

TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: DOCTORADO EN POLÍMEROS

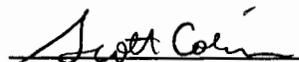
AUTOR: ROGELIO ALICAVAN CHARLES GALINDO FIRMA

TITULO: “Polimerización de Etileno en Fase Heterogénea con el Sistema Hidruro-Alumohidruro de Zirconoceno (nBuCp)₂ZrHAlH₄ Soportado en Silica y Activado con MAO”.

ASESORES: Dra. Odilia Pérez Camacho FIRMA



Prof. Scott Collins FIRMA



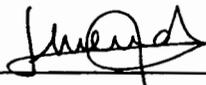
El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

Un documento clasificado como Abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular del Centro de Información o del Director General del CIQA.

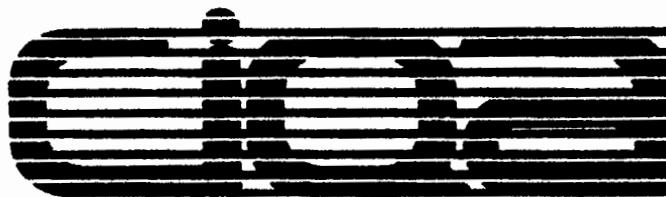
Saltillo, Coahuila, a 2 de Octubre de 2006



Sello de la Institución



Dr. Juan Méndez Nonell
Firma del Director General del CIQA



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

TESIS

**POLIMERIZACIÓN DE ETILENO EN FASE HETEROGÉNEA CON
EL SISTEMA HIDRURO-ALUMOHIDRURO DE ZIRCONOCENO
(nBuCp)₂ZrHAlH₄ SOPORTADO EN SÍLICA Y ACTIVADO CON MAO**

Presentada por:

ROGELIO ALICAVAN CHARLES GALINDO

Para obtener el grado de:

DOCTOR EN POLÍMEROS

Asesores:

Dra. Odilia Pérez Camacho

Dr. Scott Collins

Saltillo, Coahuila

Octubre 2006

CENTRO DE INVESTIGACION EN QUIMICA APLICADA
Programa de Doctorado en Polímeros

TESIS

**Polimerización de Etileno en Fase Heterogénea con el Sistema Hidruro-Alumohidruro
de Zirconoceno (nBuCp)₂ZrHAIH₄ Soportado en Silica y Activado con MAO**

Presentada por:

ROGELIO ALICAVAN CHARLES GALINDO

Para obtener el grado de:

DOCTOR EN POLÍMEROS

Asesorado por:

**Dra. Odilia Pérez Camacho
Prof. Scott Collins**

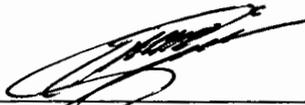
SINODALES



Dr. Alfredo Rosales Jasso
Presidente



Dr. Ricardo Acosta Ortiz
Secretario



Dr. Eduardo Manuel Arias Marín
1er. Vocal



Dra. Catalina María Pérez Berumen
2do. Vocal



Dr. Raúl Javier Revilla Vázquez
3er. Vocal

DECLARACIÓN

Declaro que la información contenida en la Parte Experimental así como en la Parte de Resultados y Discusiones de este documento y que forman parte de las actividades de investigación y desarrollo realizadas durante el período que se me asignó para llevar a cabo mi trabajo de tesis, será propiedad del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Saltillo, Coahuila a 2 de Octubre de 2006



ROGELIO ALICAVAN CHARLES GALINDO

Nombre y Firma

5.6.6 Reacciones de Polimerización a Escala Piloto.....	53
VI. RESULTADOS.....	57
6.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL $(nBuCp)_2ZrHALH_4$	58
6.2 POLIMERIZACIONES EN FASE HOMOGÉNEA	63
6.3 OBTENCIÓN DE POLIETILENO (PE) EN FASE HOMOGÉNEA UTILIZANDO LOS SISTEMAS $(nBuCp)_2ZrHALH_4/MAO$ Y $(nBuCp)_2ZrCL_2/MAO$	63
6.4 INMOVILIZACIÓN DEL $(nBuCp)_2ZrHALH_4$ SOBRE SÍLICA GEL MODIFICADA	65
6.4.1 Estudio de las condiciones de polimerización de etileno con el precatizador $(nBuCp)_2ZrHALH_4$ soportado en sílica gel.	67
6.4.2 Reacciones de Polimerización de Etileno Utilizando $(nBuCp)_2ZrHALH_4$ Soportado en Sílica Gel Modificada con MAO ($MSiO_2$) a Diferentes Porcentajes en Peso de Zr:Si.....	69
6.4.3 Reacciones de Polimerización de Etileno con el precatizador $(nBuCp)_2ZrHALH_4$ soportado en sílica modificada con MAO y TMA.....	72
6.5 REACCIONES DE POLIMERIZACIÓN DE ETILENO UTILIZANDO $(nBuCp)_2ZrHALH_4$ SOPORTADO EN SÍLICA PQ MODIFICADA CON MAO Y EN PRESENCIA DE TIBAL.....	78
6.6 REACCIONES DE POLIMERIZACIÓN DE ETILENO UTILIZANDO $(nBuCp)_2ZrHALH_4$ SOPORTADO EN SÍLICA PQ MODIFICADA CON MAO Y ACTIVADO CON MAO.....	84
6.6.1 Reacciones de Polimerización a Nivel de Química Combinatoria	90
6.6.2 Polimerización de Etileno con el Sistema $(nBuCp)_2ZrHALH_4/MSiO_2/MAO$ [Al:Zr 10:1] a Nivel Combinatorio.....	93
6.6.3 Reacciones de la Homo y Copolimerización de Etileno y 1-hexeno con el Sistema $(nBuCp)_2ZrHALH_4/MSiO_2/MAO$ a Nivel Piloto.....	96
VII. CONCLUSIONES	100
VIII. TRABAJO FUTURO.....	102
APÉNDICES	103
A-I SÍNTESIS DEL DICLORURO DE ZIRCONOCENO $(nBuCp)_2CpZrCL_2$	103
A-II SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL DICLORURO DE N-BUTILCICLOPENTADIENILZIRCONOCENO $[(nBuCp)_2ZrCL_2]$	104
B-I CARACTERIZACIÓN DE LA SÍLICA UTILIZADA COMO SOPORTE.....	110
B-II MORFOLOGÍA DE LA SÍLICA PQ Y SÍLICA GEL UTILIZADAS COMO SOPORTE ANALIZADAS POR SEM	110
C-I ETAPAS DE POLIMERIZACIÓN EN FASE HETEROGÉNEA.....	113
XVI. REFERENCIAS.....	115

Resumen

Los catalizadores de sitio único soportados son empleados en la industria para la fabricación de diferentes poliolefinas, tales como el polietileno y el polipropileno. La heterogenización de los catalizadores metallocenos ha sido de gran importancia en la industria por tres razones, para mejorar la morfología y densidad de masa del polímero, reducir la contaminación en los reactores y reducir la cantidad de metilaluminoxano (MAO).

A pesar de los numerosos tipos de soportes inorgánicos y poliméricos utilizados para la inmovilización de catalizadores, la sílica (SiO_2), ha sido uno de los materiales más efectivos para soportar los metallocenos.

En este trabajo se determinó el método de heterogenización o inmovilización de un nuevo sistema catalítico, basado en metallocenos, el hidruro-alumohidruro de n-butilciclopentadienilzirconoceno $[(\text{nBuCp})_2\text{ZrHAlH}_4]$, el cual fue obtenido a partir del $(\text{nBuCp})_2\text{ZrCl}_2$ e hidruro de litio y aluminio (LiAlH_4).

El $(\text{nBuCp})_2\text{ZrHAlH}_4$ fue heterogenizado en sílica gel y sílica PQ, estableciendo las condiciones óptimas de soporte como disolvente, temperatura, relaciones Al:Zr, y tratamiento previo de la sílica, con base a la actividad catalítica mostrada por el sistema heterogenizado y activado con MAO en la polimerización de etileno.

El nuevo sistema catalítico soportado se probó en la polimerización y copolimerización de etileno y 1-hexeno en “slurry” o suspensión, en diferentes tipos de reacciones, a escala “bench” (600 mL), a nivel piloto (1 galón) y en un equipo de química combinatoria PPR (Parallel Polymerization Reactor) en pequeños reactores de 6 mL.

Las polimerizaciones en suspensión a escala “bench” con el sistema catalítico soportado fueron comparadas con el sistema análogo en fase homogénea bajo las mismas condiciones de polimerización de etileno, mostrando una ligera disminución en la actividad catalítica y un aumento en la polidispersidad del polímero obtenido.

Parte de las reacciones de polimerización de etileno a escala “bench” (reactor de 1 L) se llevaron a cabo en la Universidad de Akron (Oh, USA) con el sistema catalítico desarrollado en CIQA, heterogenizado en sílica PQ, donde se probó otro tipo de activador de Al diferente al MAO, como es el TIBAL (triisobutilaluminio).

Las reacciones a nivel de química combinatoria en el PPR se llevaron a cabo en colaboración con el CID (Lerma, Edo. de México), de los resultados obtenidos en el PPR se pudo evaluar la efectividad del nuevo sistema catalítico a temperaturas entre 80 y 90°C.

A nivel piloto, el sistema $(n\text{BuCp})_2\text{ZrHAlH}_4$ soportado en sílica (MSiO_2) y activado con MAO, se probó en reacciones de homo y copolimerización de etileno y 1-hexeno a diferentes relaciones de comonómero, mostrando altas actividades catalíticas, además de un aparente aumento en la incorporación de 1-hexeno, al aumentar la concentración de comonómero en la alimentación del reactor en el rango de 1-5%.

I.- Antecedentes

Los polietilenos son importantes polímeros olefínicos que cada año van alcanzando un crecimiento de consumo más significativo. Son resinas termoplásticas producidas mediante diversos procesos a diferentes presiones en los que se utilizan sistemas catalíticos. Como resultado se obtienen diferentes tipos de polietilenos (baja densidad, lineal de baja densidad y de alta densidad). Por lo general, todos los polietilenos son excelentes aislantes eléctricos, y son inertes a los disolventes orgánicos y a compuestos químicos.

Estos materiales son de gran importancia dentro del sector de empaque-envase, revestimiento de cables, en la fabricación de tuberías, películas y fibras, así como también en componentes de piezas automotrices, entre otras [1].

La demanda global para todos los tipos de polietilenos (PE) excedió 50 millones de toneladas en el 2001 y tuvo un crecimiento anual aproximado del 4.7%, con lo que se proyectó una demanda de 63.4 millones de toneladas para el 2006 [2]. En México, el consumo aparente de PE en el año 2003 fue de 1.3 millones de toneladas.

Desde 1869 se conocen diferentes informes sobre polímeros provenientes de monómeros olefínicos, los cuales por estar en estado gaseoso tienen poca tendencia a polimerizar; así pasaron algunos años antes de lograr la polimerización del etileno, y en 1898, Von Pechmann obtuvo el primer polietileno a partir del diazometano (CH_2N_2) [3,4].

A principio de los años 1930's la compañía Británica Imperial Chemical Industries (ICI) inició un programa con la finalidad de investigar reacciones químicas a alta presión de algunos compuestos orgánicos, entre ellos el etileno [4].

En 1933 los químicos e ingenieros W. Faucett, G. Paton, W. Perrin y G. Williams, polimerizaron etileno a altas presiones y temperaturas y en 1939 este descubrimiento permitió a la empresa ICI la primera producción comercial de polietileno de baja densidad (LDPE) [4,5].

1.1 Breve Historia de los Catalizadores para Polimerizar Etileno

Los primeros procesos para la obtención de polietileno se llevaron a cabo a partir de etileno utilizando peróxidos como iniciadores de radicales libres (peróxido de benzoilo), con altas presiones (1000 a 3000 atm) y temperaturas entre 100 y 300°C, produciendo polímeros de cadenas largas y cadenas cortas ramificadas, dando por consecuencia un polietileno de baja densidad y de baja cristalinidad [5].

Durante los años 1950's, Karl Ziegler en el Instituto Max Planck en Alemania y simultáneamente los investigadores en los laboratorios de Phillips Petroleum en Oklahoma y de Standard Oil en Indiana, descubrieron nuevos tipos de catalizadores a base de metales de transición para la polimerización de etileno a bajas presiones entre 100 y 300 atm y temperaturas entre 25 y 100°C [4,5].

1.1.1 Catalizador de Phillips

En 1954 se desarrolló el proceso Phillips para la compañía Phillips Petroleum, este catalizador es producido por la impregnación de CrO₃ (en solución) en partículas de sílica, en donde se deposita el 1% en peso de Cr. Una vez soportado sobre la sílica, el material es calcinado hasta llegar a una temperatura de 800°C, a esta temperatura toda el agua y muchos de los grupos hidroxilos son eliminados y el cromo presente en la superficie de la sílica se encuentra como cromato Cr (IV) (Figura 1) [6,7].

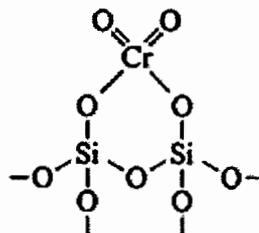


Figura 1.- Catalizador de Phillips [6,7]

Con este catalizador se obtuvo polietileno de alta densidad (HDPE) con un rendimiento muy alto (mayor del 95%) y hasta la fecha este proceso sigue vigente.

1.1.2 Catalizador de Standard Oil

En la misma década de los 50's se desarrollo un catalizador algo similar al utilizado por la empresa Phillips, este fue desarrollado por la compañía Standard Oil (Indiana) y fue el primero de los catalizadores descubiertos para la obtención del polietileno. El sistema consiste típicamente de MoO_3 soportado en alúmina o sílica, el cual es calcinado a altas temperaturas (entre 600 y 800°C).

A diferencia del catalizador de Phillips, en este caso es necesario reducir al precursor ($\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ ó $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$) con hidrógeno a temperatura elevada antes de ser usado en las reacciones de polimerización. A pesar del extenso desarrollo y numerosos estudios sobre este sistema catalítico, el proceso nunca se llegó a comercializar [8].

1.1.3 Catalizadores Ziegler-Natta

En la década de los 50's el Profesor Karl Ziegler y sus estudiantes del Instituto Max Plank-Mülheim descubrieron que era posible polimerizar etileno de alta densidad utilizando condiciones moderadas de temperatura y presión, empleando tetracloruro de titanio (TiCl_4) activado con cloruros de alquil aluminio (AlEt_2Cl ó $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$). Este proceso fue designado por Ziegler como "Mülheim Atmospheric Polyethylene Process" [5,9,10].

Posteriormente, Giulio Natta del Instituto Politécnico de Milán, empleando el mismo sistema logró polimerizar propileno obteniendo un producto semicristalino, el cual era una mezcla de polipropilenos [9] conteniendo cadenas con diferentes arreglos del sustituyente metilo, lo que hoy se conoce como microestructura atáctica (orientación del grupo metilo al azar) e isotáctica (orientación del metilo hacía el mismo lado), extrayendo la parte cristalina con disolventes. Natta utilizó además el $\alpha\text{-TiCl}_3$ sintetizado a partir de la reducción del TiCl_4 con H_2 a altas temperaturas, obteniendo con este catalizador polímeros mucho más cristalinos de polipropileno y poliestireno los cuales nunca antes habían sido sintetizados con alto grado de estereoespecificidad (isotacticidad mayor del 90%) [10].

En reconocimiento a sus investigaciones y aportaciones en el área de las macromoléculas las cuales revolucionaron la industria de los plásticos, Ziegler y Natta recibieron el Premio Nobel de Química en el año de 1963 [6, 10-14].

Desde su descubrimiento los sistemas Ziegler-Natta fueron objeto de intensas investigaciones, por lo que han podido clasificarse por generaciones. Los catalizadores de Ziegler-Natta modernos son una mezcla de compuestos sólidos y líquidos, los cuales generalmente contienen $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ y hasta la fecha son sistemas utilizados para la obtención de polietileno de alta densidad [13].

1.1.4 Generaciones de los catalizadores de Ziegler-Natta

Los catalizadores Ziegler-Natta de primera generación, están basados en una sal de TiCl_4 y un halogenuro de alquilo principalmente AlEt_2Cl , que actúa como cocatalizador, estos sistemas se caracterizan por ser insolubles en disolventes orgánicos; sin embargo, son activos en fase heterogénea con los cuales se logró obtener polietileno de alta densidad y polipropileno de baja isotacticidad cerca del 90% [10,12].

Los catalizadores de segunda generación consisten de $\delta\text{-TiCl}_3$ el cual tiene una estructura cristalina definida y una mayor área superficial, en donde los centros de Ti quedan menos impedidos a la coordinación de las olefinas. El $\delta\text{-TiCl}_3$ fue activado con AlEt_2Cl , y se logró obtener como un sólido de mayor área superficial en comparación con los sistemas Ziegler-Natta de primera generación, con lo que se mejoró la actividad catalítica en la obtención de polietileno de alta densidad y polipropileno de mayor grado de isotacticidad alrededor del 94% [10,12].

Con los catalizadores de tercera generación se lograron altas actividades en la polimerización de etileno y propileno, utilizando MgCl_2 como soporte ($\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$). En esta etapa se utilizaron además bases de Lewis como agentes donadores de electrones, lo que hizo posible que el catalizador fuera más activo y estereoespecífico (95% de isotacticidad). En estos

sistemas se utilizó benzoato de etilo como donador interno (D_i) combinado con alquilaluminio como cocatalizador y *p*-toluato de metilo como donador externo (D_e) [12].

Los catalizadores de cuarta generación se diferencian de sus antecesores por la forma del soporte, en este caso se utiliza polialquilalcoxisilanos los cuales sirve como un donador externo (D_e) y se utilizaron ésteres de ácido ftálico como donadores internos (D_{ii}), con este sistema se obtuvieron altas actividades catalíticas y polipropileno de muy alta isotacticidad (mayor del 99%) [12].

En la Tabla 1 se muestra a manera de resumen las diferentes generaciones comerciales de catalizadores Ziegler-Natta, el precatalizador, cocatalizador, tipo de soporte y morfología de los polímeros que producen.

Tabla 1: Diferentes generaciones de catalizadores Ziegler-Natta para la polimerización de α -olefinas

Generaciones Ziegler-Natta		Innovación			Isotacticidad (%)
		Precatalizador	Cocatalizador	Soporte	
Primera generación	1957	$TiCl_4$	$AlEt_3$	-	90
Segunda generación	1973	$\delta-TiCl_3$	$AlEt_2Cl$	-	> 94
Tercera generación	1980	$TiCl_4/(D_i)$	$AlEt_2Cl/(D_e)$	$MgCl_2$	> 95
Cuarta generación	1991	$TiCl_4$	$AlEt_2Cl/(D_{ii})$	$MgCl_2/SiO_2 (D_{ee})$	> 99

D_i =benzoato de etilo (Figura 2)

D_e = *p*-toluato de metilo (Figura 3)

D_{ii} = ésteres de ácido ftálico (Figura 4)

D_{ee} = polialquilalcoxisilanos (Figura 5)

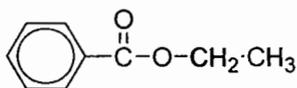


Figura 2.- benzoato de etilo

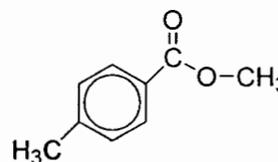


Figura 3.- p-toluato de metilo

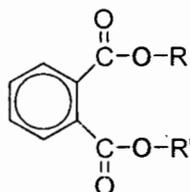


Figura 4.- ésteres de ácido ftálico

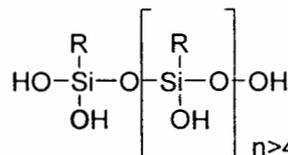
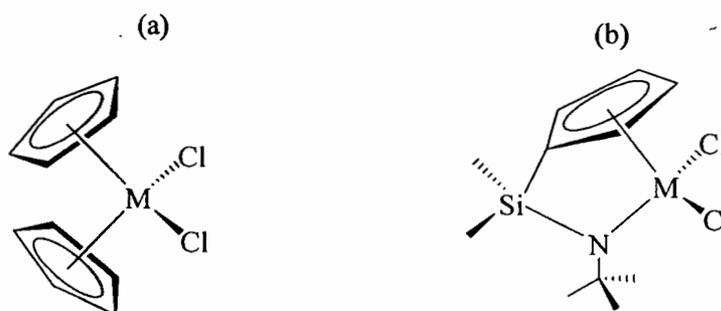


Figura 5.- polialquilalcoxisilanos

R, R' = alquilo

Los catalizadores Ziegler-Natta de quinta generación corresponden a los complejos de TiCl_4 soportados en cloruro de magnesio (MgCl_2) conteniendo un nuevo tipo de donadores de electrones (1,3-diéteres), los cuales fueron utilizados como donadores internos. Estos resultan altamente activos y se produjo polipropileno altamente isotáctico sin la necesidad de utilizar una base de Lewis externa; sin embargo, estos sistemas nunca fueron comercializados [12].

La sexta generación de catalizadores Ziegler-Natta son los llamados metallocenos y complejos de geometría “constrained” (Figura 6). Los catalizadores de sitio único (SSC) activos en fase homogénea, mostraron ser una generación mas avanzada de los sistemas catalíticos de Ziegler-Natta.



M = Ti, Zr, Hf

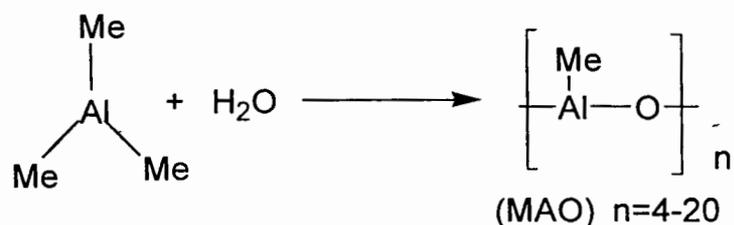
Figura 6.- (a) Metaloceno y (b) Constrained

1.1.5 Catalizadores de Sitio Único (SSC) Metallocenos

Los primeros catalizadores a base de Ti utilizados en la polimerización de etileno en fase homogénea, fueron desarrollados en 1957 por el grupo de Natta y Breslow [18, 19]. La introducción de ligantes orgánicos como ciclopentadieno (Cp) en los complejos de Ti dio lugar a la obtención de catalizadores solubles en disolventes orgánicos. Sus estudios reportaron que el Cp_2TiCl_2 podía ser activado con AlEt_2Cl , mostrando una actividad significativa en la polimerización del etileno; sin embargo, no presentó actividad en la polimerización de propileno [14,15,16].

