedades resultaron ser independientes de la presión de hidrógeno. Existen algunos estudios que exponen que el motivo por el que se da esta diferencia es la variedad en la naturaleza de los centros activos de óxido de cromo. De este modo, los catalizadores que tienen una mayor variedad de centros activos se han mostrado más sensibles ante la presencia de hidrógeno [43]. El hecho de que en el

catalizador Cr-Al-SBA15, los centros de cromo hayan sido incorporados mediante síntesis directa hace que su dispersión en el medio sea más homogénea y que, posiblemente la heterogeneidad de centros activos sea algo menor que cuando se emplea la impregnación [44]. Es por ello que el catalizador Cr-imp-Al-SBA15 ha podido mostrarse ligeramente más sensible al hidrógeno.

La polidispersidad aumenta conforme lo hace la presión de hidrógeno aunque el efecto es menos significativo que en el caso del peso molecular. Al actuar como agente de transferencia de cadena el hidrógeno rompe algunas moléculas de polímero, por tanto contribuye a una mayor distribución de tamaños de cadena de polímero en el producto.

Como consecuencia directa de un menor peso molecular, el número de cadenas que se sitúan en la fase cristalina es superior. Por ello la cristalinidad del polímero obtenido ante hidrógeno es mayor que la del mismo producto sin hidrógeno. La misma tendencia se observa en el índice de fluidez. Este parámetro aumenta cuando el peso molecular desciende ya que la viscosidad está directamente relacionada con el tamaño de las moléculas de polietileno, y una elevada viscosidad impide una correcta fluidez del polímero.

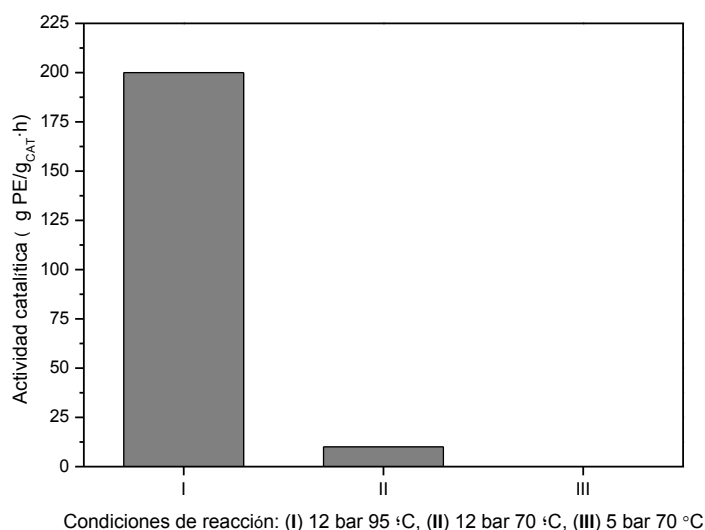
#### **5.2.4 Cromoceno impregnado sobre Al-SBA15 (cromoceno-Al-SBA15)**

Se ha llevado a cabo un estudio de la viabilidad del compuesto orgánico de cromo CrCp<sub>2</sub> soportado sobre Al-SBA15, como catalizador de polimerización de etileno a fin de introducirlo en la síntesis de catalizadores híbridos y mezclas físicas para la obtención de polietileno bimodal.

El problema del sistema cromoceno-Al-SBA15 es la falta de referencias de actividad en las condiciones de reacción en las que se está llevando a cabo la investigación, aunque es conocido que su actividad se incrementa cuando se emplea un soporte ácido como Al-SBA15 [6]. Por el contrario, sí es sabida su elevada actividad en condiciones más severas de presión y temperatura [8, 34, 35] con respecto a los 5 bar y 70 °C empleados para el resto de catalizadores en la presente investigación.

Por ello se llevan cabo una serie de reacciones con el propósito de medir la actividad catalítica del cromoceno-Al-SBA15. Las condiciones varían desde las más severas, cercanas a las desarrolladas en bibliografía, a las más suaves, aquellas que se vienen empleando en la investigación. Las variables que se han modificado son presión, temperatura y cantidad de TIBA; comenzando por las condiciones determinadas en apartados anteriores: 5 bar, 70 °C y 0,75 mL de TIBA, bajo estas condiciones no se obtuvo actividad catalítica alguna, por lo que se modificó la cantidad de TIBA, probando en los extremos: 0 y 1,5 mL, obteniendo una muy ligera actividad para 1,5 mL (el producto no se pudo recuperar por ser una cantidad prácticamente despreciable). Con

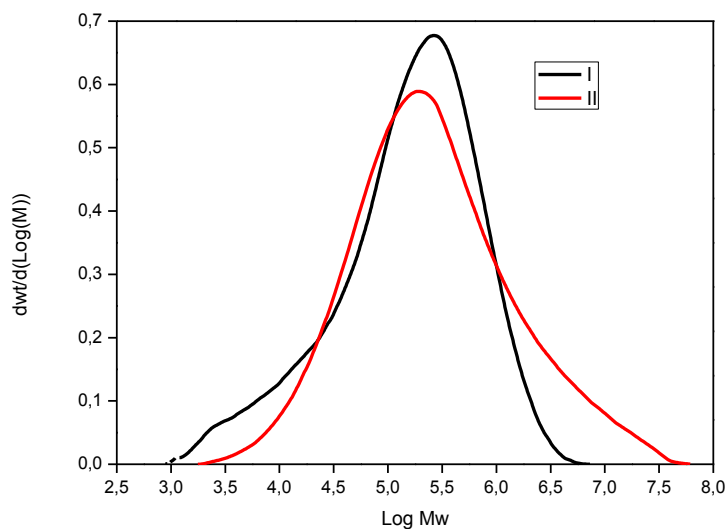
esta cantidad de TIBA se decidió variar la presión y la temperatura, cuyos resultados se recogen en la *Figura 28*.