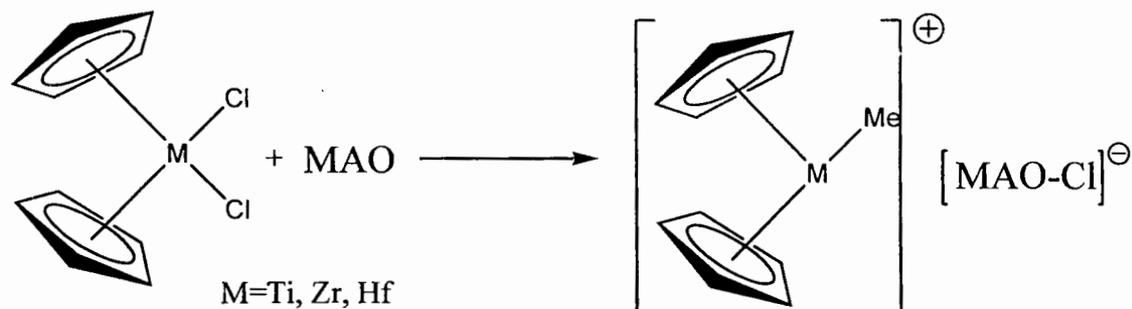
Posteriormente, diferentes catalizadores con metales de los grupos 4, 5 y 6, de la tabla periódica, fueron probados en la polimerización de α -olefinas en fase homogénea, encontrando que los del grupo 4 (Ti, Zr, Hf) mostraron mejores actividades [17,18,19]. Sin embargo, no fue hasta el descubrimiento de los alquilaluminoxanos como activadores, que los metallocenos generaron mejores actividades catalíticas que los sistemas originales Ziegler-Natta [13].

Los alquilaluminoxanos como el metilaluminoxano (MAO) provienen de la hidrólisis parcial y suave del trimetilaluminio, formado in situ, en presencia de pequeñas cantidades de agua en el sistema catalítico (Esquema 1) [20].



Esquema 1.- Obtención del MAO a partir de la hidrólisis controlada de trimetilaluminio con agua.

En 1976 Sinn y Kaminsky sintetizaron en forma aislada el MAO, el cual en combinación con metallocenos principalmente zirconocenos (Esquema 2), mostraron ser sistemas altamente activos en la polimerización de etileno y propileno [16,21,22].



Esquema 2.- Activación de metallocenos con metilaluminoxano (MAO)

Con el descubrimiento de los sistemas catalíticos metalloceno/MAO se inició una nueva era en la polimerización de olefinas. A partir de ese momento, los catalizadores basados en metales del grupo 4 han sido objeto de intensas investigaciones [15,23], ya que los complejos metallocenos pueden contener diferentes ligandos: ciclopentadienilo (Cp), indenilo (Ind) o fluorenilo (Flu), además de una amplia gama de sustituyentes capaces de generar diferentes ambientes estéricos y electrónicos sobre el centro metálico [20].

A principios de los 80's Brintzinger y Kaminsky reportaron la síntesis de nuevos metallocenos útiles en la polimerización de etileno y α -olefinas, los cuales poseen ligandos puenteados llamados *ansa*-metallocenos (Figura 7). Estos poseen una determinada simetría y estructura fija y pueden ser utilizados para controlar la estereoselectividad en la polimerización, por lo que fueron llamados catalizadores a la medida [15].

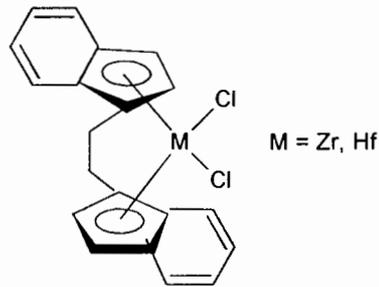


Figura 7.- ansa-metalloceno $[\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2]$ [15]

En la figura 8 se muestra una serie de metallocenos con diferentes tipos de ligantes, sustituyentes y complejos ansa, reportados por Sinn y Kaminsky, activos en la polimerización de etileno y α -olefinas [13].

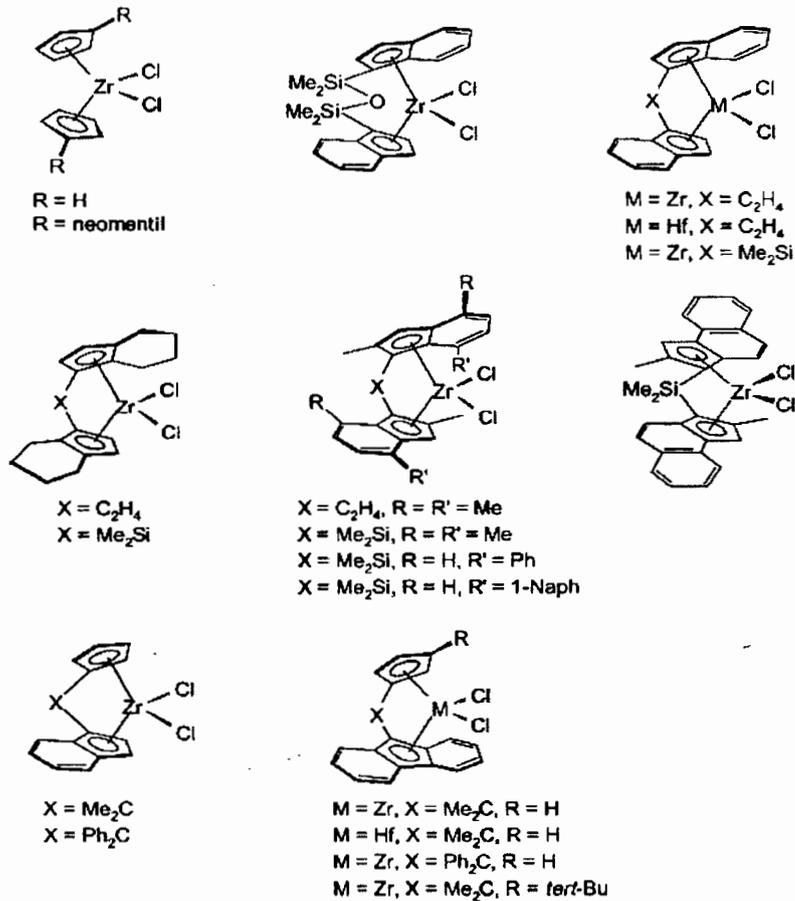


Figura 8.- Estructuras de los metallocenos utilizados por Sinn y Kaminsky para la polimerización de etileno y propileno [13]

1.2 Cocatalizadores de Alquilaluminoxanos

De manera análoga a los cocatalizadores convencionales de alquilaluminio usados en los sistemas tradicionales de Ziegler-Natta, los alquilaluminoxanos son capaces de activar los metalocenos, jugando un papel muy importante en la obtención de polietileno, ya que generan sistemas con actividades catalíticas muy altas, debido a que son superácidos de Lewis muy potentes.

Desde los años 50's es bien conocido que los compuestos de alquilaluminio pueden reaccionar con el agua para formar nuevos compuestos los cuales contienen enlaces aluminio-oxígeno, comúnmente denominados aluminoxanos [24a, b].

Los trabajos de Manyik y colaboradores [24a, b] mostraron que los aluminoxanos sustituidos con grupos alquilo (alquilaluminoxano) pueden ser cocatalizadores altamente activos para la polimerización de olefinas en combinación con metalocenos de los grupos 4, 5 y 6 [24a].

El término alquilaluminoxano es comúnmente utilizado para denotar compuestos en los cuales los grupos pendientes sobre el aluminio son sustituyentes orgánicos, además de ser considerados como compuestos oligoméricos de aluminio, estos pueden estar representados por la fórmula general $[(R)Al(O)]_n$ en donde R puede ser un grupo alquilo como es el metilo (CH_3), etilo (C_2H_5), propilo (C_3H_7), butilo (C_4H_9) y pentilo (C_5H_{11}) y n es un número entero que puede variar desde 1 hasta 20 [24a].

En los primeros reportes de alquilaluminoxanos en los años 50's [22,24b] se especuló sobre su estructura como cadenas lineales (Figura 9) o cíclicas (Figura 10) formadas por átomos de aluminio y oxígeno en forma alternada [22,24a].

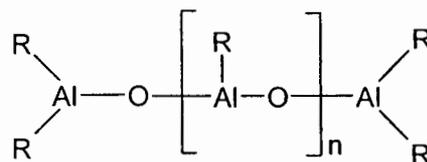


Figura 9.- Representación lineal del MAO

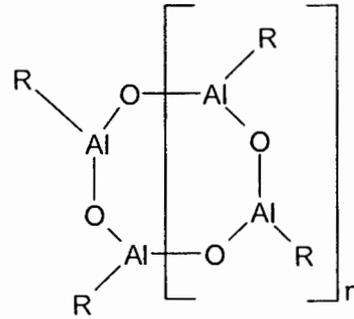


Figura 10.- Representación cíclica del MAO

Sin embargo, en los últimos años se ha demostrado por RMN de ^1H , que el MAO presenta una diversidad de formas que pueden ser lineales o cíclicas, también se han propuesto diferentes modelos en los cuales se puede agrupar en cúmulos o agregados tridimensionales como se muestra en la figura 11 [22,25].

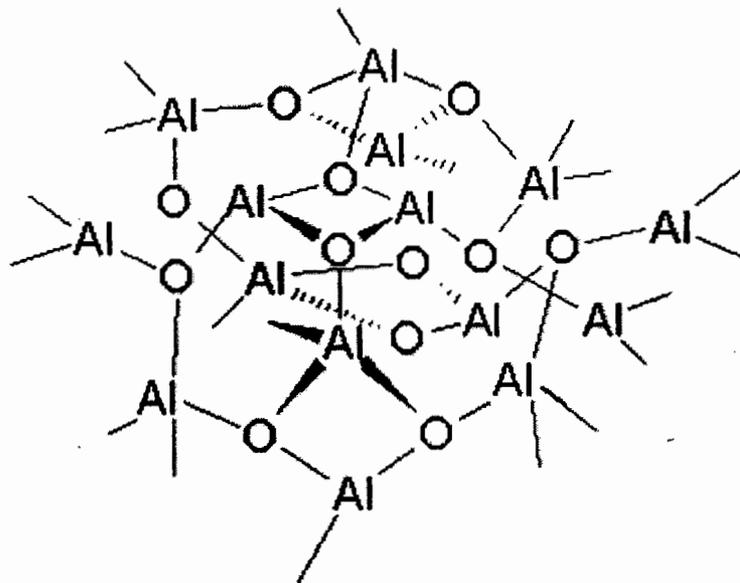


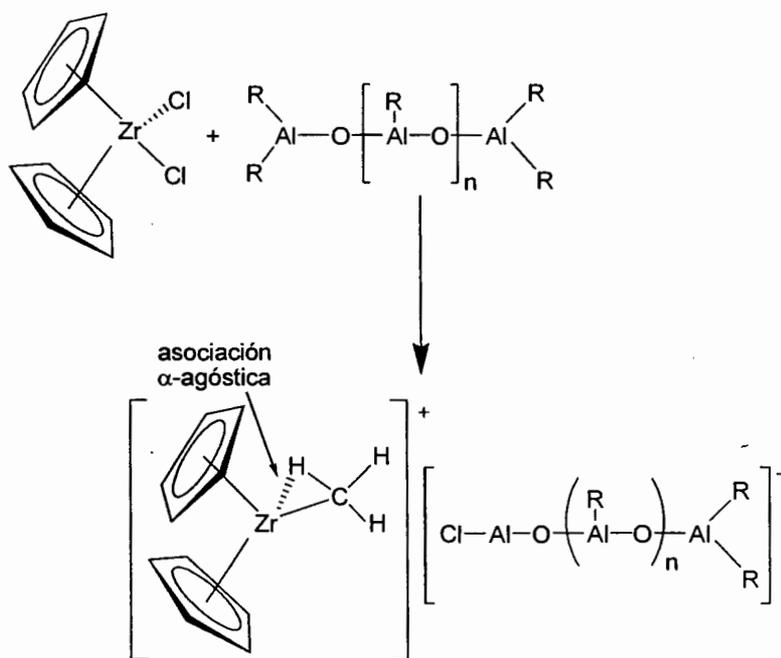
Figura 11.- Representación de la estructura del MAO en forma tridimensional [22]

1.3 Mecanismo de Polimerización con Catalizadores Metallocenos (Cossee-Arlman)

El mecanismo descrito por Cossee y Arlman para las reacciones de polimerización de olefinas y α -olefinas con complejos metallocenos o catalizadores de sitio único, es de las propuestas más aceptadas con mayores evidencias experimentales en la identificación de los intermediarios de reacción [21].

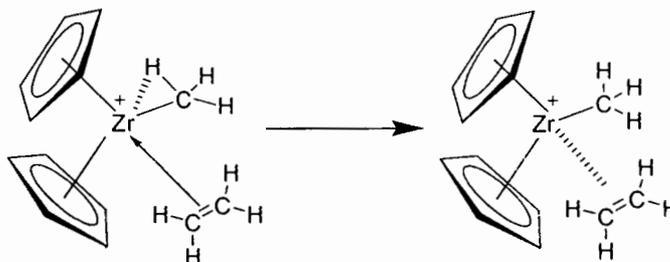
El metilaluminoxano (MAO) funciona como activador en los sistemas catalíticos basados en metallocenos para la polimerización de olefinas como el etileno actuando de la siguiente forma:

Primero reacciona con uno de los cloruros lábiles del zirconoceno, desprendiéndolo fácilmente del metal y generando la especie catiónica, después el MAO reemplaza uno de los cloruros por metilo (Esquema 3). La reacción de sustitución de cloro por metilo y la abstracción o ionización puede ser simultánea, o en el orden inverso.



Esquema 3

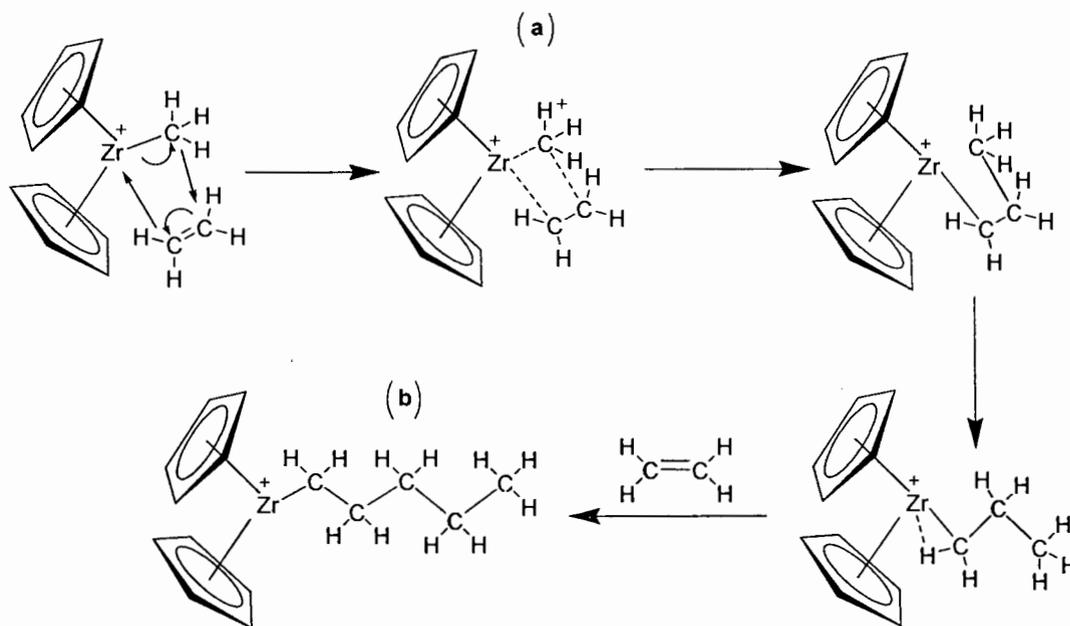
El zirconoceno cargado positivamente puede ser estabilizado por una asociación α -agóstica del hidrógeno del metilo; sin embargo, el zirconio aún está deficiente de electrones, y al estar en contacto con una olefina ésta puede coordinarse al centro metálico (Esquema 4).



Esquema 4

Esta coordinación estabiliza la especie activa y los electrones del enlace zirconio-carbono se desplazan para formar un enlace entre el carbono del metilo sustituido y uno de los carbonos de la olefina. Entre tanto, el par electrónico que había participado del enlace alqueno-complejo metálico se desplaza para formar un enlace entre el zirconio y uno de los carbonos del etileno, formando una especie de cuatro centros (Esquema 5a), que da lugar a la inserción de la olefina en el enlace Zr-C. Posteriormente la cadena en crecimiento migra a la posición original.

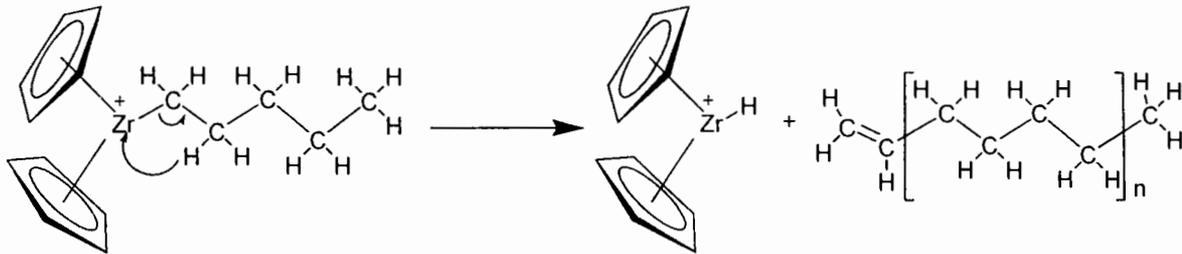
El zirconio de la especie activa queda coordinado tal como empezó, después de la migración de la cadena polimérica con un grupo etileno más en la cadena en crecimiento (Esquema 5b).



Esquema 5

Como el zirconoceno presenta nuevamente deficiencia de electrones (Esquema 5b), puede aparecer otro monómero de etileno y coordinarse del mismo modo que lo hizo el primero, dando lugar al crecimiento de la cadena polimérica en un ciclo repetitivo de coordinación, inserción y migración de las cadenas, generando un polietileno lineal sin ramificaciones.

La terminación de la cadena polimérica ocurre principalmente por la reacción de β -eliminación de hidrógeno. La reacción de eliminación ocurre cuando un hidrógeno del carbono β de la cadena en crecimiento es transferido al metal formando un enlace $\text{M}-\text{H}$ dejando al polímero con un doble enlace terminal. Nuevamente, la especie $\text{Cp}_2\text{Zr}^+-\text{H}$ es propensa a la inserción de una nueva olefina, que continua con la reacción de polimerización (Esquema 6).



Esquema 6

1.4 Tipos de Polietilenos

Los polietilenos producidos con los catalizadores tanto de Phillips como Ziegler-Natta son de estructura lineal, los cuales presentan mayor cristalinidad y temperatura de fundido que los polietilenos obtenidos a altas presiones (polimerizaciones radic licas). Estas nuevas resinas fueron clasificadas como polietilenos de alta densidad (HDPE) para distinguirlos de los polietilenos obtenidos a altas presiones los cuales son conocidos como polietilenos altamente ramificados de baja densidad (LDPE) [26].

Al término de los años 70's, se sintetizó y comercializó el polietileno Lineal de Baja Densidad (LLDPE), que fue visto con un interés considerable, ya que muestra propiedades y estructura intermedia entre los polietilenos de alta y baja densidad, obtenidos a bajas y altas presiones respectivamente [26].

En la obtención del polietileno existen dos procesos generales:

- Procesos de Alta Presión los cuales producen:
 - Polietileno de Baja Densidad (LDPE)

- Procesos de Baja Presión con los cuales se obtiene:
 - Polietileno de Alta Densidad (HDPE)
 - Polietileno Lineal de Baja Densidad (LLDPE)
 - Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (UHMWPE)
 - Polietileno de Muy Baja Densidad (VLDPE)

1.4.1 Polietileno de Baja Densidad

El Polietileno de Baja Densidad (LDPE) es un homopolímero muy ramificado (Figura 12) y se le considera como un material semicristalino, tiene una estructura en su mayor parte amorfa, por esta razón su apariencia es traslúcida, y su punto de fusión varía dependiendo del grado de la resina, que va desde 60°C hasta 110°C [26].

A temperaturas menores de 60°C, el LDPE es resistente a la mayoría de los disolventes, ácidos, bases y sales en cualquier concentración. Es impermeable al agua y poco permeable a vapor de gases y puede estar en contacto con alimentos sin presentar ningún riesgo [26].

El LDPE tiene aplicaciones en el sector de envases y empaque, donde sus principales aplicaciones son en bolsas, botellas, envases, laminación, película para forro, y recubrimientos, entre otros [26].

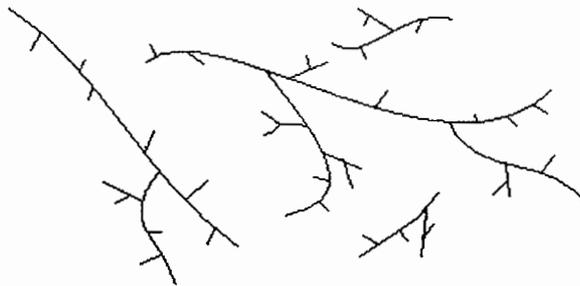


Figura 12.- Estructura del Polietileno de Baja Densidad (LDPE) [26,27]

1.4.2 Polietileno Lineal de Baja Densidad

El Polietileno Lineal de Baja Densidad (LLDPE) se obtiene copolimerizando el etileno con una α -olefina (principalmente el 1-buteno, 1-hexeno ó 1-octeno) a baja presión, utilizando procesos en solución, suspensión o fase gaseosa, en presencia de diferentes tipos de catalizadores [26].

Este polímero presenta una estructura esencialmente lineal con ramificaciones cortas, las formas cristalinas del LLDPE son mas compactas y ello ocasiona que se obtenga una película menos transparente que la formada con el LDPE (Figura 13) [26].

En cuanto a su resistencia química, el LLDPE presenta las mismas características que el LDPE, ya que ambos son de naturaleza no polar. Debido a sus propiedades, puede ser utilizado como película de alimentos empacados al vacío, como son carnes frías y quesos. Dentro de otras aplicaciones se encuentra la fabricación de películas para pañal, costales, bolsas de basura, películas estirables, en la agricultura tiene usos en acolchados y en invernaderos [26].



Figura 13.- Estructura del Polietileno Lineal de Baja Densidad (LLDPE) [26,27]

En contraste con el polietileno de baja densidad el polietileno lineal de baja densidad es un copolímero el cual posee pocas ramificaciones y éstas son muy cortas, lo que le permite la formación de cristales más compactos, lo que induce a una mayor densidad de este material comparado con el LDPE convencional [26].

El comportamiento mecánico de este material es sobresaliente y ha reemplazado al polietileno de baja densidad convencional en algunas de sus aplicaciones como películas, ya que tiene una mayor resistencia al impacto, resistencia química y permite la reducción de calibres en la extrusión de películas [26].

1.4.3 Polietileno de Alta Densidad

El Polietileno de Alta Densidad (HDPE) presenta un alto grado de cristalinidad, siendo así un material opaco donde sus propiedades de cristalinidad y densidad se relacionan con cadenas mejor empaquetadas es decir de una forma mas uniforme, ya que casi no presenta ramificaciones (Figura 14) [28].

Este polímero presenta alta resistencia a sustancias químicas y es inerte a soluciones acuosas, salinas, ácidas y álcalis. Es soluble en disolventes de tipos aromáticos, alifáticos y clorados a altas temperaturas, y solamente es atacado por agentes oxidantes fuertes como lo son el ácido nítrico, peróxido de hidrógeno o halógenos [28].