**Figura 28.** Actividad del catalizador cromoceno-Al-SBA15 en distintas condiciones de reacción.

Dado que el cromoceno es inactivo catalíticamente para la polimerización de etileno cuando las condiciones son cercanas a las que se trabaja en la presente investigación y ante la necesidad de un amplio estudio del resto de catalizadores en las mismas condiciones en las que el cromoceno es activo, se descarta la posibilidad de utilizar este catalizador para la síntesis de catalizadores híbridos y mezclas físicas.

No obstante, los polímeros obtenidos con cromoceno-Al-SBA15 a 95 y 70 °C, 12 bar de presión y 1,5 mL de TIBA fueron caracterizados. Los resultados de dicha caracterización se presentan en la *Figura 29* y en la *tabla 10*.



**Figura 29.** Distribución de peso molecular del polietileno obtenido vía cromoceno-Al-SBA15 en diferentes condiciones. I: 12 bar 70 °C. II: 12 bar 85 °C

**Tabla 10.** Resultados DSC y GPC de polietileno obtenido vía cromoceno-Al-SBA15.

Catalizador	DSC		GPC	
	T <sub>f</sub> (°C)	α (%)	M <sub>w</sub> (g/mol)	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
<b>Cromoceno-Al-SBA15 (I)</b>	136	52,6	426744	14,74
<b>Cromoceno-Al-SBA15 (II)</b>	137	59,8	1188562	15,48

Las propiedades de los polímeros obtenidos en diferentes condiciones de reacción son similares excepto el peso molecular que ambos presentan. La diferencia podría deberse a que una actividad menor del cromoceno-Al-SBA15 a 70 °C hace que la velocidad de terminación de la reacción de polimerización sea baja obteniendo polímeros con cadenas de mayor tamaño. La gran diferencia de actividad podría explicar, por tanto la diferencia de peso molecular.

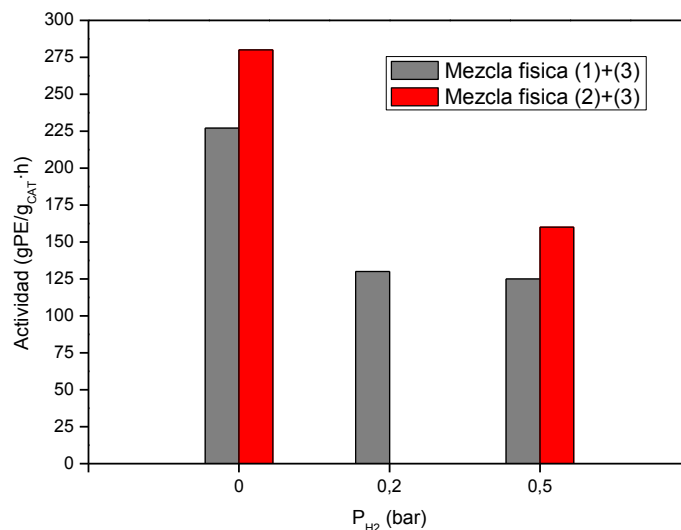
En ambos casos los valores de polidispersidad son superiores a los característicos del catalizador cromocénico (*tabla 1*). Esto se debe a que los valores de polidispersidad registrados en bibliografía [6] se han obtenido al emplear sílice como soporte del catalizador cromocénico. En la presente investigación se ha empleado Al-SBA15 como soporte. El hecho de soportar el catalizador sobre un material mesoestructurado hace que la polidispersidad del polietileno sea superior a la obtenida con soportes amorfos [44].

### 5.3 POLIMERIZACIÓN CON MEZCLAS FÍSICAS

A partir del comportamiento de los catalizadores individuales ante la polimerización de etileno, se generan dos mezclas físicas con el fin de que los sistemas catalíticos implicados puedan sintetizar polietileno bimodal. Las dos mezclas físicas estudiadas son: Cr-Al-SBA15 con met-Al-SBA15 (mezcla física (1)+(3)) y Cr-imp-Al-SBA15 con met-Al-SBA15 (mezcla física (2)+(3)). Se han llevado a cabo reacciones con 0 y 0,5 bar de presión de hidrógeno con el motivo de estudiar su efecto en la actividad de los catalizadores y las propiedades del polietileno sintetizado. Adicionalmente, con la mezcla física (1)+(3) se ha realizado una reacción con 0,2 bar de hidrógeno para realizar un estudio más profundo de este sistema catalítico al ser el catalizador Phillips por síntesis directa el más interesante de los dos preparados de acuerdo a resultados previos [44]. La preparación de las mezclas físicas fue detallada en el apartado 4.2.3.

### Actividad catalítica

Los resultados de actividad se muestran a continuación en la *Figura 30*.

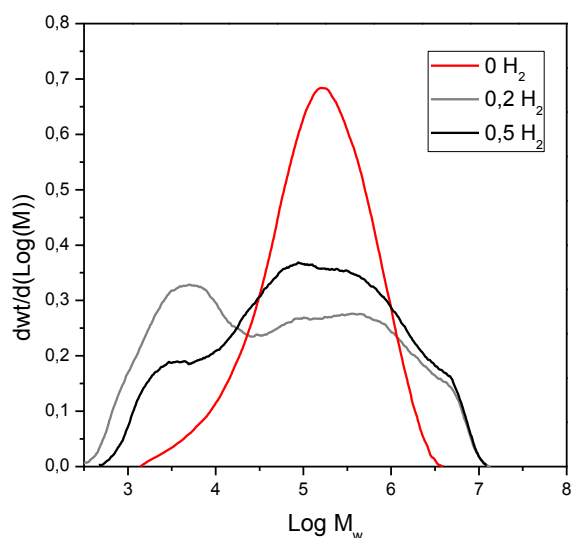


**Figura 30.** Actividad en polimerización de etileno a 5 bar, 70 °C y 0,75 mL de TIBA en función de la presión de hidrógeno.