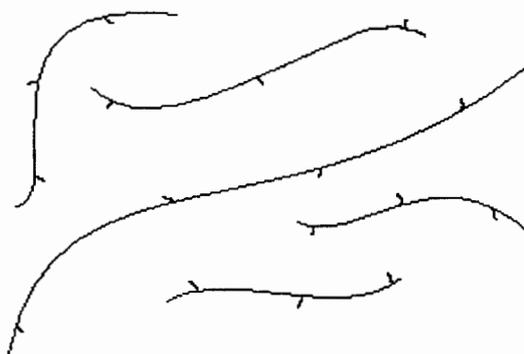


Figura 14.- Estructura del Polietileno Alta Densidad (HDPE) [27,28]

En la figura 15 y 16 se muestra el rango de densidades para cada uno de los diferentes polietilenos antes mencionados así como su temperatura de fusión respectiva [4].

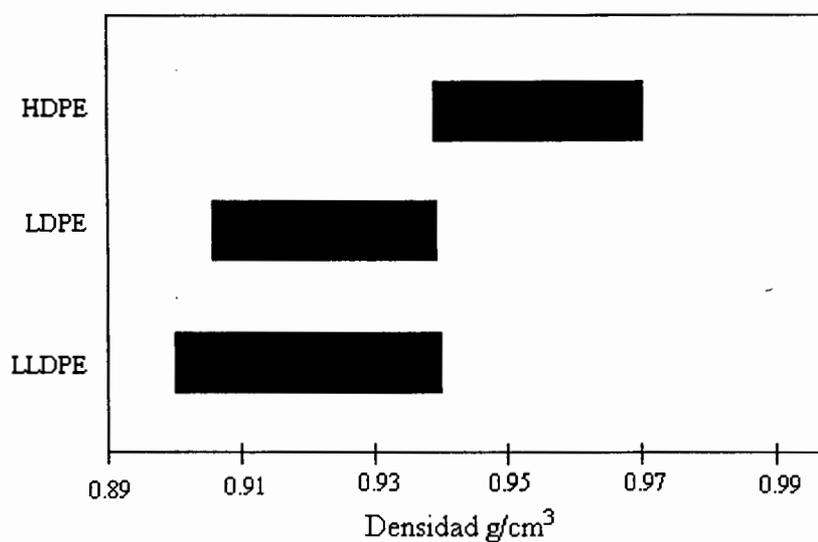


Figura 15.- Densidades de los diferentes tipos de polietilenos [4]

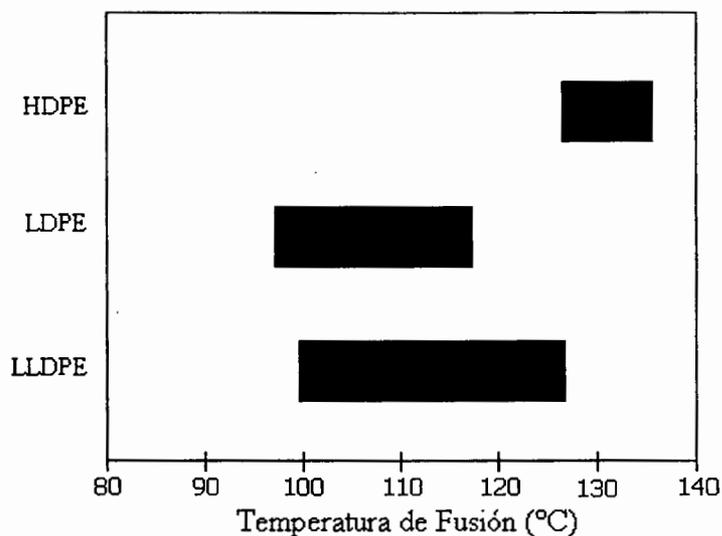


Figura 16.- Temperatura de fusión de los diferentes tipos de polietilenos [4]

1.5 Catalizadores Metallocenos Heterogéneos

A pesar de las grandes ventajas que muestran los catalizadores metallocénicos utilizados en polimerizaciones en fase homogénea, también presentan algunos inconvenientes como por ejemplo, las grandes cantidades de MAO requeridas para formar la especie activa y la baja densidad de masa de los polímeros obtenidos. Una solución que se propuso a estos problemas consistió en heterogenizar el sistema catalítico, es decir utilizar un soporte inorgánico (por ejemplo SiO_2 , Al_2O_3 , zeolitas o MgCl_2), análogo a lo reportado para los complejos Ziegler-Natta, para inmovilizar los metallocenos [23,29].

La naturaleza del soporte y la técnica utilizada para soportar el metalloceno tienen una influencia significativa sobre el sistema catalítico: si se hace reaccionar directamente el compuesto metalloceno con el compuesto inorgánico este se puede degradar al reaccionar con el exceso de agua y grupos hidroxilos contenidos en las sales inorgánicas dando como consecuencia una baja actividad catalítica, por lo que en muchos casos lo que se hace es una modificación de la superficie del soporte, reduciendo el exceso de grupos hidroxilos y agua, para aumentar así la actividad del catalizador [23,30].

Los metallocenos soportados y activados con MAO fueron estudiados por primera vez por Sinn y colaboradores en 1983 [31] y por Kaminsky y col. en 1985 [32]. A partir de esto, muchos tipos de catalizadores metallocenos soportados han sido reportados [29].

La heterogenización de los sistemas catalíticos metalloceno/MAO es de gran importancia en la industria por diferentes razones: (a) requieren de una menor relación de Al/Zr para obtener altas actividades; (b) la posibilidad de activar algunos sistemas metallocenos soportados con alquilaluminios comunes como TIBAL en ausencia de MAO, (c) los polímeros obtenidos presentan mayor densidad de masa y (d) se producen menos residuos en los reactores de polimerización [23,33,34].

1.6 Métodos de Soporte

Ribeiro y colaboradores describieron tres métodos para la inmovilización de los catalizadores metallocenos sobre sílica, los cuales fueron activados con MAO [1,23,29].

El primer método y el más antiguo comprende la inmovilización directa del metalloceno sobre un soporte de sílica, con este método se obtiene baja actividad, ya que el metalloceno puede ser parcialmente degradado al reaccionar con el exceso de grupos OH de la sílica. Una variación de este método es la síntesis *in situ* del metalloceno sobre el soporte. Este proceso tiene la ventaja de que el metalloceno no se descompone durante la polimerización y se previene la contaminación en el reactor, sin embargo este proceso no se ha utilizado de forma comercial [1,23,35].

El segundo método consiste en la desactivación previa del exceso de grupos hidroxilo de la sílica, utilizando compuestos como MAO, alquilaluminio ó clorosilanos, seguido por un lavado, secado y la impregnación del zirconoceno apropiado [1,23].

La actividad del catalizador soportado es frecuentemente baja, pero se puede aumentar utilizando activadores como AlR_3 ó MAO, los cuales pueden reaccionar con las impurezas y servir como agentes alquilantes, además de estabilizar los metalocenos alquílicos catiónicos [1,23,36].

El tercer método produce catalizadores de alta actividad y consiste en un proceso de una sola etapa donde se inmoviliza el metaloceno preactivado con MAO, el cual es soportado sobre los poros de la sílica [1,23].

1.6.1 Tipos de Soportes

Existen muchas publicaciones que describen la heterogenización de los metalocenos sobre diferentes materiales tales como la sílica, alúmina, zeolitas, compuestos de magnesio, entre otros, los cuales han sido utilizados como portadores para este tipo de catalizadores [29,37].

1.6.2 Sílica

A pesar de los numerosos tipos de soportes utilizados para la inmovilización de catalizadores, la sílica (SiO_2) ha sido uno de los materiales más efectivos para soportar los metalocenos [1].

La sílica posee diferentes grupos Si-OH cuyos enlaces dependen de la temperatura de deshidratación, estos pueden ser geminales, vicinales o aislados. Estos grupos se ven representados en la figura 17, donde se representa a la sílica gel sin haber recibido un tratamiento térmico [1,29,38,39].

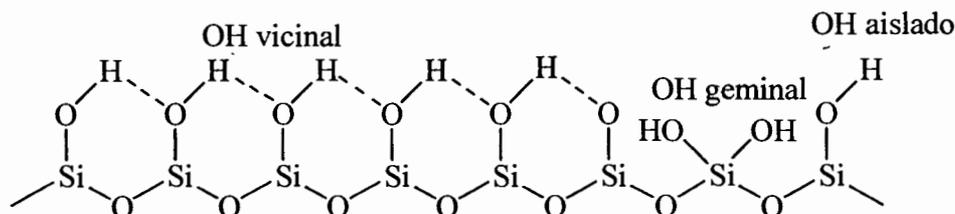


Figura 17.- Grupos OH presentes en la sílica [1]

En la figura 18 se representan los grupos OH presentes en la sílica después de haber recibido un tratamiento térmico, donde se puede observar que conforme ocurre la deshidratación de la sílica la cantidad de grupos OH se ve reducida, teniendo que a temperaturas mayores de 800°C la sílica se encuentra casi deshidratada [1].

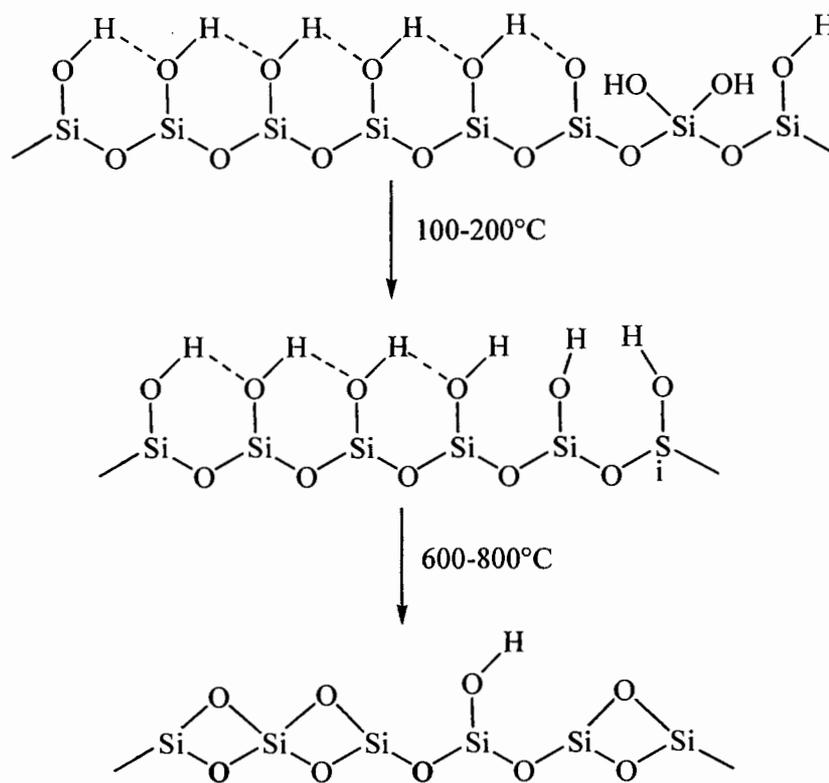
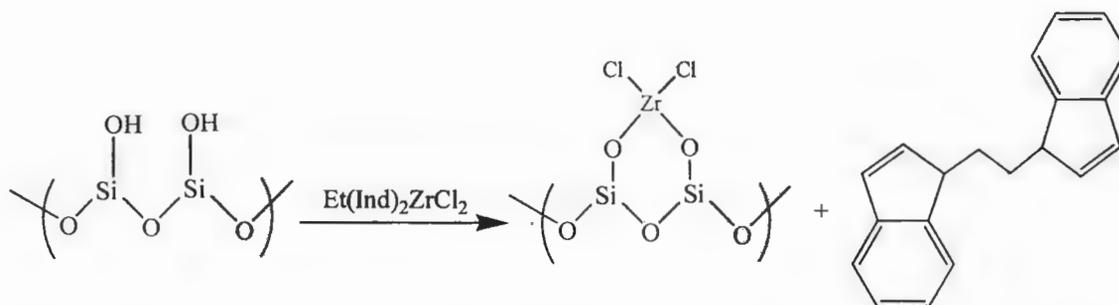


Figura 18.- Grupos OH en la sílica después del tratamiento de deshidratación [1]

Se ha reportado en varios estudios que los metallocenos pueden ser degradados con el exceso de grupos OH presentes en la sílica, como se observó para el $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$, en donde al estar en contacto con sílica sin deshidratar (alta concentración de grupos OH) y al reaccionar con el MAO, el sistema no mostró actividad en la polimerización del propileno, este resultado fue atribuido a la descomposición del catalizador como se muestra en el esquema 7 [23,29,38].



Esquema 7.- Desactivación del $\text{Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ con grupos hidroxilo presentes en la sílica [23,29,38]

Posteriormente Chen y colaboradores en 1995 reportaron la preparación de sistemas catalíticos formados por metallocenos soportados sobre sílica, los cuales podrían ser activados con alquilaluminio en lugar de MAO, mostrando bajas actividades catalíticas en comparación con su análogo activado con MAO [23,36].

1.6.3 Efecto de la Morfología de la Sílica

Las partículas de sílica utilizadas como soporte pueden ser de diferentes tamaños y tener formas irregulares (Figura 19a) [40] o esféricas [41] (Figura 19b), según su método de obtención, los cuales pueden ser por spray-secado o por emulsificación respectivamente. La forma del soporte influye principalmente en la morfología del polímero obtenido [1].

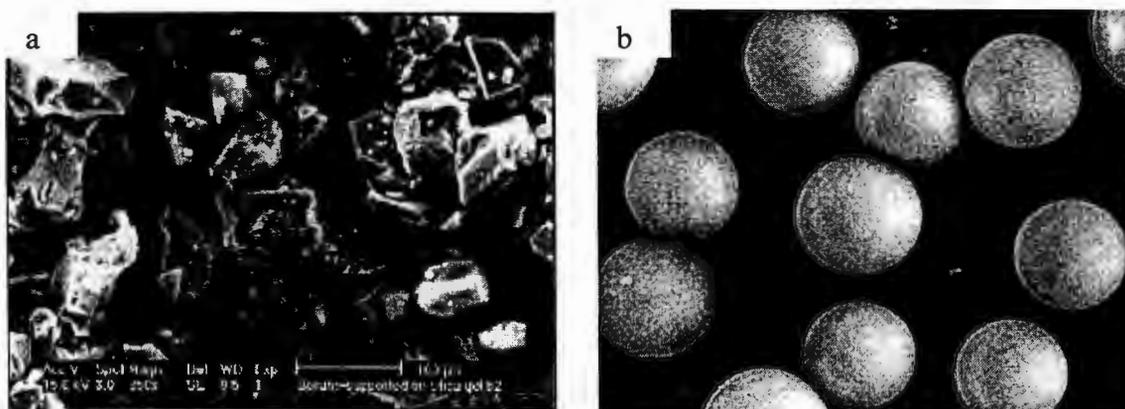


Figura 19.- Diferentes morfologías presentes en la sílica utilizada como soporte [40,41]

La morfología del polímero esta fuertemente influenciada por la forma de la sílica que se ha utilizado como soporte, es decir si se utilizó sílica con una morfología irregular (Figura 20a) el resultado es un polímero de morfología irregular de mayor tamaño de partícula [1] (Figura 20b), sin embargo si la sílica tiene una morfología esférica (Figura 21c) el polímero obtenido tendrá una morfología esférica (Figura 21d) [1], con partículas de mayor diámetro.

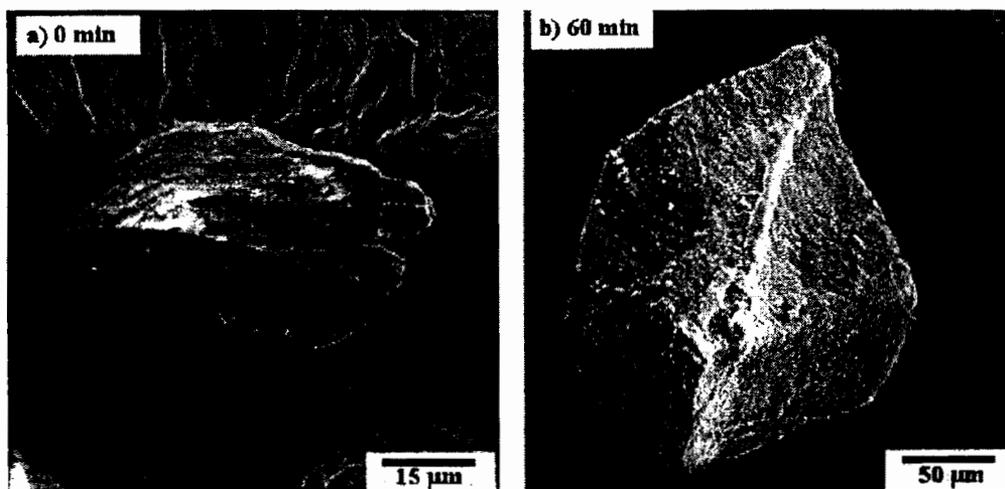


Figura 20.- (a) Morfología irregular de una partícula de sílica, (b) polímero con morfología irregular semejante al soporte [1]

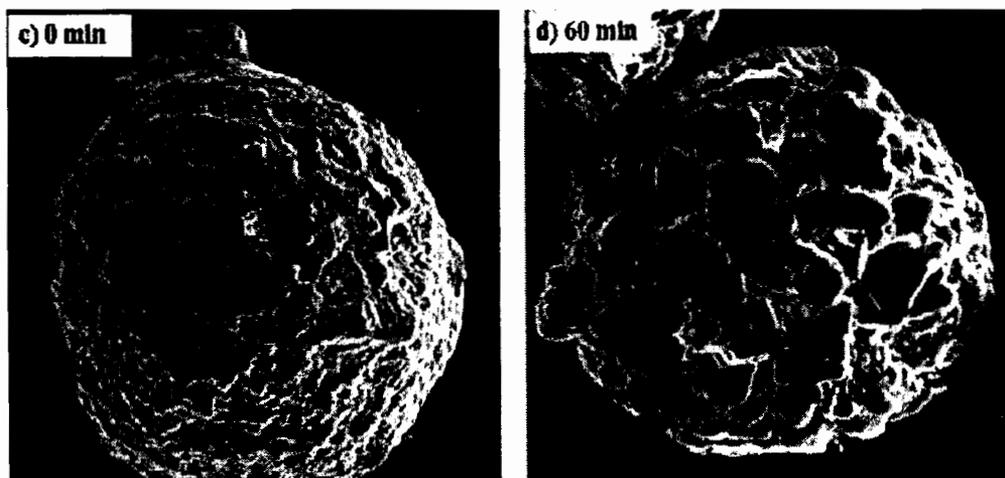


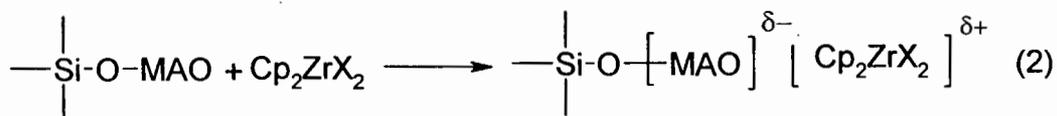
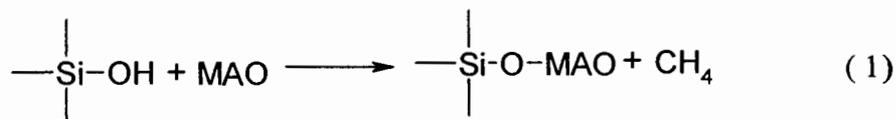
Figura 21.- (c) Morfología esférica de una partícula de sílica, (b) polímero con morfología esférica semejante al soporte [1].

1.6.4 Modificación de la Sílica con MAO

Como se mencionó anteriormente, uno de los métodos de impregnación del metaloceno consiste en la modificación previa de la sílica con MAO, esto se hace con la finalidad de disminuir la desactivación del metaloceno con el exceso de grupos hidroxilo presentes en la sílica.

La modificación de soportes con MAO es ampliamente practicada y el método consiste en un tratamiento del soporte con una solución de MAO en tolueno por varias horas, seguido de un lavado y secado y por último la impregnación del zirconoceno correspondiente de acuerdo a lo reportado por Chien y He [29,42].

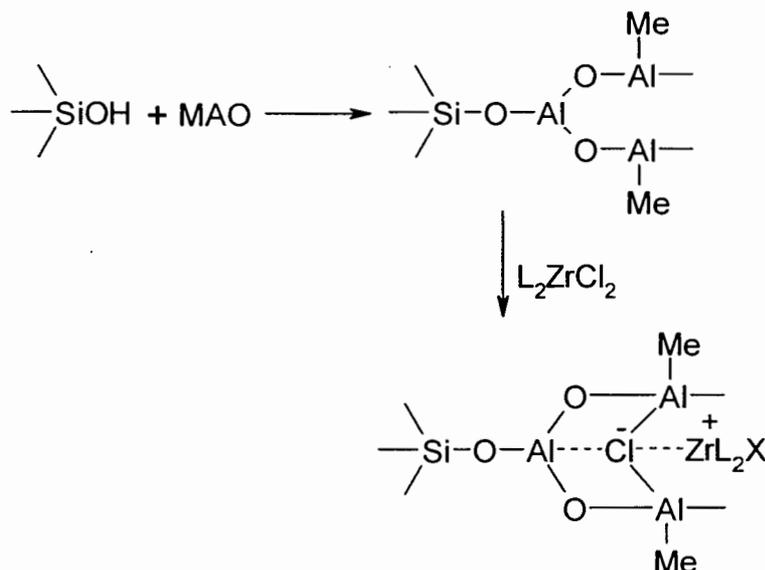
En los sistemas inmovilizados en sílica, el soporte es deshidratado y es tratado con MAO antes de ponerse en contacto con el metaloceno. En 1990 Soga y Nakatani [23,43] y en 1992 Soga y Kaminaka [23,44] propusieron el siguiente mecanismo de reacción entre el MAO, el metaloceno y los grupos hidroxilo de la sílica (Esquema 8).



Esquema 8.- Mecanismo de formación de la especie (MAO-SiO⁻Zr⁺) [21,23]

En la primera etapa el MAO reacciona con los grupos hidroxilo de la sílica para formar un nuevo enlace Si-O-Al (1), posteriormente en la segunda etapa, el metaloceno reacciona con el MAO fijó en la sílica para obtener así un metaloceno soportado (2), el cual puede ser activado posteriormente con alquilaluminio ó con MAO [23].

Un esquema más detallado fue propuesto por Chien y He en 1991 [23,42] y por Chen y colaboradores en 1995 [23,36], estos autores asumen que las especies parcialmente iónicas de los metallocenos son atrapadas y estabilizadas por complejos multicoordinados de aluminoxano en forma de corona (Esquema 9).



Esquema 9.- Mecanismo de formación del zirconoceno heterogenizado y parcialmente ionizado utilizando MAO como agente modificante [23]

1.6.5 Mecanismos de Polimerización en Fase Heterogénea (“Slurry”o Suspensión)

En el proceso de polimerización con catalizadores heterogéneos existe una teoría en la cual intervienen varios pasos en el crecimiento de la partícula de polímero como se describe en la Figura 22.