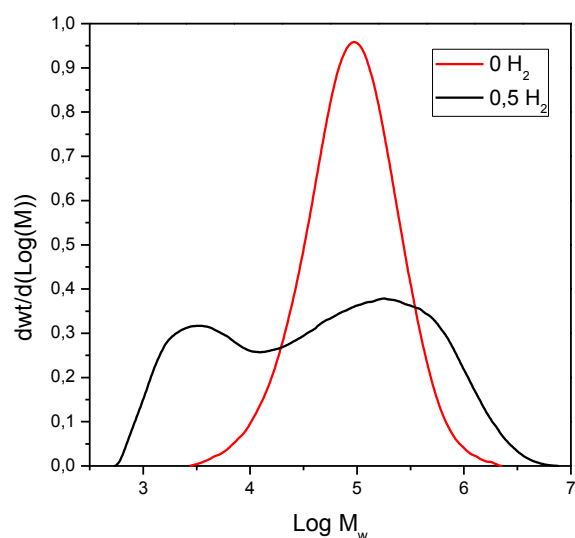
La actividad de las mezclas físicas responde a la que desarrollan los catalizadores individuales, como era previsto debido a la débil interacción entre los centros activos durante la polimerización [26-28, 46]. En esta línea, la mezcla física (2)+(3) es más activa en la polimerización de etileno que la mezcla física (1)+(3) en la medida en que el catalizador Cr-imp-Al-SBA15 es más activo que Cr-Al-SBA15. Al aumentar la presión de hidrógeno la actividad desciende en los dos sistemas catalíticos.

### Caracterización de los polímeros obtenidos

Se ha llevado a cabo el estudio de las propiedades de los polímeros sintetizados. Los resultados se recogen en las *Figuras 31 y 32*, y la *tabla 11*.



**Figura 31.** Influencia de hidrógeno en la distribución del peso molecular del polietileno obtenido con la mezcla física (1)+(3)



**Figura 32.** Influencia de hidrógeno en la distribución del peso molecular del polietileno obtenido con la mezcla física (2)+(3)

**Tabla 11.** Resultados DSC, IF y GPC de polietileno en función de la presión de hidrógeno empleada con mezclas físicas como sistemas catalíticos.

Catalizador	Hidrógeno (bar)	DSC		IF (g/10 min)	GPC	
		T <sub>f</sub> (°C)	α(%)	MI	M <sub>w</sub> (g/mol)	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
Mezcla física (1)+(3)	0	137	63,2	0,417	570000	16,6
	0,2	137	76,2	1,078	590000	96,1
	0,5	137	67,6	-	670000	55,7
Mezcla física (2)+(3)	0	136	65,2	1,271	140992	2,66
	0,5	137	75,2	1,548	242143	33,08

La presencia de hidrógeno en el reactor es responsable de que algunos de los polímeros sintetizados mediante mezclas físicas presenten distribución de peso molecular bimodal. Cuando no se emplea hidrógeno, el polietileno sintetizado por las dos mezclas físicas estudiadas es unimodal y las propiedades que presenta son una mezcla entre las que produce cada centro activo en función de su contribución a la actividad.

De acuerdo con las propiedades que se recogen en la tabla anterior, el polietileno obtenido vía mezcla física (1)+(3) en ausencia de hidrógeno tiene un elevado peso molecular (570000 g/mol), lo que es significativo de una contribución importante del centro activo de cromo a la actividad. Sin embargo, es necesario comentar que este valor es incluso superior al del polietileno obtenido en la catálisis individual del Cr-Al-SBA15 (351418 g/mol). Este resultado puede deberse a la interacción del cocatalizador MAO del centro activo metalocénico con las especies de cromo, ya que existen estudios que demuestran la existencia de dicho fenómeno [44, 45], y el resultado de dicha

interacción es un aumento del peso molecular del polímero producido [44]. Por otro lado, sin hidrógeno en el reactor, las propiedades del polietileno sintetizado vía mezcla física (2)+(3), como los bajos valores de peso molecular (140992 g/mol) y polidispersidad (2,66), evidencian que la práctica totalidad del etileno ha sido convertido a polietileno por el metaloceno, dado que su actividad es superior a la del otro centro presente en la mezcla física: Cr-imp-Al-SBA15.

La diferente participación de los sitios activos de cromo en cada mezcla física es debido al método de preparación de los dos catalizadores Phillips presentes en ellas. El Cr-Al-SBA15 fue preparado mediante síntesis directa. Durante este proceso algunos de los centros activos de óxido de cromo quedan parcial o totalmente ocluidos en el interior de las paredes del soporte debido a que la generación de la estructura del Al-SBA15 es paralela a la inserción en él de las especies de cromo. Es por ello que el MAO no puede interactuar con estos centros por lo que son totalmente activos para la polimerización de etileno una vez que la fragmentación del catalizador, por el crecimiento de las cadenas poliméricas, los hace accesibles al monómero. Por el contrario, el catalizador Cr-imp-Al-SBA15 fue preparado por impregnación por lo que todos los sitios de óxido de cromo son superficiales y su interacción con el MAO es más fuerte. Es por ello que en la mezcla física (1)+(3) el catalizador de cromo participa más en la catálisis que en la mezcla física (2)+(3).

Al incorporar hidrógeno al reactor las propiedades del polietileno se ven alteradas. El hidrógeno participa en dos fenómenos que producen efectos contrarios sobre algunas propiedades del producto. El primero es la mayor sensibilidad del met-Al-SBA15 ante su presencia y como consecuencia su actividad se ve desfavorecida frente al centro activo de óxido de cromo, que cataliza la síntesis de cadenas de mayor peso y obtiene índices de polidispersidad elevados. Por otro lado, el hidrógeno como agente de transferencia de cadena rompe las moléculas de polímero aumentando la polidispersidad y disminuyendo el peso molecular.

En la mezcla física (1)+(3), al elevar la presión de hidrógeno desde 0 a 0,2 bar el peso molecular permanece prácticamente inalterado (590000 g/mol frente a 570000 g/mol) aunque sí aumenta la polidispersidad (16,6 frente a 96,1). Al mismo tiempo, el gran número de cadenas de bajo peso molecular que pueden incorporarse a la fase cristalina hace que se incremente el valor de cristalinidad del polímero desde 63,2 hasta 76,2 % y el índice de fluidez desde 0,417 hasta 1,078. Sin embargo a 0,5 bar de hidrógeno la polidispersidad disminuye hasta 55,7 y el peso molecular aumenta hasta 670000. La cristalinidad a esa presión de hidrógeno es 67,6 %, valor intermedio, al igual que el de polidispersidad, entre los obtenidos a 0 y 0,2 bar de hidrógeno. La temperatura de fusión no se ve afectada, permaneciendo constante en 137 °C.

Estos resultados pueden ser interpretados de la siguiente forma: ante una baja presión de hidrógeno (0,2 bar) el metaloceno ve perjudicada su actividad ligeramente, aumentando el peso molecular del polímero en la misma medida en la que se ve beneficiado el centro activo de cromo.



A esa presión de hidrógeno, su efecto es mucho más notable como agente de transferencia de cadena, es decir, la mayoría del hidrógeno reacciona rompiendo cadenas, impidiendo que el efecto de la mayor actividad del centro de cromo se haga muy notable en el peso molecular, que permanece casi constante.

La polidispersidad aumenta debido a la función de agente de transferencia de cadena del hidrógeno y a la síntesis de cadenas de diferente peso molecular por parte de los dos centros activos. El resultado es un polietileno con dos modas en la distribución de peso molecular, aunque la que corresponde al centro de cromo es menor (*Figura 31*).

A mayor presión de hidrógeno (0,5 bar), la participación del met-Al-SBA15 es inferior porque su actividad se reduce mucho de forma que la contribución de los centros de cromo se incrementa. Esto se traduce en un incremento del peso molecular y una reducción de la polidispersidad de forma que la distribución de peso molecular es menos bimodal (*Figura 32*).

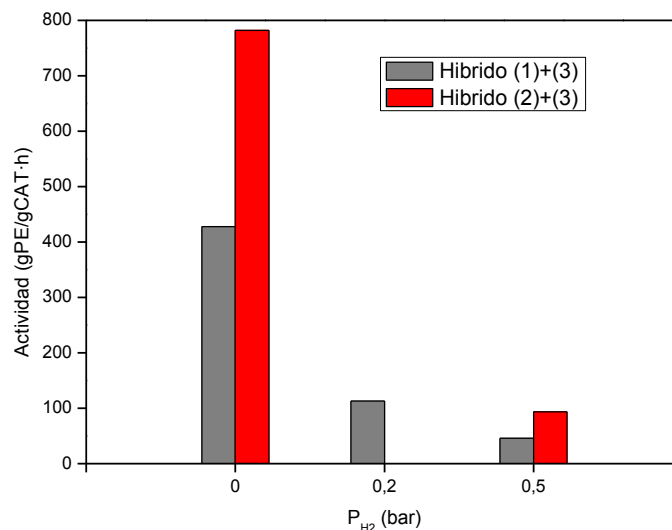
De acuerdo a los resultados obtenidos en la catálisis de la mezcla física (2)+(3), al incrementar la presión de hidrógeno hasta 0,5 bar el peso molecular aumenta al igual que la polidispersidad. Este resultado se debe a la ruptura de las cadenas poliméricas y a una mayor contribución del centro activo de cromo, como revela la *Figura 32*, dónde queda patente la bimodalidad de la distribución del peso molecular. La mayor cantidad de cadenas cortas incrementa el porcentaje de fase cristalina desde 65,2 hasta 75,2 %. El índice de fluidez aumenta con la presión de hidrógeno por efecto de la menor viscosidad de las cadenas de menor peso molecular. No ha sido posible esta medida para todas las muestras por falta de la cantidad requerida para ello. La temperatura de fusión no se ve afectada prácticamente por la presencia de hidrógeno.

#### 5.4 POLIMERIZACIÓN CON SISTEMAS CATALÍTICOS HÍBRIDOS

Se ha llevado a cabo un estudio catalítico completo de los sistemas: híbrido (1)+(3) e híbrido (2)+(3), preparados tal como se ha expuesto en el apartado 4.2.3. Se han empleado 0 y 0,5 bar de hidrógeno en el reactor para medir la influencia del agente de transferencia de cadena en la actividad de los catalizadores así como en las propiedades del polietileno sintetizado. Análogamente a como se ha llevado a cabo en mezclas físicas, se ha realizado una reacción con 0,2 bar de hidrógeno con el sistema catalítico híbrido (1)+(3).

### Actividad catalítica

Los resultados de actividad con sistemas catalíticos híbridos se exponen en la *Figura 33*.