El proceso inicia con una etapa de pre-polimerización, donde se forma una capa delgada de polímero alrededor de la partícula de soporte (Figura 23a). El polímero continúa creciendo de afuera hacia adentro de la partícula de sílica a través de sus poros, iniciando lentamente la fragmentación del soporte (Figura 23b).

Esta fragmentación genera nuevos sitios activos los cuales actúan como un núcleo en donde pueden seguir creciendo las nuevas cadenas poliméricas (Figura 23c y d) y de esta forma se incrementa la actividad del sistema [41d].

La reacción procede hasta que el soporte es fragmentado por completo debido al incremento de las cadenas del polímero que se va formando dentro de los poros del soporte (Esquema 5) [1,41d].

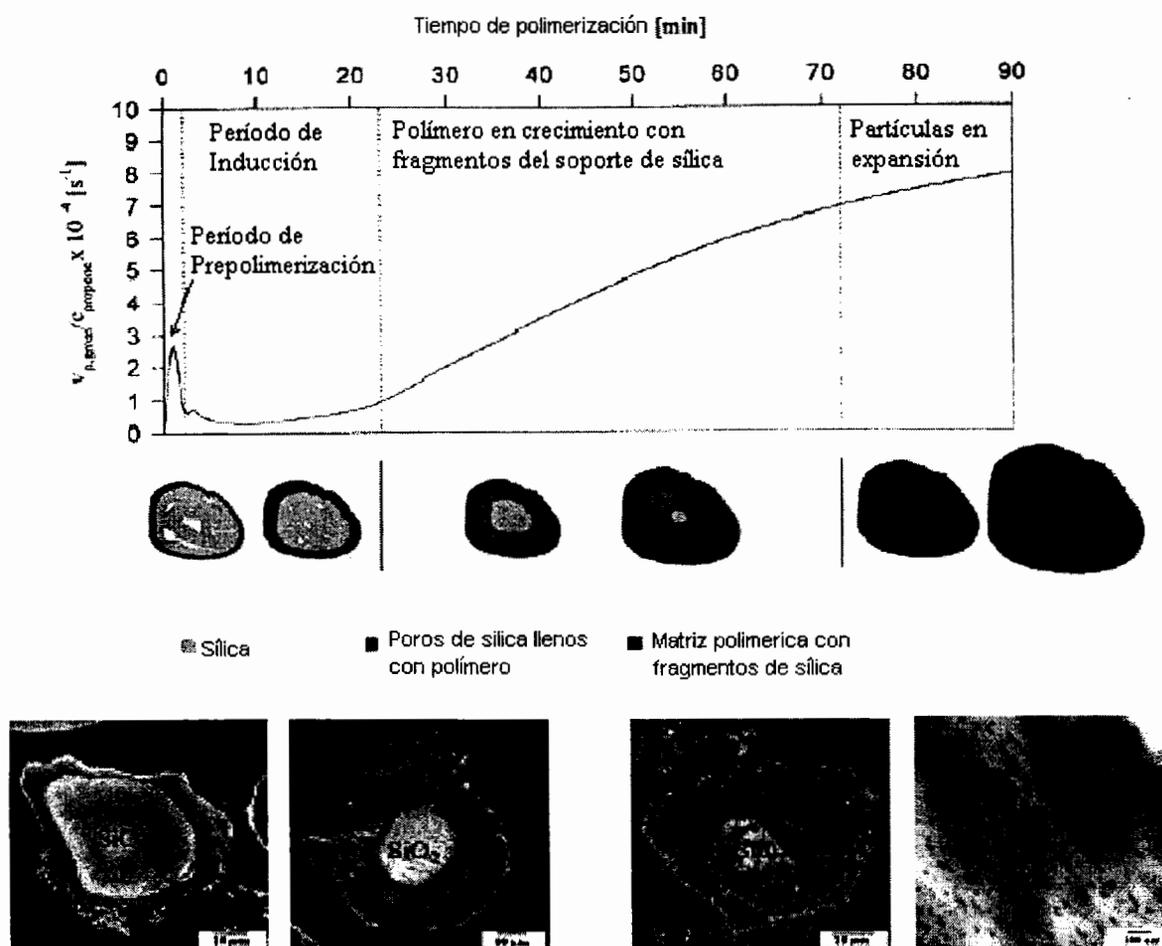


Figura 22. Polímero en crecimiento utilizando un metaloceno soportado sobre sílica modificada con MAO [1]

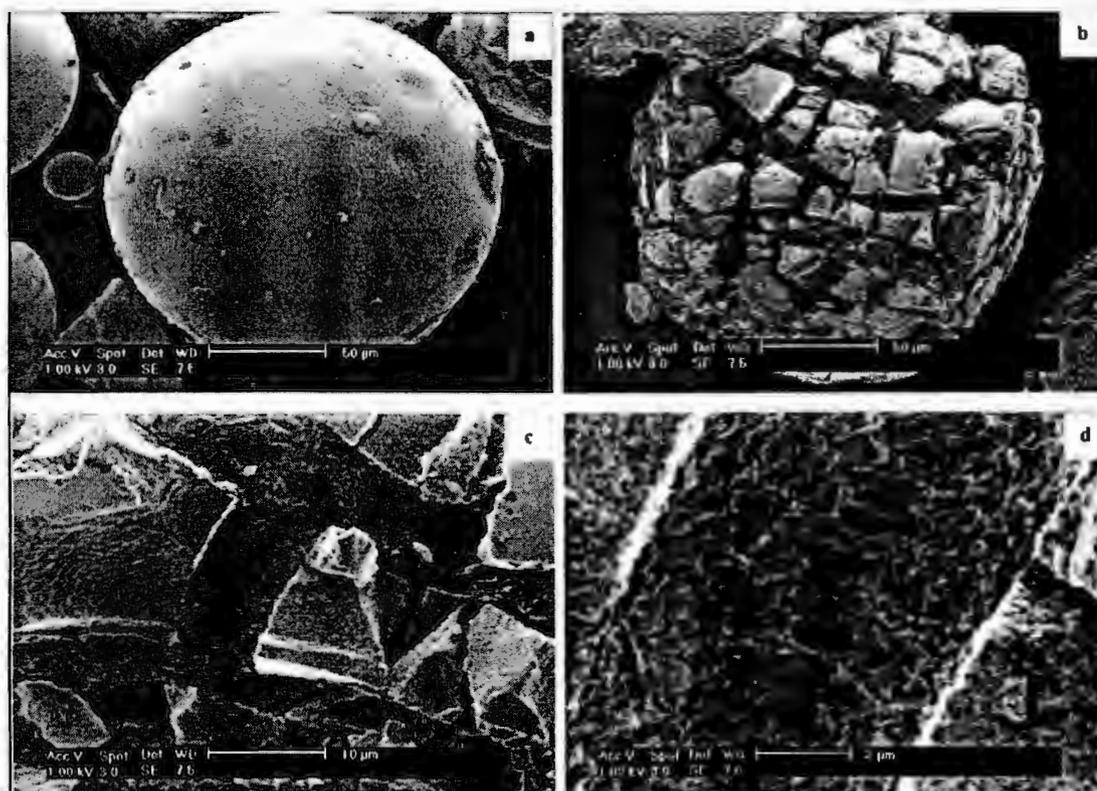


Figura 23.- Fragmentación del soporte por el crecimiento de la cadena polimérica [41d].

1.7 Complejo $(nBuCp)_2ZrCl_2$

Entre los complejos metallocenos del grupo 4, el dicloruro de *n*-butilciclopentadienilzirconoceno $[(nBuCp)_2ZrCl_2]$ (Figura 24) ha sido ampliamente investigado en el área de catálisis polimérica con metallocenos tanto en fase homogénea como heterogénea. Los resultados obtenidos con este complejo aparecen tanto en patentes como en publicaciones. Existen patentes que describen las propiedades de este metalloceno inmovilizado sobre sílica, el cual es utilizado comercialmente para la homopolimerización y copolimerización de etileno y α -olefinas [34,45].

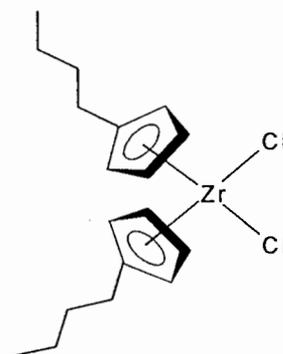


Figura 24.- $(nBuCp)_2ZrCl_2$

El $(nBuCp)_2ZrCl_2$ soportado en sílica y activado con MAO se ha empleado en la homopolimerización de etileno [46,37c,f] y en la copolimerización de etileno-1-hexeno [47], teniendo como resultado la obtención de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) que presenta una distribución de peso molecular bimodal [46b,c,47]. El LLDPE tiene un amplio número de aplicaciones, sobre todo en la obtención de películas altamente resistentes e impermeables al oxígeno y la humedad que son de gran beneficio en el área de empaque de alimentos [26].

1.8 Copolímeros

A diferencia de los catalizadores Ziegler-Natta convencionales, los sistemas metallocenos activados con metilaluminoxano (MAO) pueden producir polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) con altas actividades, distribución de peso molecular mas estrecha [48,49] y mayor control en la microestructura del polímero [47b].

El LLDPE es obtenido por la copolimerización entre el etileno y una α -olefina, la cantidad de la α -olefina puede controlar el número de ramificaciones en la cadena polimérica, lo cual lleva a materiales con diferentes temperaturas de fundido, cristalinidad y densidad [50,47b].

Desde que se descubrió que los catalizadores metallocenos presentaban una alta actividad en la homopolimerización tanto de propileno como de etileno, también fueron aplicados en copolimerizaciones con diferentes comonómeros [50].

En la década de los 80's Kaminsky y colaboradores en la universidad de Hamburgo sintetizaron los siguientes copolímeros de etileno utilizando los siguientes comonómeros: propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1,5-hexadieno, ciclopenteno, ciclohepteno, cicloocteno, 1,3-butadieno, isopreno; con los siguientes metallocenos del grupo 4. $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$, $(\text{CH}_3\text{Cp})_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$, Cp_2ZrCl_2 , $\text{Cp}_2^*\text{ZrCl}_2$, $[\text{Et}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$ [50]

En la tabla 2 se muestran algunos catalizadores metallocenos que se han utilizado en copolimerizaciones de etileno con 1-hexeno, tanto en fase homogénea como heterogénea donde son soportados en sílica modificada con MAO, utilizando diferentes activadores para generar el sistema catalítico.

Tabla 2.- Catalizadores metallocenos utilizados en la copolimerización de etileno con 1-hexeno

catalizador	Activador
Cp ₂ ZrCl ₂ [48]	
rac-Et(Ind) ₂ ZrCl ₂ [48]	
rac-Me ₂ Si(2,4-Me ₂ Cp) ₂ ZrCl ₂ [48]	Me ₂ PhNH-B(C ₆ F ₅) ₄ /TIBAL
Me ₂ C(Cp)(Flu)ZrCl ₂ [48]	
Ph ₂ C(Cp)(Flu)ZrCl ₂ [48]	
rac-Me ₂ Si(Ind) ₂ ZrCl ₂ [48]	
(R _n C ₅ H _{5-n}) ₂ ZrCl ₂ [51]	
R _n = H, Me, 1,2-Me, 1,3-Me ₂ , 1,2,3-Me ₃ , 1,2,4-Me ₃ , Me ₄ o Me ₅	MAO
^b Et ₂ (Ind) ₂ ZrCl ₂ [49c]	
^b Cp ₂ ZrCl ₂ [49c]	
^b Et ₂ (Ind) ₂ HfCl ₂ [49c]	
^b Cp ₂ HfCl ₂ [49c]	
^a (MeCp) ₂ ZrCl ₂ [47a]	MSiO ₂ /MAO
^a (i-BuCp) ₂ ZrCl ₂ [47a]	
^a rac-Et(Ind) ₂ ZrCl ₂ [47a]	
^a rac-Et(IndH ₄) ₂ ZrCl ₂ [47a]	
^{a,b,c} (nBuCp) ₂ ZrCl ₂ [47,46c]	

^aMSiO₂ = sílica deshidratada

^bmodificada con MAO

^cPMHS (polimetilhidrosiloxano)

1.9 Hidruros-Alumohidruros de Zirconocenos

Un tipo de complejos derivados de los metallocenos que aun no han sido empleados como catalizadores soportados en la polimerización en suspensión de etileno y α -olefinas, son los hidruro-alumohidruros de zirconocenos. En 1996, estos complejos fueron probados en pruebas preliminares de polimerización de propileno en fase homogénea, sin embargo las condiciones de temperatura y presión utilizadas fueron muy suaves (25°C y 1 atm) por lo que mostraron baja actividad catalítica [52]. Estos complejos se han utilizado como catalizadores en la hidrogenación de olefinas [53,54], reducción de CO [55,56] y como intermediarios de reacción en síntesis orgánica [57,58].

La síntesis de los compuestos heterobimetálicos de Zr-Al a partir de dicloruros de zirconoceno y LiAlH_4 fue reportada por primera vez en 1970, la reacción se llevó a cabo al hacer reaccionar el metalloceno correspondiente con diferentes relaciones de hidruro de litio y aluminio en THF, dando como resultado un mezcla de complejos heterometálicos con ligantes hidruros puenteados[59].

Al hacer reaccionar el Cp_2ZrCl_2 con 0.25 moles de LiAlH_4 se obtuvo el Cp_2ZrHCl , y al incrementar la relación de LiAlH_4 (1:1) se formó el dímero $[\text{Cp}_2\text{ZrHAlH}_3]_2$ (Figura 25).

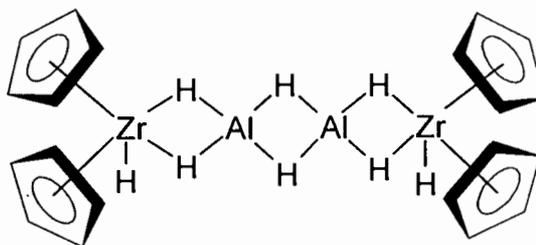


Figura 25.- Dímero del Hidruro-alumohidruro de zirconoceno [59]

Posteriormente Stephan y Etkin (1997-1998) [60,61] reportaron las reacciones de diferentes dicloruros de zirconocenos con diferentes tipos de ligantes, como $\text{Cp}^*_2\text{ZrCl}_2$, y $(\text{TMSCp})_2\text{ZrCl}_2$, con un exceso de LiAlH_4 en THF a temperatura ambiente, obteniendo así los correspondientes hidruro-alumohidruros en rendimiento cuantitativo.

Estos complejos tienen tendencia a dimerizar o formar agregados moleculares, especialmente por la presencia del aluminio ó la parte del AlH_4 presente en la molécula. Las estructuras de los hidruro-alumohidruros de zirconoceno con una relación $\text{Zr}:\text{Al}$ 2:2, 3:1 y 1:1 se muestran en las figuras 26, 27 y 28 respectivamente.

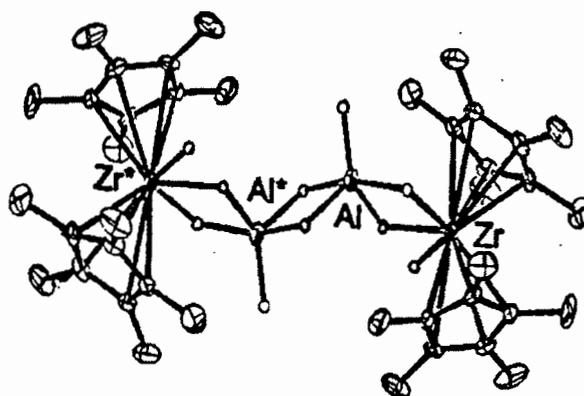


Figura 26.- Complejo $[\text{Cp}^*_2\text{Zr}(\text{H})\text{H}_2\text{AlH}_2]_2$ con relación $\text{Zr}:\text{Al}$ (2:2) [60].

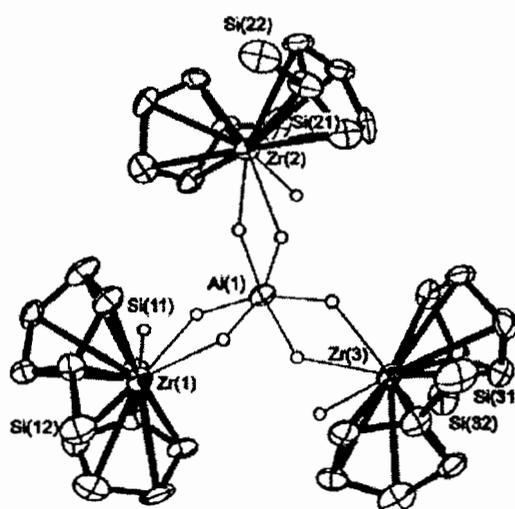


Figura 27.- Complejo $[(\text{TMSCp})_2\text{ZrH}_3]_3\text{Al}$ con relación $\text{Zr}:\text{Al}$ (3:1) [61].

Cabe señalar que el complejo con el Zr-Al en relación 1:1 fue estabilizado con una base fuerte como la trimetilamina la cual se encuentra coordinada con el átomo de aluminio [62] (Figura 28).

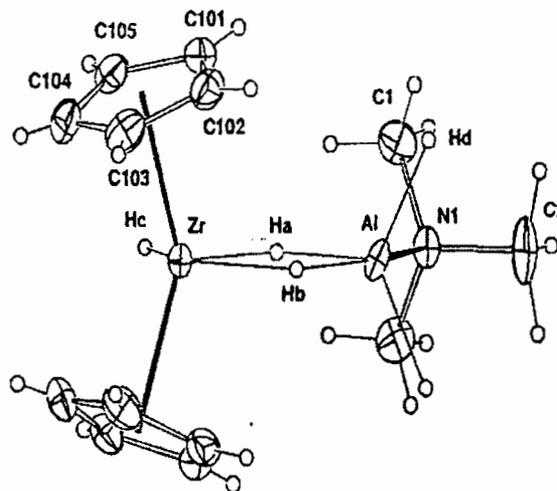


Figura 28.- Complejo $Cp_2ZrHAlH_4-NMe_3$ con relación Zr:Al (1:1) [62]

Los reportes sobre los hidruro-alumohidruros de zirconocenos mencionados anteriormente, tratan sobre la caracterización de éstos, utilizando diferentes técnicas analíticas como FTIR, rayos X y RMN de 1H y ^{13}C . Entre los complejos hidruro-alumohidruros que han sido bien caracterizados se pueden mencionar $[Cp^*Zr(H)H_2AlH_2]_2$ [60], $[(TMSCp)_2ZrH_3]_3Al$ [61] y el $Cp_2Zr(H)AlH_4NMe_3$ [62], de los cuales nunca se ha reportado su aplicación como precatalizadores en la polimerización de α -olefinas, tanto en solución como en suspensión.

Desde 1996, el grupo de investigación sobre catalizadores metallocenos del CIQA, inició con la síntesis de complejos heterobimetálicos basados en zirconocenos, los cuales fueron probados como catalizadores en la polimerización estereoespecífica de propileno. En este estudio los hidruro-alumohidruro de zirconocenos sintetizados fueron probados como catalizadores en fase homogénea activados con compuestos de boro.

Entre los hidruro-alumohidruros de zirconoceno probados, se encuentran el $(\text{Me}_2\text{Cp})_2\text{Zr}(\text{H})\text{AlH}_4/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, el $\text{rac-Et}(\text{Ind-H}_4)_2\text{Zr}(\text{H})\text{AlH}_4/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ y el sistema $\text{rac-Me}_4\text{Si}_2(\text{CH}_2\text{-SiMe}_3\text{-Cp})_2\text{Zr}(\text{H})\text{AlH}_4/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, en general los tres complejos mostraron baja actividad catalítica en la obtención de polipropileno [52], sin embargo, las condiciones de polimerización fueron extremadamente suaves (en solución, 1 atm de presión de propileno y temperaturas de 25°C ó menores).

En este trabajo se determinó el método de heterogenización o soporte de sistemas catalíticos basados en hidruro-alumohidruros de zirconocenos, específicamente el complejo $(\text{nBuCp})_2\text{ZrHAlH}_4$ soportado en diferentes sílicas (sílica gel y sílica PQ), previamente tratadas térmicamente y modificadas. El estudio de las condiciones de heterogenización se determinó en base a los resultados obtenidos en las reacciones de polimerización de etileno en suspensión.

La actividad catalítica del $(\text{nBuCp})_2\text{ZrHAlH}_4$ heterogenizado se comparó con el sistema análogo en solución, así como con el sistema catalítico tradicional dicloruro de zirconoceno $(\text{nBuCp})_2\text{ZrCl}_2$, igualmente soportado en sílica, utilizando el mismo método, de heterogenización que el correspondiente hidruro-alumohidruro.

La actividad catalítica y el tipo de polímero obtenido con los dos sistemas catalíticos (hidruro-alumohidruro y dicloruro de zirconoceno tradicional), fue comparado con la finalidad de determinar el potencial de aplicación del nuevo sistema en procesos de polimerización en suspensión y fase gaseosa, los cuales son los métodos de polimerización con metallocenos utilizados en procesos comerciales a gran escala.

II. Hipótesis

Los complejos basados en hidruro-alumohidruros de zirconoceno han sido probados en la polimerización de α -olefinas en fase homogénea mostrando altas actividades catalíticas, por lo que se considera que estos sistemas pueden ser soportados en medios inorgánicos como la sílica y pueden ser activados con MAO, para dar lugar a la formación del catalizador soportado, el cual sea capaz de polimerizar y copolimerizar etileno.

III. Objetivo

Estudiar la heterogenización del sistema catalítico hidruro-alumohidruro de n-butil ciclopentadienilzirconoceno $[(nBuCp)_2ZrHAlH_4]$ en sílica activado con MAO para la polimerización y copolimerización de etileno y α -olefinas.

IV. Objetivos Específicos

1. Síntesis y caracterización del precatalizador $(nBuCp)_2ZrHAlH_4$.
2. Polimerización de etileno en solución con el sistema $(nBuCp)_2ZrHAlH_4/MAO$ y con el metaloceno tradicional $(nBuCp)_2ZrCl_2/MAO$.
3. Estudio del método de heterogenización o impregnación del hidruro-alumohidruro de zirconoceno $(nBuCp)_2ZrHAlH_4$ sobre sílica gel y sílica PQ.
4. Polimerización de etileno en suspensión con el sistema $(nBuCp)_2ZrHAlH_4/MSiO_2/MAO$ y con el sistema tradicional $(nBuCp)_2ZrCl_2/MSiO_2/MAO$.
5. Comparación de los métodos de polimerización en solución y suspensión utilizando los sistemas catalíticos antes mencionados.
6. Escalamiento de las reacciones de polimerización y copolimerización en fase heterogénea a nivel piloto (reactor de 1 L y 3.8 L), con el sistema $(nBuCp)_2ZrHAlH_4/MSiO_2/MAO$.

V. Parte experimental

Todas las reacciones de síntesis, desde la obtención del precatalizador, el sistema catalítico, el tratamiento térmico y modificación de los soportes (sílica gel y sílica PQ), la reacción de impregnación así como las reacciones de polimerización y copolimerización de etileno, fueron llevadas a cabo bajo atmósfera inerte, utilizando la técnica Schlenk.