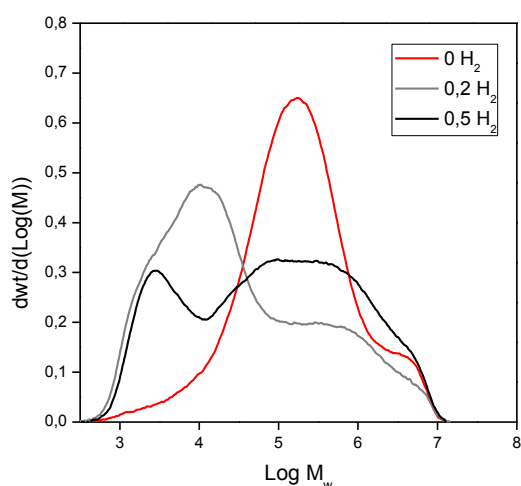
**Figura 33.** Influencia del hidrógeno en la actividad catalítica en polimerización de etileno a 70 °C y 5 bar.

Aunque la participación en la catálisis de cada uno de los centros activos que componen un sistema híbrido es poco predecible [24], el orden de magnitud de la actividad de los sistemas híbridos es similar a la de los centros activos que lo forman. El sistema híbrido (2)+(3) es más activo que el híbrido (1)+(3) ante 0 y 0,5 bar de presión de hidrógeno en el reactor.

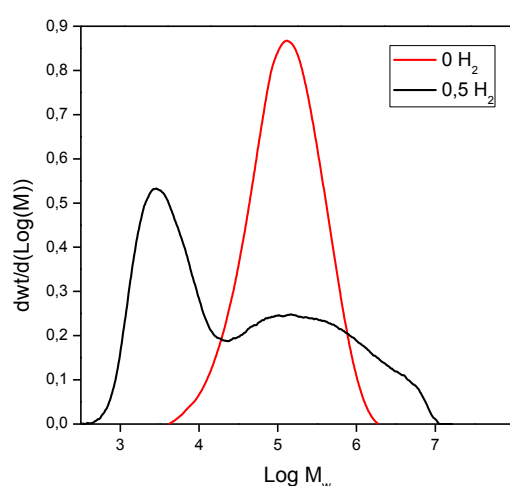
La presión de hidrógeno reduce considerablemente la actividad de los sistemas híbridos. Esto se debe a la elevada sensibilidad del metaloceno ante hidrógeno que repercute en el descenso de su actividad catalítica.

### Caracterización de los polímeros obtenidos

Las propiedades de los polímeros obtenidos por catálisis de sistemas híbridos se recogen en las *Figuras 34 y 35*, y la *tabla 12*.



**Figura 34.** Influencia de hidrógeno en la distribución del peso molecular del polietileno obtenido con el híbrido (1)+(3)



**Figura 35.** Influencia de hidrógeno en la distribución del peso molecular del polietileno obtenido con el híbrido (2)+(3)

**Tabla 12.** Resultados DSC, IF y GPC de polietileno en función de la presión de hidrógeno empleada con catalizadores híbridos como sistemas catalíticos.

Catalizador	Hidrógeno (bar)	DSC		IF (g/10 min)	GPC	
		T <sub>f</sub> (°C)	α (%)	MI	M <sub>w</sub> (g/mol)	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
<b>Híbrido (1)+(3)</b>	0	137	64,5	0,566	383561	5,46
	0,2	137	77,9	38,640	390000	59,1
	0,5	138	67,8	-	610000	67,5
<b>Híbrido (2)+(3)</b>	0	136	66,5	0,198	198111	2,84
	0,5	137	79,0	7,044	430000	80,1

Los resultados de la caracterización de los polímeros obtenidos por sistemas híbridos siguen una tendencia muy parecida a la analizada anteriormente en mezclas físicas, si bien, la elevada interacción entre los centros activos hace que sean ligeramente diferentes.

En ausencia de hidrógeno, el híbrido (1)+(3) cataliza la síntesis de un polímero de baja polidispersidad. Ésta tiene un valor más propio de met-Al-SBA15 que de Cr-Al-SBA15, según el estudio realizado a estos catalizadores en la presente investigación. Este resultado es indicativo de una mayor participación del centro activo metalocénico, el cual ha llevado a cabo la conversión a polietileno de la mayoría del monómero consumido. Se diferencia, por tanto, de la mezcla física (1)+(3), dónde la actividad del sistema resulta más equitativa entre la de cada tipo de especie. El motivo de la pérdida de actividad de los centros de óxido de cromo es que al impregnar el catalizador homogéneo metalocénico sobre Cr-Al-SBA15 en la síntesis del sistema híbrido, algunos de los sitios de cromo que son activos para la polimerización de etileno quedan ocluidos por el

metaloceno y por tanto inaccesibles para el monómero resultando catalíticamente inactivos [31, 44].

Para el polímero obtenido vía híbrido (2)+(3) el valor del índice de polidispersidad es incluso menor, siendo evidente que el Cr-imp-Al-SBA15 no ha participado en la catálisis de la polimerización. Al igual que sucede en el híbrido (1)+(3), la impregnación del metaloceno sobre Cr-imp-Al-SBA15 hace que algunos de los centros activos de éste, queden parcial o totalmente inaccesibles para el monómero, impidiendo su participación en la catálisis. A este efecto hay que sumar la diferente alteración en la actividad que sufre Cr-Al-SBA15 y Cr-imp-Al-SBA15 por el MAO. Como se ha comentado anteriormente la accesibilidad del MAO a los sitios activos de óxido de cromo es mayor en el Cr-imp-Al-SBA15 que en el Cr-Al-SBA15 por lo que la participación del primero se ve más mermada en el sistema catalítico híbrido. Debido a esta eventualidad la actividad del híbrido (2)+(3) es mucho mayor que la del híbrido (1)+(3), ya que el metaloceno es sensiblemente más activo que los catalizadores Phillips (Figura 33).

En el sistema híbrido (1)+(3), a 0,2 bar de hidrógeno el peso molecular permanece prácticamente inalterado respecto al obtenido en ausencia de hidrógeno, aunque la polidispersidad sí ha sufrido un aumento muy importante (5,46 frente a 59,1). De acuerdo a estos resultados y a la *Figura 33*, puede asegurarse que el hidrógeno ha perjudicado a la actividad del metaloceno al insertarse en los centros ácidos destinados a la catálisis, aumentando la participación relativa del centro de óxido de cromo, como indica la distribución bimodal de peso molecular obtenida en el polímero. La catálisis conjunta de los dos centros activos incrementa la polidispersidad y, como consecuencia el número de cadenas de menor peso molecular capaces de incorporarse a la fase cristalina, incrementándose la cristalinidad desde un 64,5 hasta 77,9 %. Como consecuencia el índice de fluidez sufre un gran incremento en su valor, desde 0,566 a 38,640 g/10 min, ya que habitualmente la generación de cadenas de bajo peso molecular aunque sea en pequeñas cantidades es muy influyente en esta propiedad, obteniendo un polímero con muy buenas propiedades reológicas.

Al incrementar la presión de hidrógeno hasta 0,5 bar la actividad de los centros activos metalocénicos y de óxido de cromo se igualan por efecto del agente de transferencia de cadena, como indica la distribución bimodal de peso molecular de este polímero, recogida en la *Figura 34*. Al producirse un número equiparable de moléculas de polietileno entre los dos catalizadores, la distribución en el tamaño de esas cadenas alcanza su máxima amplitud. Es por esto que la polidispersidad aumenta hasta 67,5.

La mayor cantidad de cadenas poliméricas sintetizadas vía catalizador Phillips hace que el peso molecular aumente hasta 610000 g/mol, lo que supone la duplicación de esta propiedad respecto a la obtenida a 0,2 bar de hidrógeno. Este gran incremento se debe a que la interacción entre el

MAO y el cromo activo es mayor en sistemas híbridos, por lo que su efecto en el peso molecular es superior al registrado en mezclas físicas. Pese a tener un índice de polidispersidad elevado el tamaño de numerosas cadenas es muy grande lo que impide su acceso a la fase cristalina del polímero, obteniendo una tamaño de fase cristalina intermedia entre la recogida a 0 y 0,2 bar de hidrógeno. La temperatura de fusión no es alterada prácticamente por la presencia de hidrógeno, si bien es levemente mayor en el polímero sintetizado con 0,5 bar de hidrógeno debido a su elevado peso molecular.

Por otro lado, los resultados obtenidos mediante catálisis del sistema híbrido (2)+(3) a 0,5 bar de hidrógeno indican una mayor participación del centro activo de metalloceno respecto del cromo. A este valor de presión de hidrógeno el peso molecular se mantiene en valores relativamente bajos (430000 g/mol) si se comparan con los obtenidos por el sistema híbrido (1)+(3). Esta conclusión queda corroborada en la *Figura 35* dónde se recoge la distribución de peso molecular bimodal del polietileno sintetizado, si bien es evidente un mayor peso del metalloceno en el producto. Por efecto del hidrógeno, la polidispersidad se incrementa hasta 80,1. En el mismo sentido puede explicarse el incremento de la cristalinidad, por la mayor presencia de cadenas cortas, desde 64,5 hasta 77,9 %.

Los resultados obtenidos en la presente investigación establecen que los sistemas binarios, tanto híbridos como mezclas físicas, que emplean centros activos metalocénicos y de óxido de cromo son adecuados para la síntesis de polietileno bimodal ante la presencia de hidrógeno como agente de transferencia de cadena. Además, de acuerdo a la distribución del peso molecular de los polietilenos bimodales obtenidos éstos podrían ser válidos para su aplicación en tuberías [24].

## 6. CONCLUSIONES

---

A continuación se exponen las principales conclusiones extraídas tras el estudio de los resultados obtenidos en la presente investigación:

- El catalizador met-Al-SBA15 es notablemente más activo que Cr-Al-SBA15 y Cr-imp-Al-SBA15 en homopolimerización de etileno. Mediante el empleo de 0,75 mL de TIBA se conduce a la máxima actividad catalítica del cromo obteniendo valores de actividad cercanos a los del metaloceno. Las propiedades del polímero obtenido vía met-Al-SBA15 son altamente sensibles a la presencia de hidrógeno.
- La preparación del catalizador de cromo mediante síntesis directa produce una reducción de las propiedades texturales del soporte muy superior a las del proceso de impregnación. Esto provoca que el catalizador Cr-imp-Al-SBA15 sea más activo catalíticamente que Cr-Al-SBA15. Sin embargo la disposición más homogénea de los centros de cromo en el Cr-Al-SBA15 hace que éste sea menos sensible a la presencia de hidrógeno.
- En polimerización con mezclas físicas y sistemas híbridos en ausencia de hidrógeno la actividad es elevada. Sin embargo el polímero sintetizado no posee distribución bimodal de peso molecular y sus propiedades son una mezcla de las características de cada centro activo.
- La principal diferencia entre mezclas físicas y sistemas híbridos es la diferente participación del óxido de cromo en la catálisis. En ambos casos el cromo interacciona con MAO perdiendo actividad catalítica, pero en menor medida cuando se ha incorporado mediante síntesis directa puesto que algunos de los centros de cromo se encuentran ocluidos en el interior de las paredes del soporte y solo quedan accesibles cuando se produce la ruptura de la partícula de catalizador durante el transcurso de la reacción
- Empleando 0,2 y 0,5 bar de hidrógeno se ha obtenido polietileno bimodal tanto con catalizadores híbridos como con las mezclas físicas. Esto es debido a que la fracción de cadenas sintetizadas mediante el centro activo metalocénico muestra un importante desplazamiento hacia menores pesos moleculares, mientras que las obtenidas mediante óxido de cromo permanecen prácticamente inalteradas. De este modo se obtiene un producto dónde las propiedades que genera cada peso molecular se hacen presentes.