Los reactivos utilizados fueron adquiridos en su mayoría en Aldrich, los disolventes en J. T. Baker y Aldrich, los cuales fueron purificados antes de ser utilizados mediante técnicas ya conocidas.

5.1 Purificación de Disolventes

5.1.1 Purificación de THF

El THF (400 mL) se puso en reflujo por 2 h con 200g de hidróxido de potasio (KOH), posteriormente se destiló y se reflujo nuevamente por 2 horas con 3g de hidruro de litio y aluminio (LiAlH_4). Después de este tiempo se destiló nuevamente y se formó el complejo con sodio y benzofenona, se dejó en reflujo por 6 horas y se destiló bajo atmósfera de argón.

5.1.2 Purificación del Éter Etilico

El éter etílico fue tratado inicialmente en atmósfera de argón, en un Schlenk de 500 mL se agregaron 400 mL de éter etílico, 30g de sodio metálico y se dejó la mezcla en reflujo por un período de 12 horas. Después de este tiempo el éter se destiló a otro Schlenk de 500 mL donde se agregaron 5g de hidruro de litio y aluminio (LiAlH_4) y la mezcla se puso en reflujo por un período de 12 horas y se destiló nuevamente a otro Schlenk con 5g de sodio metálico, se dejó en reflujo por 12 h y se destiló bajo atmósfera de argón.

5.1.3 Purificación de Tolueno

El tolueno se lavó con ácido sulfúrico concentrado (100 mL de ácido por litro de tolueno), para eliminar las impurezas orgánicas presentes, posteriormente se lavó con agua hasta llegar a un pH neutro y se dejó en contacto con cloruro de calcio (100 g) por 24 h. Se tomaron 400 mL y se agregaron a un Schlenk de 500mL donde se adicionaron 5g hidruro de litio y aluminio y se dejó en reflujo por 2 h, se destiló bajo atmósfera inerte a otro Schlenk, se agregaron 10g de sodio metálico y se dejó en reflujo por 2 h más. Posteriormente se destiló a un Schlenk el cual contiene una aleación de sodio-potasio (3:1) donde se puso en reflujo por 6 h para finalmente destilarlo bajo atmósfera de argón.

5.2 Caracterización de los materiales

5.2.1 Resonancia Magnética Nuclear (RMN 1H y ^{13}C)

Esta técnica se utilizó para determinar la estructura química del dicloruro de zirconoceno y el hidruro-alumohidruro de zirconoceno, utilizando benceno y 1,2-diclorobenceno deuterado como disolventes para el análisis de estas muestras, utilizando un equipo JEOL Eclipse de 300 MHz.

5.2.2 Espectroscopía de infrarrojo por transformadas de Fourier (FTIR)

Los espectros de FTIR se obtuvieron utilizando un espectrofotómetro IR Nicolet Magna 550C. Las determinaciones del dicloruro de zirconoceno y del hidruro-alumohidruro de zirconoceno se realizaron en pastillas de KBr.

5.2.3 Absorción Atómica (AA)

Para determinar el contenido de Al y Zr en la sílica modificada con MAO y posteriormente el dicloruro de zirconoceno y el hidruro-alumohidruro de zirconoceno, se llevó a cabo un análisis por AA. Aproximadamente entre 20 y 50 mg la sílica modificada y soportada fueron digeridos en 10 mL de una mezcla de HNO₃ y HCl concentrado en una relación 2:1 en una parrilla de calentamiento por 4 horas, se dejó enfriar la solución a temperatura ambiente, se filtro y se aforo a 50 mL.

La solución fue llevada al espectrómetro de AA Varian Spectra A-250 plus, el valor de absorvancia obtenido fue llevado a una curva de calibración y se determino el contenido de Al y Zr en la solución.

5.2.4 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Con la finalidad de determinar las temperaturas de cristalización y de fusión de los polímeros obtenidos se realizó un análisis por DSC, en un equipo MDSC 2920 d TA Instrument; donde se pesaron entre 10 y 15 mg de la muestra y se calentaron hasta 160°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min, posteriormente se enfrió la muestra y se realizó un segundo calentamiento hasta 160°C todo bajo atmósfera de nitrógeno.

5.2.5 Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)

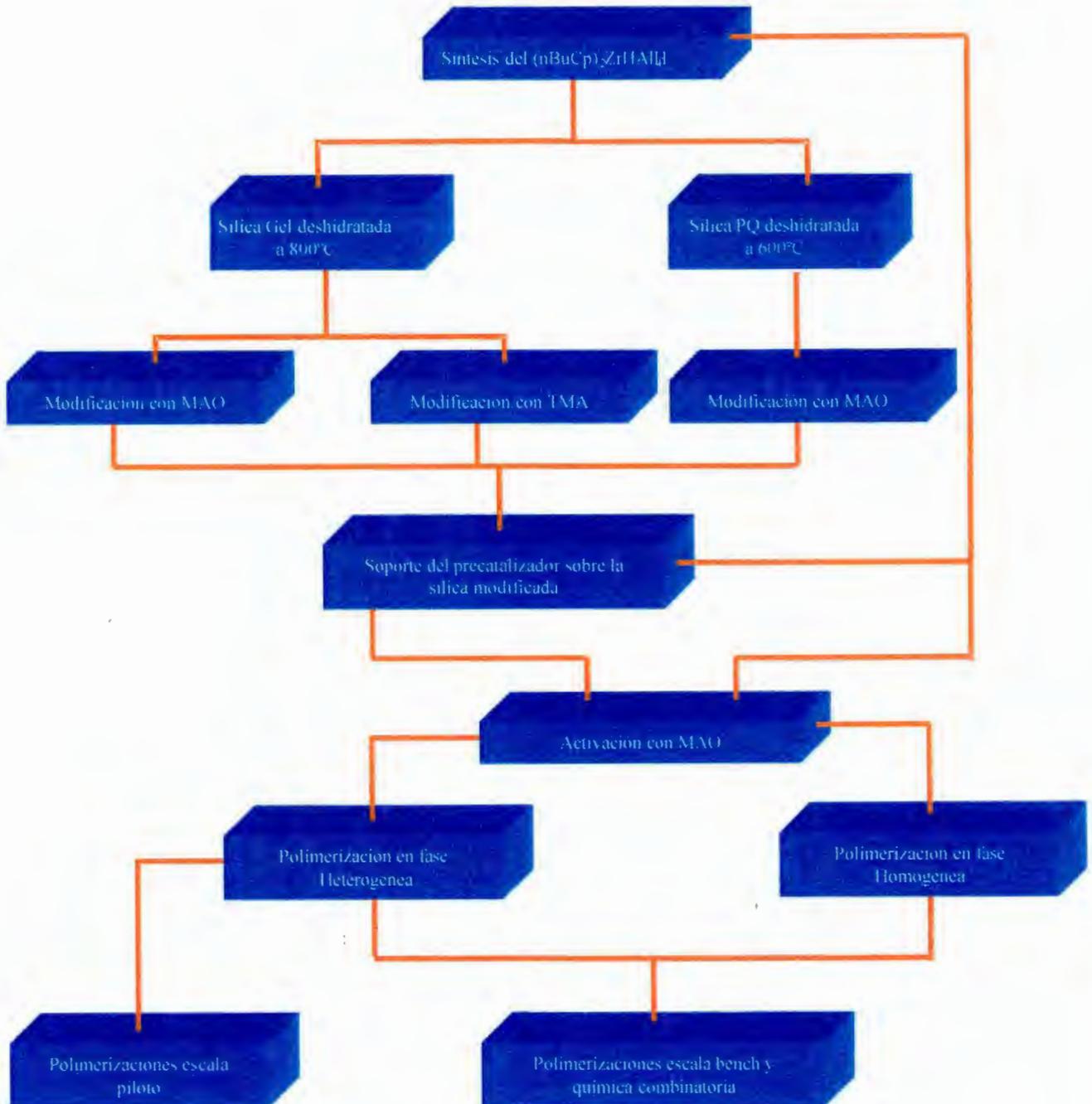
Los análisis por GPC para determinar el peso molecular y las polidispersidades de los polietilenos, fueron determinadas en un cromatógrafo Waters 150-C, donde se pesaron 15 mg del polietileno y se aforaron a 10 mL utilizando 1,2,4-triclorobenceno, las muestra se corrieron a una temperatura de 134°C.

5.2.6 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca TOPCON serie SM-510, equipado con un Detector de Energía Dispersiva de RX marca EDAX. Las muestras fueron colocadas en un porta muestras de acero inoxidable y recubiertas con una aleación de Au-Pd antes de ser observadas al microscopio.

5.3 Diagrama de Flujo

El siguiente diagrama de flujo muestra las diferentes etapas que se llevaron a cabo para llegar a la polimerización de etileno tanto en fase homogénea como heterogénea usando el sistema catalítico $(nBuCp)_2ZrHAlH_4$.



5.4 Síntesis del Hidruro Alumohidruro de Zirconoceno [(nBuCp)₂ZrHAlH₄]

La obtención del (nBuCp)₂ZrHAlH₄ se llevó a cabo a partir de la reacción del (nBuCp)₂ZrCl₂ con 2.2 equivalentes de LiAlH₄ con base a la reacción reportada por Stephan y Etkin, variando algunas condiciones específicamente la relación Zr/LiAlH₄ [61].

De acuerdo al método reportado, en un Schlenk de 100 mL se pusieron 1.3g (0.0032 moles) de (nBuCp)₂ZrCl₂ disueltos en 20 mL de éter etílico bajo atmósfera de argón; en un embudo de adición se agregaron 7 mL (0.00707 moles) de la solución de LiAlH₄ 1 M la cual se adicionó lentamente a la solución de (nBuCp)₂ZrCl₂ a una temperatura de 0°C.

Una vez terminada la adición la mezcla se dejó reaccionar por 30 minutos a 0°C, pasado este tiempo la solución se filtró para separar el hidruro-alumohidruro de bis(n-butilciclopentadienil)zirconoceno [(nBuCp)₂ZrHAlH₄] de los subproductos de reacción (LiCl y AlH₃). La solución de éter etílico se evacuó a sequedad, obteniendo el (nBuCp)₂ZrHAlH₄ en rendimiento cuantitativo (100%).

El producto también se aisló extrayéndolo con tolueno, después de evacuar el éter etílico a sequedad del crudo de reacción.

El (nBuCp)₂ZrHAlH₄ es un polvo de color blanco el cual se descompone fácilmente al estar en contacto con el aire, cambiando a una coloración púrpura. Este compuesto fue insoluble en diferentes disolventes orgánicos como benceno y cloruro de metileno, siendo soluble en éter, tolueno y 1,2-diclorobenceno, siendo este último el que se utilizó para su caracterización por RMN de ¹H.

5.5 Polimerización de Etileno con los sistemas $(nBuCp)_2ZrHfI_4/MAO$ y el $(nBuCp)_2ZrCl_2/MAO$ en fase homogénea

Las reacciones de polimerización en fase homogénea se llevaron a cabo en un reactor Parr modelo 5100 de 600 mL equipado con chaqueta de calentamiento, agitador mecánico, bureta de adición y columnas para medir los disolventes (Figura 29). El reactor cuenta también con un flujómetro para medir el consumo de etileno, un medidor de presión (manómetro) y esta conectado a una línea de argón-vacío para el manejo adecuado de los catalizadores.



Figura 29.- Reactor Parr modelo 5100

Como primer paso el reactor se limpió por 3 h con 300 mL de trietilaluminio (TEA) en tolueno a 90°C. La solución de TEA se recuperó y los residuos se evacuaron a sequedad, posteriormente el reactor se cargó con 200 ml de isooctano y se adicionó etileno a una presión de 42 psi. Las polimerizaciones se llevaron a cabo a 50 y 75°C, con una velocidad de agitación 600 rpm durante un período de 30 minutos.

Los correspondientes precatalizadores $[(n\text{BuCp})_2\text{ZrHAlH}_4]$ y $[(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2]$ fueron activados con MAO (10% en peso en tolueno) en una relación 7000:1. Las reacciones de activación se llevaron a cabo a temperatura ambiente en un Schlenk de 100 mL, donde se puso la cantidad correspondiente de precatalizador (entre 6 y 8.5×10^{-6} moles) y 5 mL de MAO, utilizando una jeringa de 10 mL. El sistema catalítico se introdujo bajo corriente de argón a la bureta de adición del reactor. Se aumentó la presión a 60 psi con Ar y la solución se adicionó rápidamente al reactor, desfogando el argón para controlar la presión en 42 psi de etileno. El consumo de etileno se registró en el rotámetro y también se hizo un monitoreo de la temperatura durante el transcurso de la reacción (30 min).

La reacción de polimerización se terminó despresurizando el reactor y adicionando el polímero a un vaso de precipitados con 200 mL de metanol acidificado al 10% con HCl, posteriormente el polietileno obtenido se lavó con metanol hasta neutralizarlo, se secó a 50°C por 3 horas, y fue caracterizado por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y por Cromatografía de Permeación en Gel (GPC).

5.6 Heterogenización del Sistema Catalítico

El método de heterogenización del precatalizador $(n\text{BuCp})_2\text{ZrHAlH}_4$ se basó en el método reportado para dicloruros de metalocenos [1,23,36,39,46] con algunas modificaciones, en el procedimiento de deshidratación de la sílica y el tiempo de reacción con el MAO, el hidruro-alumohidruro heterogenizado fue aislado como un polvo rosado.

5.6.1 Preparación del Soporte de Sílica Gel

5.6.1.1 Tratamiento Térmico

En un crisol de porcelana se pesaron de 30 a 40g de sílica gel y se pusieron dentro de una mufla a 800°C por un tiempo de 6 h, posteriormente se pasó a un Schlenk de 250 mL y se dejó enfriar en vacío por 8 h para eliminar el exceso de grupos OH.

5.6.1.2 Modificación de la Sílica Gel con MAO

Una vez que la sílica se deshidrató se pesaron 5 g de ésta y se pusieron en un Schlenk de 250 mL, al mismo tiempo en un embudo de adición se midieron 50 mL de tolueno y 22 mL de MAO al 10% en tolueno sin TMA (trimetilaluminio), y se agregaron lentamente a la sílica.

La adición se llevó a cabo a una temperatura de 0°C (baño de hielo) con agitación constante, una vez terminada la adición se quitó el baño de hielo y la mezcla se dejó agitando por 6 horas en atmósfera de argón a temperatura ambiente, después de este tiempo la sílica fue filtrada y se lavó con tolueno por recondensación tres veces para quitar el exceso de MAO que no reaccionó. Finalmente la sílica gel/MAO se secó a vacío quedando un polvo granular color blanco el cual al estar en contacto con el aire cambia a color ámbar.

5.6.1.3 Impregnación del $(n\text{BuCp})_2\text{ZrHAlH}_4$ sobre Sílica Gel Modificada con MAO

La impregnación del hidruro-alumohidruro de zirconoceno sobre la sílica modificada con MAO se llevó a cabo utilizando dos disolventes (éter etílico y tolueno) con soluciones de complejos hidruro-alumohidruros recién preparados.

El primer método de impregnación se realizó con el hidruro-alumohidruro de zirconoceno obtenido directamente de su síntesis en éter etílico como disolvente, la solución de hidruro alumohidruro de zirconoceno en éter se filtró al Schlenk que contenía 2g de sílica gel modificada con MAO, se dejó reaccionar por un período de 12 h manteniendo la agitación constante a 0°C.

Después de este tiempo la solución de éter etílico se filtró de la sílica utilizando un filtro de vidrio sinterizado y se lavó dos veces por recondensación del éter para quitar el $(n\text{BuCp})_2\text{ZrHAlH}_4$ que no reaccionó. Por último la sílica gel impregnada se secó a presión reducida (10^{-3} mmHg) por un período de 6 horas, obteniendo un polvo rosado.

El segundo método es una modificación del primer método de impregnación, cambiando el disolvente por tolueno. Una vez formado el hidruro-alumohidruro de zirconoceno se evacuó todo el éter etílico hasta dejar el precipitado blanco a sequedad, posteriormente se agregó tolueno, y se extrajo el complejo.

La solución de tolueno/hidruro-alumohidruro de zirconoceno fue filtrada directamente al Schlenk que contenía la sílica modificada con MAO (2g) la cual se encontraba en un baño de hielo a 0°C y se dejó reaccionar a temperatura ambiente por un período de 6 h manteniendo la agitación constante.

Por último, la sílica se lavó tres veces por recondensación del tolueno y el precipitado se secó a vacío por 4 horas obteniendo un polvo rosado, el cual al estar en contacto con el aire se puede degradar cambiando a un color blanco.

El porcentaje de $(nBuCp)_2ZrHAlH_4$ a soportar fue determinado con base a lo reportado para los sistemas tradicionales, tomando en cuenta el peso de la sílica gel modificada con MAO, se usaron tres diferentes relaciones en peso de Zr:SiO₂ las cuales fueron de un 1, 5 y 10% en peso.

Se pesaron entre 2 y 4g de sílica gel modificada con MAO y en base a esto se determinó la cantidad de hidruro-alumohidruro de zirconoceno a preparar dependiendo del porcentaje a soportar (1, 5 y 10%). El porcentaje de Zr en la sílica, se determinó por absorción atómica.

5.6.1.4 Modificación de la Sílica Gel con Trimetilaluminio (TMA)

Se pesaron 2g de sílica deshidratada en un Schlenk, se suspendieron en 30 mL de tolueno y se añadieron 20 mL de la solución de TMA en tolueno.

El TMA utilizado se obtuvo extrayéndolo con vacío de la solución de MAO (10% en tolueno) recuperándolo por arrastre a la trampa de vacío disuelto en tolueno.

La adición de la solución de TMA se llevó a cabo a una temperatura de 0°C (baño de hielo) con agitación constante, una vez terminada la adición la mezcla se dejó agitando por 6 horas a temperatura ambiente en atmósfera de argón. Después de este tiempo, la sílica se filtró y se lavó tres veces con 30 mL de tolueno para quitar el exceso de TMA que no reaccionó.

Finalmente, la sílica modificada con TMA se secó a presión reducida por un período de 4 horas, quedando un polvo granular color blanco, que al igual que la sílica modificada con MAO cambia a una coloración ámbar al estar en contacto con el aire.

5.6.1.5 Impregnación del $(n\text{BuCp})_2\text{ZrHAlH}_4$ sobre Sílica Gel Modificada con TMA

Como se describió anteriormente se preparó el hidruro-alumohidruro de zirconoceno en éter etílico y una vez formado se evacuó todo el éter hasta dejar el hidruro-alumohidruro a sequedad, posteriormente el hidruro-alumohidruro de zirconoceno se extrajo con tolueno y la solución se filtró directamente al Schlenk que contenía la sílica gel modificada con TMA. La adición se hizo a 0°C y posteriormente la mezcla se dejó reaccionar a temperatura ambiente por un período de 12 horas manteniendo la agitación constante.

Pasado este tiempo la sílica se filtró para separar el tolueno utilizando un filtro de vidrio sinterizado y se lavó dos veces por recondensación para quitar el $(n\text{BuCp})_2\text{ZrHAlH}_4$ que no reaccionó, por último la sílica gel impregnada se secó a presión reducida por un período de 6 horas.

El contenido de Zr (%Zr) ó grado de impregnación del hidruro-alumohidruro de zirconoceno, fue determinado por Absorción Atómica.

5.6.2 Preparación del soporte de Sílica PQ

5.6.2.1 Tratamiento Térmico

La sílica PQ de área superficial $416 \text{ m}^2/\text{g}$ y volumen de poro de alrededor de $3.23 \text{ cm}^3/\text{g}$ fue empacada en una columna de vidrio de aproximadamente 60 cm de largo por 4 cm de diámetro, con llaves esmeriladas en ambos extremos y se conectó por un lado al manifold de la línea de argón-vacío y por el otro extremo a un flujo de oxígeno

La columna empacada con sílica PQ se colocó dentro de una mufla tubular donde se incrementó la temperatura hasta 600°C y se calentó en vacío por 2 h. Posteriormente, se pasó una corriente de oxígeno por 3 h, se apagó la mufla y se dejó enfriar a vacío hasta temperatura ambiente. La sílica deshidratada se pasó a un Schlenk de 250 mL y se guardó bajo atmósfera de argón.

5.6.2.2 Modificación de Sílica PQ con MAO

Una vez que la sílica se deshidrató se pesó 1g de ésta y se suspendió en 10 mL de tolueno en un Schlenk de 100 mL. Posteriormente se adicionaron 15 mL de MAO al 10% en tolueno sin TMA.

La adición se llevó a cabo a una temperatura de 0°C (baño de hielo) con agitación constante, una vez terminada la adición se retiró el baño de hielo y se agitó bajo atmósfera de argón, 1 hora a temperatura ambiente. Posteriormente la sílica suspendida se calentó a 50°C y se agitó por 2 h, se enfrió a temperatura ambiente y se dejó por 3 h más, pasado este tiempo la sílica se filtró y se lavó tres veces con tolueno por recondensación y se secó a vacío por 6 h, quedando un polvo color blanco el cual al estar en contacto con el aire cambia a color ámbar.

El contenido de aluminio fue determinado gravimétricamente obteniendo 19.3% de MAO en el material y por absorción atómica se determinó un 12% de aluminio.

5.6.2.3 Impregnación del $(n\text{BuCp})_2\text{ZrHAlH}_4$ sobre Sílica PQ Modificada con MAO a diferentes relaciones molares de Al:Zr

El hidruro-alumohidruro de zirconoceno se impregnó a cuatro diferentes relaciones molares de Al:Zr, las cuales fueron 10:1, 40:1, 70:1 y 100:1, de acuerdo al contenido de MAO determinado gravimétricamente en la sílica PQ tratada (19.3%), considerando un peso molecular promedio del MAO de 58 g/mol.

El hidruro-alumohidruro de zirconoceno se preparó en éter etílico y se extrajo con tolueno como se describió en la sección 6.3.1.3 y la solución se filtró directamente al Schlenk que contenía la sílica PQ modificada con MAO a 0°C. La mezcla se calentó y se dejó reaccionar a temperatura ambiente por un período de 12 h manteniendo la agitación constante.

Después de este tiempo la solución de tolueno se filtró y la sílica se lavó tres veces por recondensación del tolueno para quitar el $(n\text{BuCp})_2\text{ZrHAlH}_4$ que no reaccionó, y se secó a vacío por 6 horas. La sílica PQ impregnada con el hidruro-alumohidruro de zirconoceno mostró un color rosa claro a rosa fuerte de acuerdo al contenido de precatalizador soportado, el contenido de Zr se determinó por absorción atómica, obteniendo diferentes porcentajes de acuerdo a las condiciones de impregnación, las cuales se muestran en la sección de resultados.

5.6.3 Polimerización de Etileno en Fase Heterogénea

Las reacciones de polimerización y copolimerización de etileno se efectuaron en un reactor Parr 5100 de 600 mL, utilizando tolueno ó isooctano como disolvente y una solución de MMAO (metilaluminoxano con TIBAL) en isooctano como purificador del sistema. El reactor cuenta con los aditamentos descritos anteriormente en las reacciones de polimerización en solución (sección 5.5).

El reactor se curó previamente por 2 h con 300 mL de trietilaluminio (TEA) y se cargó con 200 ml del disolvente correspondiente. Después se adicionaron 4 ml de MMAO y se calentó a la temperatura requerida de 50 ó 75°C. Bajo atmósfera de argón se adicionó la cantidad de

catalizador correspondiente previamente activado con MAO utilizando una jeringa de 10 mL con seguro metálico. Inmediatamente se purgó el argón del reactor, se llenó con etileno a una presión de 42 psi y la reacción se llevó a cabo por un lapso de 30 min.

Se utilizó un rotámetro de Gilmont Instrument con escala de 0 a 100 mL/min para llevar a cabo el monitoreo del consumo de etileno en las reacciones, el cual tiene una precisión del $\pm 2\%$ en la medición de flujo; las lecturas se registraron en forma visual.

Al término de este tiempo, el reactor se despresurizó y el polietileno se puso en un vaso de precipitados con 200 mL de metanol acidificado (al 10% con HCl), para disolver los residuos de MAO en el polímero formado.

El polietileno obtenido se lavó con metanol hasta neutralizarlo, se secó a 50°C por 3 h, se caracterizó por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y por Cromatografía de Permeación en Gel (GPC).

5.6.3.1 Activación de los Precatalizadores Soportados en Sílica gel y Sílica PQ

Se pesaron entre 0.02 y 0.08g de sílica gel ó sílica PQ impregnada con el hidruro-alumohidruro de zirconoceno en un Schlenk de 50 mL. Posteriormente se agregaron 5 mL de MAO (10% en peso en tolueno) para activar el precatalizador. La mezcla se dejó reaccionar por 5 minutos y la cantidad requerida de catalizador se midió en una jeringa de 10 mL con seguro metálico y se inyectó al reactor de polimerización

5.6.4 Reacciones de Polimerización a Escala Bench (Universidad de Akron, Ohio)

Las reacciones de polimerización llevadas a cabo en el departamento de Polymer Science de la Universidad de Akron, se hicieron en un reactor de 1L, el cual fue acondicionado de la siguiente forma: primeramente se calentó a 100°C con flujo de nitrógeno por un período de 30 minutos, posteriormente se quitó el flujo de N₂ y se dejó en vacío, esto se repitió 5 veces y por último se dejó en vacío hasta que llegó a temperatura ambiente.

Una vez que el reactor se encontró libre de oxígeno, se agregaron 0.814g de TIBAL mediante un recipiente (tipo bala) de acero inoxidable y el reactivo fue arrastrado con 300 mL de hexano. La temperatura de reacción se estableció en 60°C se llenó con etileno a una presión de 100 psi y se fijó una velocidad de agitación de 1000 rpm. El reactor se estabilizó a estas condiciones por 30 minutos hasta que no hubo variación en la temperatura y presión de etileno. Este tiempo también fue efectivo para la reacción del TIBAL como purificador del medio de reacción.

En otro contenedor de acero inoxidable se agregaron 0.5g del precatalizador soportado en sílica PQ y 20 mL de hexano, se conectó al reactor y fue arrastrado con 30 mL más de hexano a una presión de nitrógeno de 110 psi.

Las reacciones se llevaron a cabo por un período de 30 minutos a las condiciones de presión y temperatura antes mencionados. El polímero obtenido se secó en estufa de vacío a 40°C por 6 horas.

5.6.5 Reacciones de Polimerización vía Química Combinatoria (CID, Lerma, Edo de México)

Las reacciones en el equipo de química combinatoria se llevaron a cabo en colaboración con el Centro de Investigación y Desarrollo (CID) en Lerma, Edo. De México. El equipo de química combinatoria utilizado cuenta con 6 módulos de 8 reactores cada uno, por lo que se cuenta con un total de 48 reactores independientes, con capacidad de 6 mL. El equipo se encuentra dentro de una caja de guantes con atmósfera inerte registrando un nivel de oxígeno entre 10-15 ppm y de 4-5 ppm de humedad, este equipo también permite manejar presiones de 1 a 30 atmósferas (200 psi), temperaturas desde 5 a 250°C y velocidades de agitación hasta de 800 rpm.

El equipo cuenta con un software de manejo totalmente automatizado y digitalizado, cuanta además con un software de minería de datos “SpotFire” para el análisis de los resultados que se generan en la experimentación.

Se realizaron diferentes pruebas de polimerización de etileno tanto en fase homogénea como en heterogénea. Se pesaron entre 6×10^{-6} y 9×10^{-4} g de los precatalizadores en matraces de aforación de 10 mL, suspendiéndolos ó disolviéndolos en isooctano, una vez preparados se pasaron a viales de 20 mL los cuales se encontraban sobre un agitador mecánico.

Por medio de una jeringa, acoplada a un brazo mecánico se agregó primeramente el MAO, después se inyectaron los pre-catalizares tanto en fase homogénea como en fase heterogénea (relación Al:Zr de 8000:1 en ambos casos) y se llenaron cada uno de los reactores con isooctano hasta completar un volumen neto de 4 mL.

Los reactores se calentaron hasta llegar a las temperaturas de reacción (50 y 75°C), una vez alcanzada esta temperatura se presurizaron los diferentes sistemas con 42 psi de etileno y se agitaron a 600 rpm, todas las reacciones se dejaron por un período de 15 minutos, tiempo suficiente para determinar la actividad y productividad de cada sistema catalítico.

El consumo de etileno, temperatura y presión fueron registrados automáticamente para cada reacción durante el transcurso de las polimerizaciones

Los reactores fueron puestos sobre una parrilla de calentamiento para evaporar el isooctano de cada una de las muestras hasta obtener los polímeros totalmente secos, por último fueron pesados y de esta forma se calculó la actividad catalítica y productividad correspondiente.

5.6.6 Reacciones de Polimerización a Escala Piloto

Las reacciones de polimerización y copolimerización de etileno a nivel piloto se llevaron a cabo utilizando un reactor Parr de 3.8 L (Figura 30) el cual esta equipado con chaqueta de calentamiento por resistencias, controlador de agitación, columna para medir el disolvente, rotámetro para medir el consumo de etileno y manómetro digital para medir la presión de etileno en el reactor, el precatalizador fue agregado utilizando una bala de acero inoxidable presurizada con argón.

El reactor se curó previamente por 3 horas con 300 mL de trietilaluminio (TEA), se cargó con 2500 mL de hexano, 3 ml de TIBAL como purificador del medio y 10 mL de MAO (activador del precatalizador) se calentó a la temperatura de reacción (60 ó 70°C), se presurizó a 100 psi con etileno y se dejó en agitación a 600 rpm hasta que la temperatura y la presión se mantuvieron constantes.

De la sílica PQ impregnada con el hidruro-alumohidruro de zirconoceno (relación 10:1), se pesaron entre 0.05 y 0.09 g (9.7×10^{-6} y 1.6×10^{-5} moles), los cuales fueron introducidos en una bala de acero inoxidable para ser agregados consecutivamente al reactor con una presión de argón de 110 psi, la reacción de polimerización se llevó a cabo por 3 horas (tiempo en el que se observó que inicia la disminución en el consumo de etileno ó decaimiento del sistema catalítico).

El consumo de etileno fue monitoreado utilizando un rotámetro de Gilmont Instrument con escala de 0 a 100 mL/min, el cual tiene una precisión de $\pm 2\%$ en la medición de flujo, las lecturas se realizaron en forma visual.



Figura 30.- Reactor Parr de 3.8 L

Al término de la reacción, el reactor se despresurizó y se dejó enfriar a temperatura ambiente, para poder sacar todo el polímero y ser secado en estufa de vacío a 40°C por 6 h para quitar el hexano remanente.

El polietileno fue caracterizado por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y por Cromatografía de Permeación en Gel (GPC).

VI. RESULTADOS

A continuación se presentan los resultados obtenidos en el trabajo de investigación, los cuales inician desde la síntesis del precatalizador hidruro alumohidruro de zirconoceno $[(n\text{BuCp})_2\text{ZrHAlH}_4]$, su activación con MAO en solución y polimerización en fase homogénea.

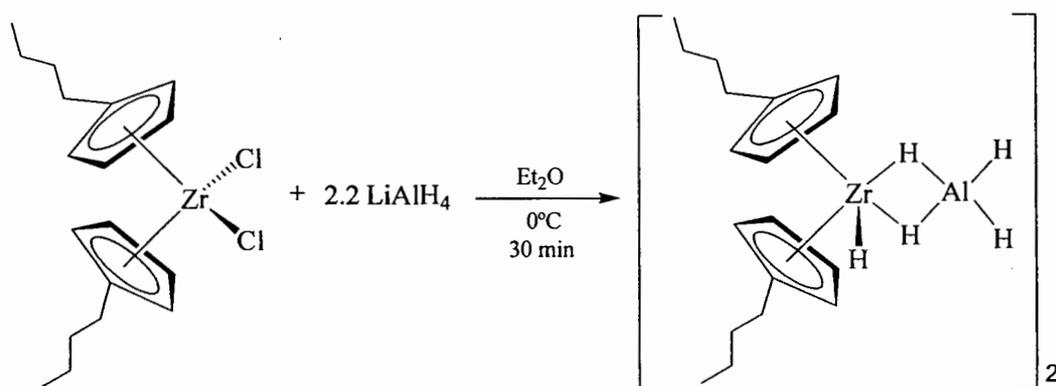
Posteriormente se presenta el estudio del método de heterogenización para el hidruro-alumohidruro de zirconoceno $(n\text{BuCp})_2\text{ZrHAlH}_4$ y los resultados obtenidos de las polimerizaciones en fase heterogénea al soportar este sistema catalítico en varias sílicas (sílica gel y sílica PQ) modificadas con MAO ó TMA a diferentes condiciones de impregnación como disolvente y concentración de Zr. El estudio se basó en las actividades catalíticas generadas de los sistemas soportados a diferentes condiciones.

Las reacciones de polimerización en suspensión se llevaron a cabo a diferentes niveles de reacción, como son a escala “bench”, a nivel piloto y a escala de química combinatoria.

Todas las polimerizaciones con $(n\text{BuCp})_2\text{ZrHAlH}_4$ en fase homogénea o en suspensión, llevadas a cabo en este estudio a diferentes niveles de reacción fueron comparadas con el sistema tradicional $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$.

6.1 Síntesis y Caracterización del $(n\text{BuCp})_2\text{ZrHAlH}_4$

El hidruro alumohidruro de n-butilciclopentadienilzirconoceno se sintetizó del correspondiente dicloruro de zirconoceno $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$, e hidruro de litio y aluminio (LiAlH_4) en una relación 1:2.2, en éter etílico a 0°C , de acuerdo al método reportado por Stephan y Etkin (Esquema 10) [61].



Esquema 10.- Síntesis del hidruro-alumohidruro de zirconoceno

El hidruro alumohidruro de zirconoceno $(n\text{BuCp})_2\text{ZrHAlH}_4$, es un sólido blanco soluble en la mayoría de los disolventes orgánicos como tolueno, benceno y 1,2-diclorobenceno en donde se llevó a cabo su caracterización por RMN de ^1H a 25°C y a baja temperatura -55°C , con la finalidad de obtener las señales correspondientes a los hidruros metálicos Zr-H y Al-H (Figura 31). El complejo también fue caracterizado por espectroscopía de infrarrojo (FTIR) con lo que se confirmó la presencia de los enlaces Zr-H y Al-H , de acuerdo a lo reportado para este tipo de hidruros heterobimetálicos [59]

De los estudios de RMN de ^1H a temperatura variable, se puede observar que a temperatura ambiente no se observan las señales de los hidruros metálicos correspondientes al enlace Al-H terminal y sólo se pueden apreciar las señales en 3.6 ppm del Zr-H terminal y a 0.5 ppm del Zr-H-Al puenteado (Figura 31a).

Las señales entre 1 y 3 ppm corresponden al sustituyente n-butilo y las resonancias entre 5.6 y 6.0 ppm corresponden a una de las señales doble de dobles del ligante Cp donde del otro juego puede encontrarse traslapado con las señales del disolvente.

Las asignaciones para los hidruros metálicos puenteados y terminales se hicieron con base a lo reportado para los complejos heterobimetálicos de zirconoceno de este tipo [60,61].

En la figura 31b se muestra el espectro de RMN de ^1H del $(\text{nBuCp})_2\text{ZrHAlH}_4$ a una temperatura de -55°C en donde se observan las señales correspondientes al ligante n-butilciclopentadieno entre 1 y 3 ppm como dos tripletes y dos multipletes correspondientes al sustituyente n-butilo.

En -1.45 ppm y en -1.97 ppm aparecen dos singuletes anchos los cuales se asignaron a los hidruros terminales ($-\text{Al-Ht}$) el singulete en 0.5 ppm se asignó a los hidruros puenteados (Zr-Hp-Al) y por último el singulete ancho que aparece en 3.6 ppm que corresponde al hidruro unido al zirconio (Zr-H).

La integración de las señales en el espectro no corresponden para todos los hidruros. Es conocido que el tiempo de relajación de los hidruros metálicos por el efecto del campo magnético es más largo para núcleos de hidrógeno de este tipo (hidruros metálicos) por lo que generalmente sus señales son anchas y difíciles de observar y sus integraciones pueden ser inexactas.

Otras inconsistencias en la integración de las señales pueden ser debido a que este tipo de complejos hidruro-alumohidruros se encuentran en un intercambio dinámico con el AlH_3 generado en el medio debido a la formación de diferentes agregados moleculares, como ha sido reportado por Stephan y Etkin [60,61]. La figura 32 muestra las posibles reacciones de formación de agregados que pueden sufrir los hidruro-alumohidruro de zirconoceno, de este tipo, con base a lo reportado por rayos X [52,60,61].

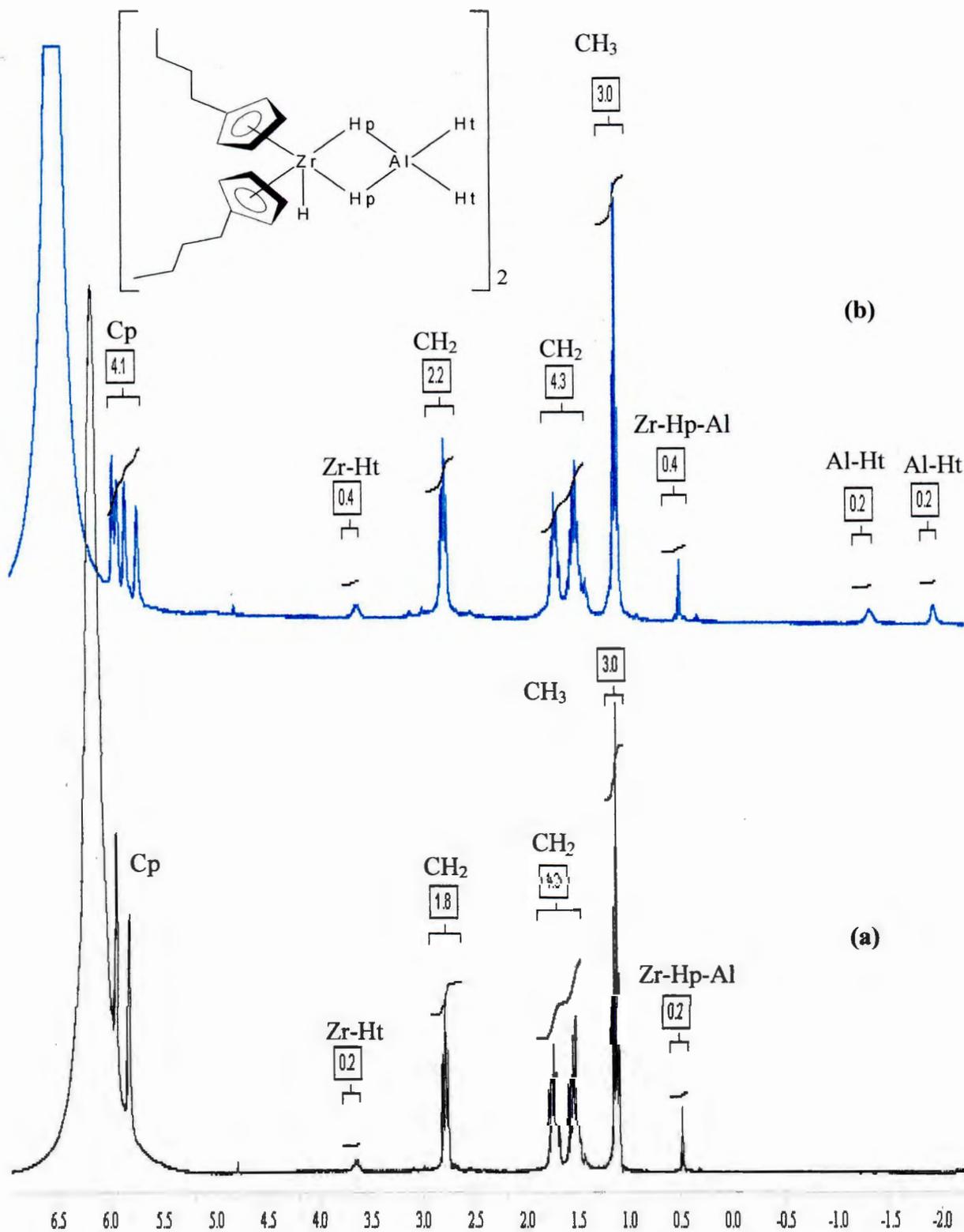


Figura 31.- RMN de ¹H (300 MHz, C₆Cl₂-D₄) del (nBuCp)₂ZrHAlH₄ a diferentes temperaturas (a) 25 y (b) - 55°C

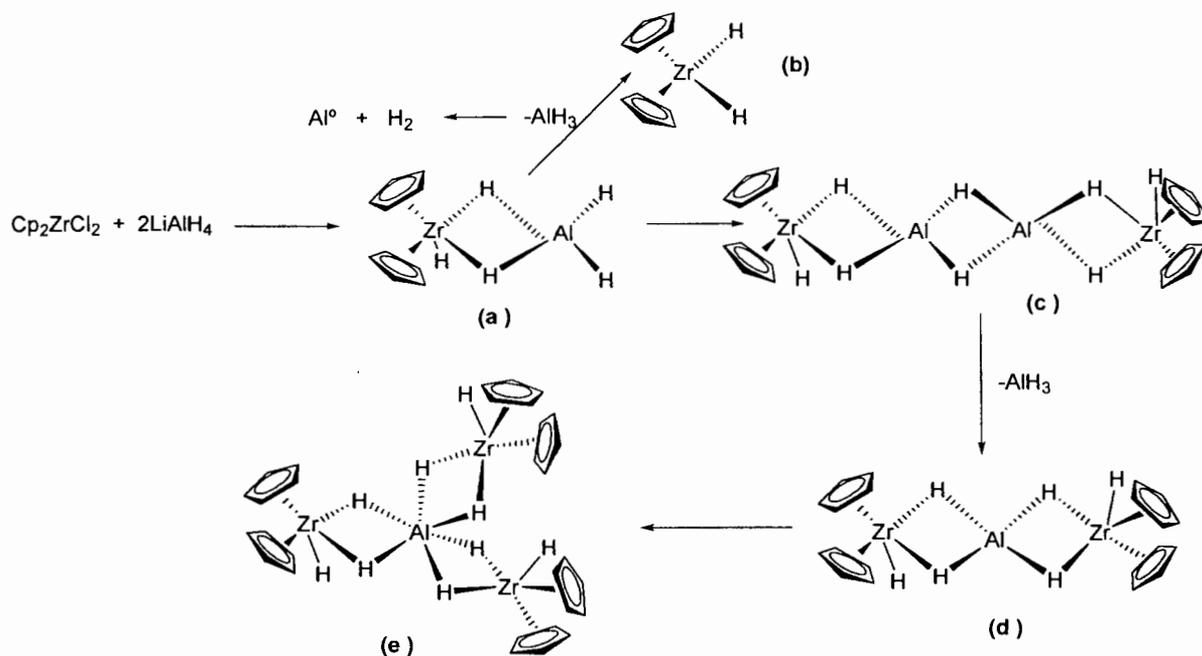


Figura 32.- Formación de agregados que puede sufrir el hidruro-alumohidruro de zirconoceno

El metaloceno al reaccionar con el hidruro de litio y aluminio (LiAlH_4) puede formar diferentes agregados, los cuales pueden estar en un equilibrio dinámico con el hidruro de aluminio (AlH_3) presente en el medio, el cual es formado al tratar de estabilizarse la especie formando agregados en relación 3:1 ó 2:1 Zr:Al; ó bien cuando se forma la especie monometálica de hidruro de zirconoceno.

La figura 33 muestra el espectro de infrarrojo del $(\text{nBuCp})_2\text{ZrHAlH}_4$, donde se observan las señales características de las vibraciones de los grupos CH_2 en 2957 y 2928 cm^{-1} y de CH_3 en 2869 cm^{-1} del sustituyente n-butilo. Las bandas que se observan a 1784 cm^{-1} y 1646 cm^{-1} corresponden a los enlaces Al-H y al Zr-H respectivamente, en 1460 cm^{-1} y 1261 cm^{-1} se tienen las bandas de flexión de los grupos CH_2 y CH_3 del n-butilo y en 800 cm^{-1} aparece la señal del doble enlace C=C del anillo aromático.

Las bandas correspondientes a Al-H y Zr-H se asignaron de acuerdo a lo publicado por Wailes [59], quien reportó la síntesis de los primeros hidruro-alumohidruros de zirconoceno en 1970.

El espectro de FTIR de $(n\text{BuCp})_2\text{ZrHAlH}_4$, muestra en general señales anchas, lo que puede deberse a indicios de descomposición o degradación del complejo, ya que la preparación en pastillas de KBr fue bajo atmósfera inerte; sin embargo, la obtención del espectro se llevó a cabo bajo atmósfera de aire.