## 7. RECOMENDACIONES

---



A partir de los resultados y las conclusiones obtenidas a través de su análisis, se proponen una serie de recomendaciones para posteriores estudios que sigan la misma línea de investigación. Éstas se exponen a continuación:

- Realización de un estudio completo del comportamiento de los catalizadores met-Al-SBA15 y Cr-Al-SBA15 en condiciones más severas de reacción similares a aquellas en las que el cromoceno-Al-SBA15 se ha mostrado activo dada la ventaja que éste presenta al poder impregnar el compuesto cromocénico sobre met-Al-SBA15.
- Aumento del tiempo de reacción. La mayoría de test catalíticos son de una hora, además el tiempo de activación del cromo es superior al del metaloceno por lo que podría aumentar su participación en sistemas híbridos y mezclas físicas.
- Estudio de las propiedades mecánicas de los polímeros bimodales para poder evaluar su aplicación real. Mediante reacciones más largas podría sintetizarse la cantidad de polímero suficiente para ello.
- Dado que los mejores resultados han sido obtenidos con el con el sistema híbrido (1)+(3) se recomienda realizar especial hincapié en el estudio de más variables que afecten al sistema catalítico. Se podría estudiar el efecto de la concentración de MAO, cocatalizador necesario para activar el metaloceno pero que afecta negativamente a los centros de óxido de cromo. Además se puede mejorar el proceso de síntesis del Cr-Al-SBA15 para reducir el efecto de la adición de cromo en el descenso de sus propiedades texturales y por tanto de su pérdida de actividad catalítica.

## 8. BIBLIOGRAFÍA

---

1. J. W. Nicholson. **The chemistry of polymers**. RSC Publishing, Cambridge, 2006. 177 p. ISBN: 0854046844.
2. B. Heurtefeu, C. Bouilhac, E. Cloutet, D. Taton, A. Deffieux, H. Cramail. **Polymer support of "single-site" catalyst for heterogeneous olefin polymerization**. Progress in Polymer Science 36 (2011) 89-126.
3. F. W. Billmeyer, Jr. **Ciencia de los polímeros**. Reverté, Barcelona, 1975. 591 p. ISBN: 8429170480.
4. R. B. Seymour, C. H. Carraher. **Introducción a la química de los polímeros**. Reverté, Barcelona, 1995. 712 p. ISBN: 8429179267.
5. Mc. Daniel, M.P. **Supported chromium catalyst for ethylene polymerization**. Advances in catalysis 33 (1985) 123-606.
6. McDaniel, M.P. **A review of the Phillips supported chromium catalyst and its commercial use for ethylene polymerization**. Advances in catalysis 53 (2010) 123-606.
7. B. M. Weckhuysen, R. A. Schoonheydt. **Olefin polymerization over supported chromium oxide catalysts**. Catalysis Today 51 (1999) 215-221.
8. R. Blom, I. M. Dhal, A. Follestad, K. J. Jens. **Isomerisation on the CrCp<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst during polymerisation of ethylene: pressure dependence**. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 138 (1999) 97-102.
9. L.L. Böhm. **The ethylene polymerization with Ziegler catalysts fifty years after discovery**. Angewandte Chemie 42 (2003) 5010-5030.
10. S. Rodrigues, F. Silveira, J.H.Z dos Santos, M.L Ferreira. **An explanation for experimental behavior of hybrid metallocene silica-supported catalyst for ethylene polymerization**. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 216 (2004) 19-27.
11. R. Van Grieken, A. Carrero, I. Suarez, B. Paredes. **Ethylene polymerization over supported MAO/(nBuCp)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> catalysts: Influence of support properties**. European Polymer Journal 43 (2007) 1267-1277.
12. 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 38 (2005) 4673-4678.
13. W. Kaminsky, A. Laban. **Metallocene catalysis**. Applied Catalysis A: General 222 (2001) 47-61.
14. W. Kaminsky, A. Duch. **New developments in olefin polymerization with metallocene catalysts**. Studies in Surface Science and Catalysis 100 (1996) 91-98.
15. A. E. Hamielec, J.B.P. Soares. **Polymerization reaction engineering-metallocene catalyst**. Progress in Polymer Science 21 (1996) 651-706.
16. F. Ciardelli, A. Altomare, M. Michelotti. **From homogeneous to supported metallocene catalysts**. Catalysis Today 41 (1998) 149-157.
17. E. Zurek, T. Ziegler. **Theoretical studies of the structure and function of MAO**. Progress in Polymer Science 29 (2004) 107-148.