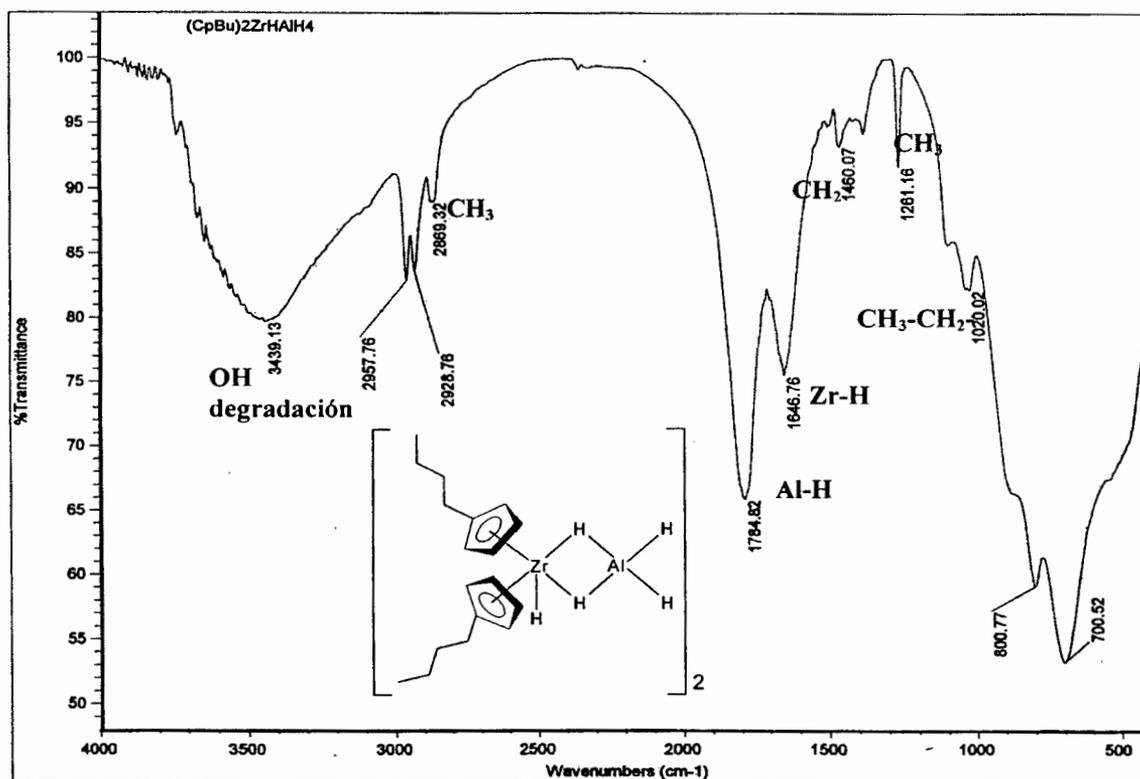


Figura 33.- Espectro de FTIR del $(n\text{BuCp})_2\text{ZrHAlH}_4$ en pastilla de KBr

6.2 Polimerizaciones en Fase Homogénea

El precatalizador $(n\text{BuCp})_2\text{ZrHAlH}_4$ fue activado con MAO y probado en la polimerización de etileno en solución, con la finalidad de comparar principalmente su actividad catalítica y características del polietileno formado con el sistema heterogéneo, cuyos resultados y comparación se muestran más adelante.

Las actividades catalíticas del sistema $(n\text{BuCp})_2\text{ZrHAlH}_4/\text{MAO}$ fueron comparadas con las generadas por el sistema análogo tradicional $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$, el cual ha sido ampliamente estudiado en la polimerización de etileno en fase homogénea; por lo que fue utilizado como testigo a fin de comparar su actividad catalítica bajo nuestras condiciones de polimerización.

6.3 Obtención de Polietileno (PE) en Fase Homogénea Utilizando los Sistemas $(n\text{BuCp})_2\text{ZrHAlH}_4/\text{MAO}$ y $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$

Las reacciones de polimerización de etileno en fase homogénea se llevaron a cabo en un reactor calorimétrico Parr 5100 de 600 mL, utilizando isooctano como disolvente a 50 y 75°C, con concentraciones de catalizador entre 6 y 8.5×10^{-6} M a una presión de 42 psi de etileno.

Los resultados de las polimerizaciones en fase homogénea se muestran en la tabla 3, en donde se compara la actividad catalítica, pesos moleculares, distribución de pesos moleculares y temperaturas de fusión de los polímeros obtenidos con el sistema hidruro-alumohidruro y el sistema tradicional dicloruro de zirconoceno.

Tabla 3.- Polimerizaciones en solución utilizando los sistemas $(nBuCp)_2ZrHAlH_4/MAO$ y $(nBuCp)_2ZrCl_2/MAO$

Catalizador	T (°C)	Cat (10^{-7} mol)	A (ton PE/mol Zr-h)	Mw ($\times 10^{-3}$)	$\frac{Mw}{Mn}$	Tm
$(nBuCp)_2ZrHAlH_4/MAO$	50	6.00	16.54	511	3.6	135.2
$(nBuCp)_2ZrCl_2/MAO$	50	8.47	10.98	275	3.5	132.6
$(nBuCp)_2ZrHAlH_4/MAO$	75	6.00	23.98	91	2.3	133.3
$(nBuCp)_2ZrCl_2/MAO$	75	8.47	14.13	71	2.5	134.5

Polimerizaciones en isooctano (200 mL), presión de etileno de 42 psi, t = 30 min.
A = Actividad Catalítica.

Al comparar las actividades de las reacciones de polimerización entre ambos sistemas, se puede observar que el hidruro-alumohidruro de zirconoceno presenta una mayor actividad catalítica tanto a 50 como a 75°C comparado con el dicloruro de zirconoceno (aproximadamente un 40% más activo en ambos casos).

Los polímeros obtenidos de las diferentes reacciones fueron caracterizados por GPC y DSC mostrando valores de peso molecular más altos con el sistema $(nBuCp)_2ZrHAlH_4/MAO$, lo cual era de esperarse debido a que a estas condiciones resultó ser un sistema mucho más activo.

Por el contrario las polidispersidades obtenidas con los dos sistemas son muy parecidas, teniendo que a una temperatura de reacción de 50°C las polidispersidades son mayores que a 75°C. Lo anterior puede estar relacionado con la presencia de más de una especie catalítica en solución a 50°C, la cual puede dejar de ser activa a temperaturas mayores (70°C), en donde se observaron distribuciones de peso molecular más estrechas para los polímeros obtenidos con ambos sistemas catalíticos.

Las temperaturas de fusión (T_m , Tabla 3) obtenidas mediante el termoanálisis realizado por DSC, muestra que los polietilenos obtenidos con el sistema hidruro-alumohidruro de zirconoceno y con el sistema tradicional, poseen puntos de fusión semejantes, correspondientes a polietilenos de alta densidad.

A continuación se muestran los resultados de las pruebas de polimerización de etileno utilizando el hidruro-alumohidruro de zirconoceno $(nBuCp)_2ZrHAlH_4$ soportado en sílica modificada con MAO (SiO_2/MAO); haciendo primeramente una discusión sobre el método utilizado para la inmovilización del $(nBuCp)_2ZrHAlH_4$ el cual se basa en los métodos utilizados para la inmovilización de precatalizadores metallocenos clásicos ya reportados.

6.4 Inmovilización del $(nBuCp)_2ZrHAlH_4$ Sobre Sílica Gel Modificada

El precatalizador hidruro-alumohidruro de zirconoceno $(nBuCp)_2ZrHAlH_4$ fue heterogenizado ó inmovilizado sobre diferentes tipos de sílica (sílica gel ó sílica PQ), utilizando los métodos para la inmovilización de metallocenos tradicionales.

En esta parte se discuten los resultados del método de heterogenización llevado a cabo en sílica gel. La sílica fue previamente tratada a $800^\circ C$ por 6 horas, para eliminar el exceso de grupos hidroxilo presentes, los cuales pueden afectar la estabilidad del precatalizador al ser hidrolizado. Posteriormente la sílica deshidratada fue modificada con MAO para anclar el precatalizador $(nBuCp)_2ZrHAlH_4$.

Se probaron dos disolventes para llevar a cabo la heterogenización (éter etílico y tolueno) en donde se disolvió el hidruro-alumohidruro de zirconoceno y se puso en contacto con la sílica previamente deshidratada y modificada con MAO.

Los precatalizadores soportados, se probaron en la polimerización de etileno en suspensión con la finalidad de comparar el disolvente más adecuado para su soporte. Las reacciones fueron llevadas a cabo en el reactor Parr 5100 de 600 mL utilizando 200 mL de tolueno como disolvente y a una presión de 42 psi de etileno, los moles utilizados con este sistema catalítico fueron del orden entre 6 a 7×10^{-6} , utilizando MAO como activador, en una relación Al:Zr de 8000:1. La temperatura de reacción fue de $50^\circ C$ por un tiempo de 30 minutos.

La eficiencia de los precatalizadores impregnados en tolueno y éter etílico, se evaluó en base a las actividades generadas en las reacciones de polimerización. La tabla 4 muestra los resultados de las pruebas de polimerización que se llevaron a cabo con los sistemas $(nBuCp)_2ZrHAlH_4/MSiO_2/MAO$.

Tabla 4.- Actividades Catalíticas de los precatalizadores $(nBuCp)_2ZrHAlH_4$ soportados sobre sílica utilizando éter etílico ó tolueno como disolvente de impregnación

Disolvente de Impregnación	Catalizador	PE (g)	Cat (10^{-6} mol)	A (tons PE/mol Zr-h)
Tolueno	$ZrHAlH_4/MSiO_2$	11.768	6.35	1.85
Éter	$ZrHAlH_4/MSiO_2$	2.571	7.71	0.33

Polimerizaciones en isooctano (200 mL), presión de etileno de 42 psi, t =30 min.

A =Actividad Catalítica.

En la tabla 4 se observa que el $(nBuCp)_2ZrHAlH_4$ que fue soportado utilizando éter etílico como disolvente presenta una menor actividad catalítica (0.33 tons PE/mol Zr-h) que el hidruro-alumohidruo de zirconoceno soportado utilizando tolueno como disolvente (1.85 tons PE/mol Zr-h).

El éter etílico es un disolvente polar el cual se puede coordinar a través del átomo de oxígeno y bloquear los sitios activos del hidruro-alumohidruo impidiendo o disminuyendo la coordinación del monómero (etileno), lo que haría más lento el proceso de polimerización.

Desafortunadamente, el porcentaje de zirconio en estos materiales no fue determinado por absorción atómica (debido a la cantidad de muestra), con la finalidad de corroborar esta suposición; sin embargo, es muy probable que esta sea la causa principal de las diferencias en las actividades observadas con los dos disolventes de impregnación (éter etílico y tolueno).

Los resultados anteriores mostraron que el éter etílico no es un disolvente adecuado para soportar el hidruro-alumohidruo sobre sílica modificada con MAO, por lo que se continuó con el estudio de la heterogenización del $(nBuCp)_2ZrHAlH_4$ utilizando únicamente tolueno como disolvente de impregnación.

Las actividades mostradas por el sistema catalítico obtenido del precatalizador $(nBuCp)_2ZrHAlH_4$ soportado bajo diferentes condiciones parecen ser prometedoras si se comparan con las actividades de los sistemas catalíticos soportados, los cuales se encuentran reportados en la literatura, en donde se considera altas actividades para sistemas heterogéneos alrededor de 1.1 y 1.6 tons de PE/mol Zr-h, estas reacciones fueron llevadas a cabo a una presión de 1 atm [37f].

6.4.1 Estudio de las condiciones de polimerización de etileno con el precatalizador $(nBuCp)_2ZrHAlH_4$ soportado en sílica gel.

El efecto del disolvente en las reacciones de polimerización por coordinación como es el caso de los sistemas catalíticos basados en metallocenos, es muy importante, ya que la polaridad del disolvente influye directamente en la estructura del par iónico (catión-anión) de la especie activa, en donde la separación de los iones tiende a ser más pronunciada en un medio más polar dando lugar a que el monómero pueda coordinarse más fácilmente con el centro metálico de Zr y de esta forma pueda incrementar su actividad. Cabe señalar por otro lado, que un medio altamente polar puede generar una desestabilización del sistema y contrario a lo que se requiere, puede bajar la actividad catalítica.

El sistema catalítico soportado fue probado a las mismas condiciones de polimerización utilizando como disolventes tolueno, que aún cuando es un disolvente aromático de alta toxicidad, es de los más utilizados en sistemas catalíticos con metallocenos, e isooctano que es menos polar que el tolueno, pero ha dado buenos resultados en muchas reacciones de este tipo. Las pruebas preliminares de estos experimentos se muestran en la tabla 5.

Tabla 5.- Actividades Catalíticas del $(nBuCp)_2ZrHAlH_4$ soportado sobre $MSiO_2$ utilizando tolueno o isooctano como disolvente de reacción.

Disolvente	Cat. (10^{-6} mol)	A (tons PE/mol Zr-h)	Mw ($\times 10^{-3}$)	$\frac{Mw}{Mn}$	Tm ($^{\circ}C$)
Tolueno	6.35	1.85	371	2.62	137.20
Isooctano	7.29	1.55	537	2.75	137.39

Polimerizaciones con 200 mL de disolvente, presión de etileno de 42 psi, $t=30$ min.

A =Actividad Catalítica.

En la tabla 5 se observa que la actividad catalítica de la reacción de polimerización en tolueno (1.85 tons PE/mol Zr-h), es ligeramente mayor que la actividad generada en la reacción con isooctano (1.55 tons PE/mol Zr-h).

Esta diferencia en las actividades puede ser no muy significativa considerando los beneficios que presenta el isooctano como disolvente en comparación con el tolueno el cual principalmente por su toxicidad ha sido sustituido a nivel industrial por disolventes alifáticos como el isooctano.

Por lo anterior, en este estudio se seleccionó el isooctano como disolvente en las reacciones de polimerización, con lo cual se continuó con el estudio del método de impregnación.

En la tabla 5 también se reportan los pesos moleculares de los polietilenos obtenidos en tolueno e isooctano, observando valores muy altos para las reacciones en isooctano con polidispersidades muy parecidas en ambos sistemas característicos de sistemas catalíticos con metallocenos. El aumento del peso molecular en isooctano, sugiere que la especie catalíticamente activa puede estar en una mejor relación estabilidad-reactividad en isooctano que en tolueno permitiendo un mayor crecimiento de las cadenas poliméricas.

Los sistemas catalíticos basados en metallocenos que han sido aplicados a la polimerización en suspensión a nivel industrial en procesos como Unipol, Univation, Exxon, etc., describen actualmente la tendencia a evitar el uso de disolventes aromáticos como el tolueno.

Lo anterior puede ser debido principalmente a la toxicidad y riesgo de uso a grandes escalas, por lo que para fines de probable aplicación resultaría más conveniente probar nuestro sistema catalítico en un disolvente como isooctano, el cual es el más utilizado en polimerizaciones en suspensión a nivel comercial.

El análisis por DSC muestra que los polietilenos obtenidos en los dos métodos de reacción presentan comportamientos térmicos muy semejantes con temperaturas de cristalización (T_c) de 113.98 y 114.84°C y temperaturas de fusión (T_m) de 137.20 y 137.39°C para la reacción en tolueno e isooctano respectivamente, este comportamiento térmico es propio de los polietilenos de alta densidad.

6.4.2 Reacciones de Polimerización de Etileno Utilizando $(nBuCp)_2ZrHfH_4$ Soportado en Sílica Gel Modificada con MAO ($MSiO_2$) a Diferentes Porcentajes en Peso de Zr:Si

Además del efecto del disolvente en las condiciones de impregnación, las concentraciones del precatalizador a soportar es otro parámetro muy importante de controlar, ya que puede tener un efecto notable, principalmente en la actividad catalítica.

En las pruebas preliminares de polimerización se observó que un porcentaje del 10% en peso del precatalizador $(nBuCp)_2ZrHfH_4$ con respecto al peso de la sílica, generaba reacciones de polimerización altamente exotérmicas y difíciles de controlar. Por lo que se procedió a hacer una dilución del catalizador soportado al 10% quedando al 0.8%, además de disminuir la concentración del precatalizador en un 5% y 1% en peso con respecto a la sílica, comparando su comportamiento térmico en las reacciones de polimerización de etileno.

Cabe señalar que todas las pruebas preliminares de polimerización llevadas a cabo para la determinación de las condiciones de heterogenización se hicieron en isooctano a 50°C y utilizando concentraciones de $(nBuCp)_2ZrHfH_4/MSiO_2/MAO$ las cuales se encuentran entre 1.7×10^{-6} y 2.0×10^{-7} moles, con una presión de etileno de 42 psi y 30 minutos de reacción.

Estas reacciones se realizaron con la finalidad de encontrar la concentración adecuada de hidruro alumohidruro de zirconoceno soportado en sílica modificada con MAO que presente un control total de la reacción de polimerización sin que disminuya la actividad catalítica del sistema. Lo anterior se puede considerar como un buen balance de las condiciones de polimerización.

En la tabla 6 se muestran los resultados de las diferentes pruebas de polimerización realizadas con el hidruro alumohidruro de zirconoceno soportado a diferentes porcentajes. El contenido de Zr en los catalizadores soportados se determinó por absorción atómica (%Zr, Tabla 6), en donde se observó como era de esperarse que a mayor concentración de precatalizador, el contenido de Zr depositado se incrementó. Sin embargo, el máximo porcentaje de Zr depositado en la sílica fue del 0.95% lo cual es comparable a lo reportado en los métodos de heterogenización de metallocenos clásicos, donde se logran depósitos máximos entre 1-1.5% en peso [37f].

Tabla 6.- Polimerizaciones con los precatalizadores soportados a diferentes relaciones de Zr:SiO₂

Catalizador	**% Zr	Moles Cat	A (tons PE/mol Zr-h)	Mw (X10 ⁻³)	Mw Mn	Tm (°C)
SiO ₂ /MAO/ZrHAIH ₄ 1%	0.025	1.84x10 ⁻⁷	7.35	142	2.41	134.51
SiO ₂ /MAO/ZrHAIH ₄ 5%	0.23	1.71x10 ⁻⁶	2.58	243	4.02	135.30
SiO ₂ /MAO/ZrHAIH ₄ 10%	0.95	2.55 x10 ⁻⁶	-	-	-	-
*SiO ₂ /MAO/ZrHAIH ₄ 0.8%	-	2.04 x10 ⁻⁷	31.22	457	3.52	132.42

Polimerizaciones en isooctano (200 mL), presión de etileno de 42 psi, t =30, T =50°C

*Precatalizador diluido del 10%

**Determinado por Absorción Atómica

A =Actividad Catalítica

Todas las reacciones de polimerización mostradas en la tabla 6 a excepción del precatalizador soportado al 10%, presentaron un buen control de la temperatura a lo largo de la reacción, lo que indica concentraciones adecuadas de catalizador, ya que cuando se tiene exceso del mismo, las reacciones son más exotérmicas. También se puede observar que utilizando el catalizador en un orden de 10⁻⁷ moles, los sistemas presentan actividades más altas.

Cabe señalar que cada una de las reacciones mostradas en la tabla 6 se repitieron al menos dos veces, confirmando la reproducibilidad de los experimentos.

El hidruro alumohidruro de zirconoceno soportado al 10% y posteriormente diluido al 0.8%, presentó la mejor actividad catalítica, lo cual puede ser debido a que al diluir la sílica en seco y mezclar con agitador magnético la sílica es fracturada, lo que aumenta el área superficial de las partículas de sílica y también deja al descubierto nuevos sitios activos.

Las pruebas de polimerización del hidruro alumohidruro de zirconoceno al 10% diluido al 0.8% presentaron un mejor control en la temperatura de reacción y una actividad catalítica mucho mayor a la de los catalizadores soportados al 1% y 5% respectivamente.

Por el contrario las cantidades de catalizador mayores de 2.5×10^{-6} moles, generaron reacciones de polimerización muy exotérmicas y difíciles de controlar (catalizador al 10% sin diluir), donde las actividades catalíticas no se pudieron determinar, debido a que las reacciones se detuvieron en los primeros minutos por el incremento en la temperatura (reacciones experimentalmente no validas).

En la tabla 6 se puede observar que los pesos moleculares de los polietilenos obtenidos con cada uno de los catalizadores soportados a diferentes concentraciones tienden a incrementar con el aumento en la actividad catalítica de los sistemas, lo cual ha sido generalmente observado con catalizadores de sitio único. El aumento en la polidispersidad de los polímeros es otro efecto posible en sistemas heterogéneos altamente activos, ya que los metalocenos pueden ser inmovilizados en el soporte inorgánico (SiO_2) de diferentes formas, teniendo diferentes sitios activos, además cierto porcentaje del precatalizador soportado puede sufrir lixiviación, polimerizando en solución. Los polietilenos obtenidos con estos sistemas catalíticos muestran temperaturas de fusión semejantes los cuales están entre 132.4 y 135.3°C , característica del polietileno de alta densidad.

El precatalizador soportado al 10% y posteriormente diluido al 0.8%, fue seleccionado para las siguientes pruebas de polimerización ya que mostró un buen control en la temperatura de reacción y alta actividad catalítica.

6.4.3 Reacciones de Polimerización de Etileno con el precatalizador $(nBuCp)_2ZrHAlH_4$ soportado en sílica modificada con MAO y TMA

Dependiendo de la naturaleza del soporte y el método utilizado para anclar el metaloceno se observó una influencia significativa en la actividad del sistema catalítico. Por ejemplo, si se hace reaccionar directamente el compuesto metaloceno con la sílica (sin tratamiento térmico) este se puede degradar al reaccionar con el exceso de grupos hidroxilo presentes en la misma, teniendo por consecuencia una baja actividad catalítica, por lo que en muchos casos lo que se hace es una modificación de la superficie del soporte, reduciendo el exceso de grupos hidroxilo, para aumentar así la actividad del catalizador [1,23,36]. Los agentes modificantes más utilizados para este tipo de soportes son el MAO y complejos alquilaluminio, como el TMA, el cual puede reaccionar con el exceso de grupos hidroxilos presentes en la sílica y anclar el hidruro-alumohidruro de zirconoceno al soporte.

Después de establecer el método de impregnación para el hidruro-alumohidruro de zirconoceno $(nBuCp)_2ZrHAlH_4$ se llevaron a cabo pruebas preliminares de polimerización en suspensión, para evaluar el efecto de las condiciones de polimerización, principalmente la temperatura (50 y 75°C) y el efecto de la concentración del sistema catalítico. En este punto se hizo la comparación de las diferentes pruebas de polimerización de etileno, utilizando $(nBuCp)_2ZrHAlH_4$ soportado en sílica modificada con MAO ($MSiO_2$) y sílica modificada con TMA ($TSiO_2$) y de igual forma se comparó con el sistema tradicional $(nBuCp)_2ZrCl_2$ soportado en sílica modificada con MAO ($MSiO_2$).

En la tabla 7 se muestran los resultados de las reacciones de polimerización llevadas a cabo con el $(nBuCp)_2ZrHAlH_4$ soportado en sílica modificada con MAO y con TMA. Las polimerizaciones de estos sistemas, se compararon con las llevadas a cabo con el sistema tradicional (dicloruro de zirconoceno) soportado en sílica modificada con MAO, $[(nBuCp)_2ZrCl_2/MSiO_2/MAO]$, bajo las mismas condiciones de soporte utilizadas para el hidruro-alumohidruro de zirconoceno. Las reacciones de polimerización se compararon a dos diferentes temperaturas (50 y 75°C)

En la tabla 7 se puede observar que a 50°C el hidruro alumohidruro de zirconoceno soportado sobre sílica modificada con MAO es un 70% mas activo que su homólogo soportado en sílica modificada con TMA.

Tabla 7.-Polimerización de etileno con los sistemas $(nBuCp)_2ZrHAlH_4/MSiO_2$, $(nBuCp)_2ZrHAlH_4/TSiO_2$ y $(nBuCp)_2ZrCl_2/MSiO_2$ activados con MAO

Catalizador	T(°C)	Cat (10^{-7} mol)	A (tons PE/mol Zr-h)	Mw ($\times 10^{-3}$)	$\frac{Mw}{Mn}$	Tm (°C)
$(nBuCp)_2ZrHAlH_4/MSiO_2$	50	1.45	34.56	203	1.48	137.17
$(nBuCp)_2ZrHAlH_4/TSiO_2$	50	3.68	10.49	238	4.19	134.84
$(nBuCp)_2ZrCl_2/MSiO_2$	50	7.14	26.03	267	2.65	143.33
$(nBuCp)_2ZrHAlH_4/MSiO_2$	75	3.05	52.82	91	1.26	135.26
$(nBuCp)_2ZrHAlH_4/TSiO_2$	75	2.47	41.38	95	2.72	133.48
$(nBuCp)_2ZrCl_2/MSiO_2$	75	4.55	42.56	79	2.31	134.71

Polimerizaciones en isooctano (200 mL), presión de etileno de 42 psi, t=30 min.