18. A. Choplin, F. Quignard. **From supported homogeneous catalyst to heterogeneous molecular catalyst.** Coordination Chemistry Reviews 178–180 (1998) 1679–1702.
19. J. R. Severn, J.C. Chadwick. **Tailor made polymers: via immobilization of alpha-olefin polymerization catalyst.** Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA Weinheim 2008, 352 pp.
20. D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Frederickson, B. F. Chnelka, G. D. Stucky. **Triblock copolymer synthesis of mesoporous with periodic 50 to 300 angstrom pores.** Science 279 (1998) 548-552.
21. G.M. Kumaran, S. Grag, K. Soni, M. Kumar, J.K. Gupta, L.D. Sharma, K.S. R. Rao, G. M. Dhar. **Synthesis and characterization of acidic properties of Al-SBA-15 materials with varying Si/Al ratios.** Microporous and mesoporous materials 114 (2008) 103-109.
22. J. Liu, E. Rytter. **Bimodal polyethylenes obtained with a dual-site metallocene catalyst system. effect of trimethylaluminium addition.** Macromolecular Rapid Communication 22 (2001) 952-956.
23. H. Seock Cho, Y.H. Choi, W.Y. Lee. **Characteristics of ethylene over Ziegler-Natta/metallocene catalysts. Comparison between hybrid and mixed catalysts.** Catalysis Today 63 (2000) 523-530.
24. L. Hubert, L. David, R. Séguéla, G. Vigier, C. Degoulet, Y. Germain. **Physical and mechanical properties of polyethylene for pipes in relation to molecular architecture. Microstructure and crystallization kinetics.** Polymer 42 (2001) 8425-8434.
25. J. S. Chung, H. S. Cho, Y. G. Ko, W. Y. Lee. **Preparation of the Ziegler-Natta/metallocene hybrid catalysts on SiO<sub>2</sub>/MgCl<sub>2</sub> bissuport ethylene polymerization.** Journal of Molecular Catalyst A: Chemical 144 (1999) 61-69.
26. F. López-Linares, A. D. Barrios, H. Ortega, J. O. Matos, P. Joskowicz. **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.
27. M. Ahmandi, R. Jamjah, M. Nekoomanesh, G. Hossein Z. H. Arabi. **Ziegler-Natta/Metallocene hybrid catalyst for ethylene polymerization.** Macromolecular Reaction Engineering 1 (2007) 604-610.
28. F. P. Alt, L. L. Böhm, H. Enderle, J. Berthold. **Bimodal polyethylene. Interplay of Catalyst and Process.** Macromolecular Symposia 163 (2001) 135-143.
29. 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.
30. F. López-Linares, A. D. Barrios, H. Ortega, A. Karam, G. Agrifoglio, E. González. **Modification of polyethylene polydispersity by blending a Ziegler-Natta catalyst with a group of IV-half metallocene or scorpionate complexes.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 179 (2002) 87–92.

31. H.T. Liu, C. R. Davey, P. P. Shirokdar. **Bimodal polyethylene products from UNIPOL Single gas Phase Reactor using Engineered Catalyst.** *Macromolecular Symposia* 195 (2003) 309-316.
32. A. Vidar, D. Tore, F. Arild, O. Espen. **Polyethylenes manufactured using a dual site chromium oxide/metallocene catalyst.** Patent WO9940131A1; 1999.
33. A. Carrero, R. Van Grieken, B. Paredes. **Ethylene polymerization with methylaluminoxane/(nBuCp<sub>2</sub>)ZrCl<sub>2</sub> catalyst supported on silica and silica-alumina at different Al<sub>MAO</sub>/Zr molar ratios.** *Journal of Applied Polymer Science* 120 (2011) 599-606.
34. R. Blom, I. M. Dahl, and O. Swang. **Methyl side chain formation on the CrCp<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst during polymerisation of ethylene: Spectroscopic analyses and theoretical modelling.** *Journal of Catalysis* 194 (2000) 352-363.
35. J. S. Overby, N. J. Schoell, T. P. Hanusa. **Synthesis and characterization of chromocenes containing bulky cyclopentadienyl ligands.** *Journal of Organometallic Chemistry* 560 (1998) 15-19.
36. J. Aguado, G. Calleja, A. Carrero, J. Moreno. **One-step synthesis of chromium and aluminum containing SBA-15 materials. New Phillips catalyst for ethylene polymerization.** *Chemical Engineering Journal* 137 (2008) 443-452.
37. N.M. Bravaya, E.F. Faingol'd, E.A. Sanginov, A.N. Panin, O.N. Babkina, S.L. Saratovskikh, O.N. Chukanova, A.G. Rybenko, E.N. Ushakov. **Modification of catalytic properties of homogeneous metallocene catalytic systems in propylene polymerization under action of triisobutylaluminum and Lewis bases.** *Studies in Surface Science and Catalysis* 161 (2006) 77-86.
38. B. Liu, P. Sindelar, Y. Fang, K. Hasebe, M. Terano. **Correlation of oxidation states of surface chromium species with ethylene activity for Phillips CrO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst modified by Al-alkyl cocatalyst.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 238 (2005) 142-150.
39. K. Jordens, G.L. Wilkes, J. Janzen, D.C. Rohlffing, M.B. Welch. **The influence of molecular weight and thermal history on the thermal, rheological, and mechanical properties of metallocene-catalyzed linear polyethylenes.** *Polymer* 41 (2000) 7175-7192.
40. A. Köppl, H. G. Alt. **Heterogeneous metallocene catalysts for ethylene polymerization.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 165 (2001) 23-32.
41. X. Sun, H. Shen, B. Xie, W. Yang, M. Yang. **Fracture behavior of bimodal polyethylene: Effect of molecular weight distribution characteristics.** *Polymer* 52 (2011) 564-570.
42. M. A. Smith, R. F. Lobo. **A fractal description of pore structure in block-copolymer template mesoporous silicates.** *Microporous and Mesoporous Materials* 131 (2010) 204-209.
43. P. J. DesLauriers, M. P. McDaniel, D. C. Rohlffing, R. K. Krishnaswamy, S. J. Secora, E. A. Benham, P. L. Maeger, A. R. Wolfe, A. M. Sukhadia, B. B. Beaulieu. **A comparative study of multimodal vs. bimodal polyethylene pipe resins for PE-100 applications.** *Polymer Engineering and Science* 45 (2005) 1203-1213.

44. J. Moreno, R. Van Grieken, A. Carrero, B. Paredes. **Developments of novel chromium oxide/metallocene hybrid catalyst for bimodal polyethylene.** *Polymer* 52 (2011) 1891-1899.
45. G. Calleja, J. Aguado, A. Carrero, J. Moreno. **Preparation, characterization and testing of Cr/AlSBA-15 ethylene polymerization catalyst.** *Applied Catalysis A: General* 316 (2007) 22-31.
46. G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp. **Handbook of heterogeneous catalysis.** Vol: 5. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1997. ISBN: 3527292128.