A =Actividad Catalítica.

En comparación con el sistema tradicional $(nBuCp)_2ZrCl_2/MSiO_2/MAO$ el cual fue soportado y activado bajo las mismas condiciones, se tiene que el sistema $(nBuCp)_2ZrHAlH_4/MSiO_2/MAO$ es un 24.6% mas activo, lo que permite considerar la importancia del nuevo sistema catalítico soportado para la polimerización de etileno.

El tratamiento ó la modificación de la sílica con MAO pueden dar lugar a un soporte que de alguna manera reaccionó mejor con el precatalizador hidruro-alumohidruro de zirconoceno, a diferencia de la sílica tratada con TMA.

Lo anterior puede ser debido a la estructura del MAO que a diferencia del TMA, es una mezcla de oligómeros, $[-(CH_3)-Al-(O)-]_n$ (n= 5 a 20), el cual puede formar agregados y por lo tanto poseer una mayor concentración de especies de aluminio tricoordinadas tridimensionales, en donde se fija mejor el $(nBuCp)_2ZrHAlH_4$ cuando reacciona con la sílica, anclando así una mayor cantidad del precatalizador lo que genera una mayor concentración de sitios activos, algo similar a lo propuesto por Chien y He en la esquema 9 de la sección 1.6.4 de antecedentes [23,42].

Siendo el MAO un ácido de Lewis más fuerte que el TMA, puede reaccionar mas fácilmente con una mayor concentración de precatalizador, que finalmente serán los sitios activos.

En las pruebas a 75°C, el $(n\text{BuCp})_2\text{ZrHAlH}_4$ soportado sobre sílica modificada con MAO mostró una actividad catalítica aproximadamente 20% mayor a la que presenta el sistema $(n\text{BuCp})_2\text{ZrHAlH}_4$ soportado en sílica modificada con TMA y que el sistema tradicional $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ soportado en sílica modificada con MAO.

Como era de esperarse, los sistemas catalíticos probados a 75°C presentan una actividad catalítica mayor que las correspondientes a 50°C; sin embargo, los pesos moleculares (Tabla 7) son menores para todas las reacciones a 75°C, lo anterior es un efecto comúnmente observado en polimerizaciones de este tipo, donde al aumentar la temperatura de reacción, aumenta la actividad, pero disminuye el peso molecular.

Las polidispersidades de los polímeros obtenidos, en todas las reacciones tanto a 50 como a 75°C son alrededor de $M_w/M_n = 2$, característicos de polímeros obtenidos con metalocenos, a excepción de las polimerizaciones con sílica tratada con TMA, las cuales presentan polidispersidades alrededor de 3-4, lo cual puede deberse a la formación de distribuciones bimodales.

La obtención de distribuciones bimodales en sistemas soportados ha sido reportado anteriormente [46a, b], lo cual puede ser atribuido a que parte del sistema soportado pasa nuevamente a solución (lixiviación del catalizador) ocasionando una polimerización en fase homogénea [63]. La sílica pretratada con TMA es más factible de sufrir lixiviación del catalizador, ya que la estabilización de la especie activa es de esperarse que sea menos efectiva con TMA que con MAO.

De los resultados anteriores se puede considerar que el MAO es un buen agente modificador de la sílica ya que mantiene las especies más estables en la polimerización tanto a 50 como a 75°C, mientras que las especies de hidruro-alumohidruro de zirconoceno soportado en sílica modificada con TMA, son en general menos activas, inclusive que el sistema tradicional y donde probablemente da lugar a la obtención de distribuciones bimodales.

En las reacciones de polimerización, el consumo de etileno con respecto al tiempo fue monitoreado utilizando un rotámetro de Gilmont Instrument con escala de 0 a 100 mL/min, el cual tiene una precisión del $\pm 2\%$ en la medición de flujo.

En la figura 34 se graficó el consumo de etileno utilizando el hidruro-alumohidruro de zirconoceno soportado sobre sílica modificada con MAO y con TMA, como catalizadores.

En estas gráficas se observa que el consumo de etileno para ambos sistemas catalíticos presenta un comportamiento característico para polimerizaciones con catalizadores metallocenos.

Con los dos sistemas se observó un período de inducción de aproximadamente 5 minutos, para llegar a un consumo constante del 58% en el caso del $(n\text{BuCp})_2\text{ZrHAlH}_4$ soportado en sílica modificada con MAO y a 28% para el $(n\text{BuCp})_2\text{ZrHAlH}_4$ soportado en sílica modificada con TMA.

El período de inducción del $(n\text{BuCp})_2\text{ZrHAlH}_4$ soportado en sílica modificada con MAO mostró varias etapas en donde el consumo de etileno se incrementó de 0 a 42% en el primer minuto y en adelante su consumo fue progresivo durante los siguientes 4 minutos hasta llegar a un máximo del 64%, a diferencia de su análogo soportado en sílica modificada con TMA en donde el período de inducción es mas lento y el incremento en el consumo de etileno es de forma progresiva hasta que llegar a su máximo de un 35%.

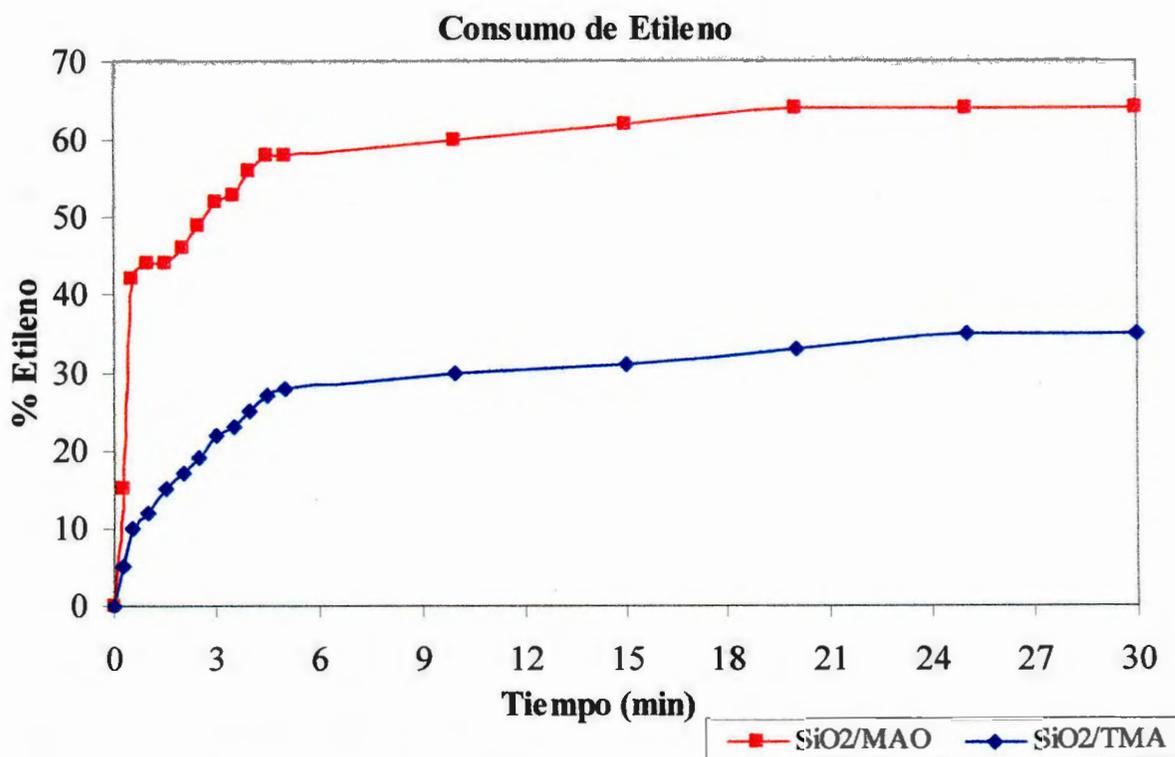


Figura 34.- Consumo de etileno utilizando el $(nBuCp)_2ZrHAlH_4$ soportado sobre sílica modificada con MAO y TMA.

En la figura 35 se comparó el consumo de etileno de los precatalizadores, hidruro-alumohidruro de zirconoceno y dicloruro de zirconoceno soportados sobre sílica modificada con MAO, en donde se observó un período de inducción mayor para el sistema menos activo, $(nBuCp)_2ZrCl_2$ comparado con el $(nBuCp)_2ZrHAlH_4$.

Las gráficas muestran un comportamiento característico de polimerizaciones catalizadas con metalocenos, variando en sus períodos de inducción y alcanzando un consumo constante después de los primeros 5 minutos de reacción.

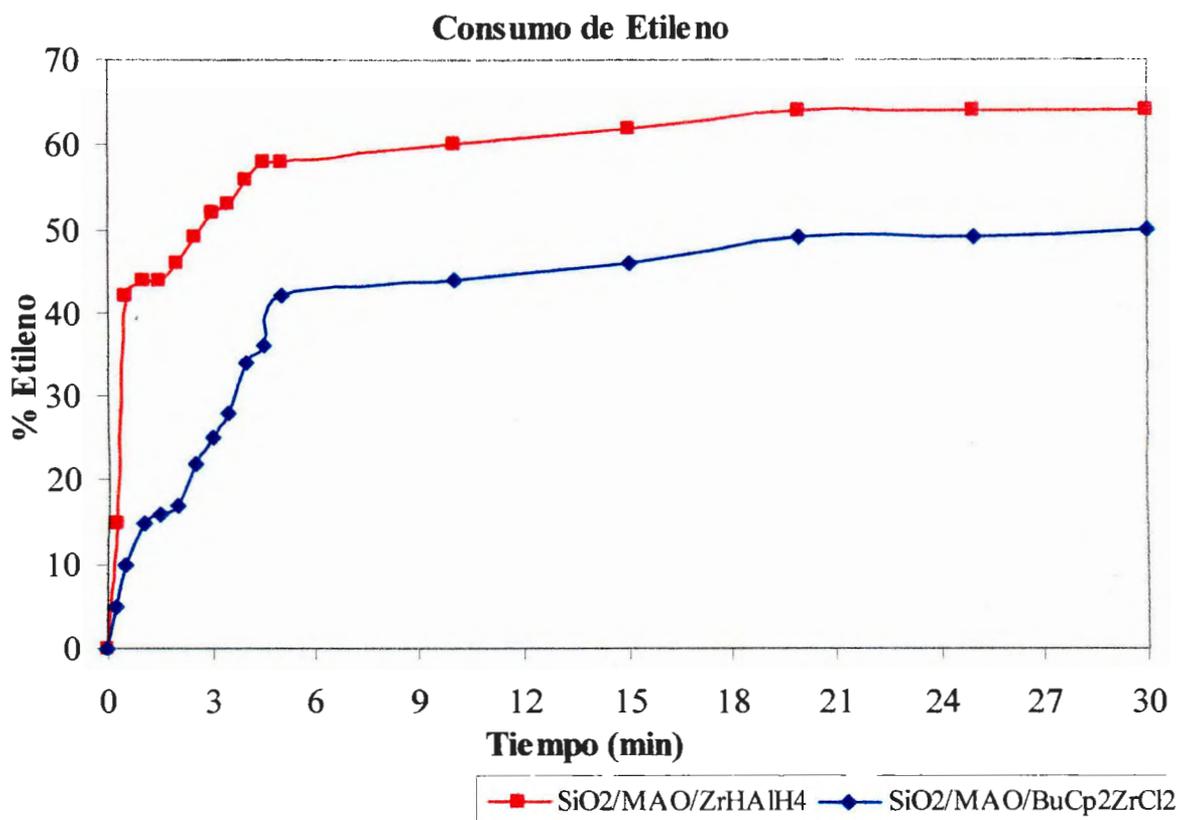


Figura 35.- Consumo de etileno del $(nBuCp)_2ZrHAlH_4$ y $(nBuCp)_2ZrCl_2$ soportado sobre sílica modificada con MAO.

Con base a las mediciones del consumo etileno mostrado en las figuras 34 y 35, se puede señalar que el $(nBuCp)_2ZrHAlH_4$ soportado sobre sílica modificada con MAO presenta un mayor consumo de etileno en comparación con el sistema soportado en sílica modificada con TMA y también con respecto al sistema tradicional $(nBuCp)_2ZrCl_2$ soportado sobre sílica modificada con MAO, lo que era de esperarse, de acuerdo a las actividades catalíticas

De los resultados mostrados en esta sección, se determinó en general el método más adecuado para la heterogenización de los hidruro-alumohidruros de zirconocenos, el cual se resume a continuación:

Heterogenización en Sílica gel del hidruro-alumohidruro $(nBuCp)_2ZrHAlH_4$

- 1.- Tratamiento térmico de la sílica a 800°C por 6 horas
- 2.- Modificación con MAO en tolueno por 6 horas
- 3.- Impregnación con el $(nBuCp)_2ZrHAlH_4$ recién preparado en tolueno
- 4.- Almacenamiento bajo atmósfera inerte por tiempo prolongado (hasta 6 meses)

6.5 Reacciones de Polimerización de Etileno utilizando $(nBuCp)_2ZrHAlH_4$ soportado en sílica PQ modificada con MAO y en presencia de TIBAL

En una estancia realizada en la Universidad de Akron Ohio en el Goodyear Polymer Center y bajo la supervisión del Dr Scott Collins, se modificó el método de tratamiento térmico para deshidratar la sílica PQ antes mencionada en la sección 13.5.2, el cual se basó en el reportado para sílica de este tipo [41b].

La sílica PQ es considerada como uno de los mejores soportes para los catalizadores de tipo metalloceno ya que posee una mayor área superficial que otros soportes inorgánicos, además de presentar una morfología esférica la cual facilita la distribución homogénea del catalizador sobre la superficie y los poros de ésta.

La sílica PQ fue tratada térmicamente a 600°C con flujo lento de oxígeno, con la finalidad de arrastrar toda la humedad presente y reducir el exceso de grupos hidroxilo. Una vez deshidratada se modificó con MAO, y se soportó el hidruro-alumohidruro de zirconoceno a dos diferentes relaciones molares de Al:Zr (10:1 y 100:1) utilizando tolueno como disolvente de impregnación (disolvente seleccionado en base a lo observado en la sección anterior para la sílica gel).

Las pruebas de polimerización se llevaron a cabo en un reactor de acero inoxidable de 1 L, utilizando hexano como disolvente, TIBAL como purificador a una temperatura de 60°C, 100 psi de presión de etileno y a una velocidad de 1000 rpm.

La actividad catalítica de los precatalizadores soportados en sílica PQ fue evaluada y comparada con el sistema clásico dicloruro de zirconoceno, soportado bajo las mismas condiciones.

En la tabla 8 se presentan los resultados, en donde se hace la comparación de las actividades catalíticas, pesos moleculares, polidispersidades y temperatura de fusión del polietileno obtenido en cada una de las reacciones utilizando los diferentes sistemas catalíticos en diferentes relaciones molares de Al:Zr.

Tabla 8.- Reacciones de polimerización con los precatalizadores soportados en sílica PQ modificada con MAO

Catalizador	*% Zr	Moles Cat	(MAO:Zr) desorción	A (tons PE/mol Zr-h)	Mw ($\times 10^{-3}$)	$\frac{Mw}{Mn}$	Tm (°C)
ZrHAlH ₄ /MSiO ₂ 100:1	0.33	1.78×10^{-06}	210	29.86	143	1.48	137.06
ZrHAlH ₄ /MSiO ₂ 10:1	2.98	1.63×10^{-05}	23	2.05	160	1.47	135.06
Cp ₂ ZrCl ₂ /MSiO ₂ 100:1	0.57	3.12×10^{-06}	120	15.30	148	1.46	134.96
Cp ₂ ZrCl ₂ /MSiO ₂ 10:1	1.67	9.15×10^{-06}	41	2.89	154	1.57	137.55

Polimerizaciones en hexano (350 mL), T = 60°C, presión de etileno de 100 psi, temperatura de 60°C, t = 30 min.

A = Actividad Catalítica.

* Determinado por Absorción Atómica

Se observa claramente que a menores relaciones molares Al:Zr el contenido de zirconio depositado en la sílica es menor, sin embargo contrario a lo esperado, la actividad catalítica se incrementa. Lo anterior fue observado tanto para el hidruro-alumohidruro de zirconoceno como con el sistema clásico (dicloruro de zirconoceno).

El hidruro-alumohidruro de zirconoceno soportado en una relación molar 100:1, mostró una actividad catalítica de 29.86 tons PE/mol Zr-h siendo un 93.1% mas activo que su análogo soportado en una relación molar 10:1 (A= 2.05 tons PE/mol Zr-h).

La figura 36 muestra la gráfica de la actividad catalítica con respecto al contenido en % en peso de Zr, de cada sistema catalítico.

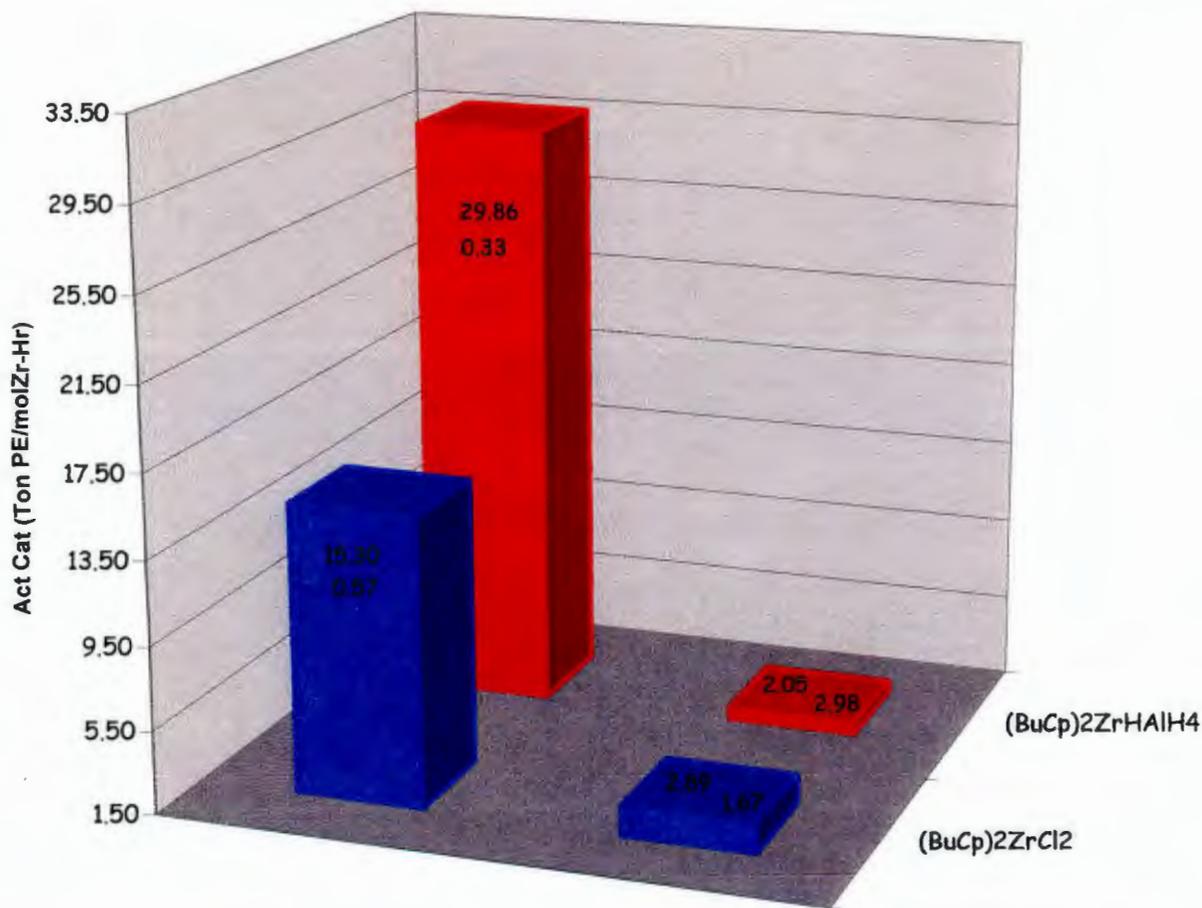


Figura 36.- Actividad Catalítica vs. %Zr en los precatalizadores $(nBuCp)_2ZrHfH_4$ y $(nBuCp)_2ZrCl_2$ soportados en sílica PQ

En la figura 36 se observa que ambos sistemas catalíticos presentan la misma tendencia, en actividades mostrando una mayor actividad catalítica a un menor porcentaje de Zr con respecto a la sílica.

Lo anterior puede ser debido que a mayores concentraciones de sitios activos hay más probabilidad de reacciones de desactivación bimolecular, disminuyendo la actividad catalítica.

Los pesos moleculares que presentan los polímeros obtenidos con los diferentes sistemas catalíticos (Tabla 8) son muy semejantes, con polidispersidades muy estrechas lo que es poco común de observar en sistemas catalíticos de sitio único heterogenizado, los cuales son más bien característicos de polimerizaciones en fase homogéneas, los cuales son más bien característicos de polimerizaciones en fase homogénea.

La polimerización en fase homogénea puede ser promovida por el efecto de lixiviación o desorción del sistema catalítico soportado en la sílica, el cual pasa al medio de reacción (hexano) y continua siendo activo, por lo que la polimerización se vuelve homogénea, o parcialmente homogénea, dependiendo de la cantidad de catalizador lixiviado, sin embargo las polidispersidades obtenidas en este estudio (Tabla 8) denotan un sólo tipo de sistema catalítico activo.

En este caso la presencia de un trialkilaluminio como el TIBAL en el medio de reacción, puede ser la causa principal del efecto de desorción de la especie activa, ya que a sido demostrado recientemente que los trialkilaluminios promueven parcial o totalmente la desorción o lixiviación de los metalocenos soportados en sílica [64].

Considerando una total desorción del sistema catalítico soportado, la relación Al:Zr de los diferentes sistemas catalíticos mostrados en la tabla 8 sería mayor para los sistemas (100:1) Al:Zr, los cuales mostraron mayor actividad catalítica en comparación con los sistemas soportados en una relación (10:1). Lo anterior es comúnmente observado en los sistemas en fase homogénea, en donde a mayor relación de Al:Zr la actividad catalítica es mayor.

La figura 37 muestra el consumo de etileno registrado en las reacciones de polimerización de etileno con el sistema $(n\text{BuCp})_2\text{ZrHfI}_4/\text{MSiO}_2/\text{TIBAL}$ soportado en diferentes relaciones Al:Zr (10:1 y 100:1 respectivamente).

La tabla 8 también muestra los resultados del análisis térmico de los polietilenos obtenidos donde se observan altas temperaturas de fusión entre 135 y 137°C, características de los polietilenos de alta densidad.

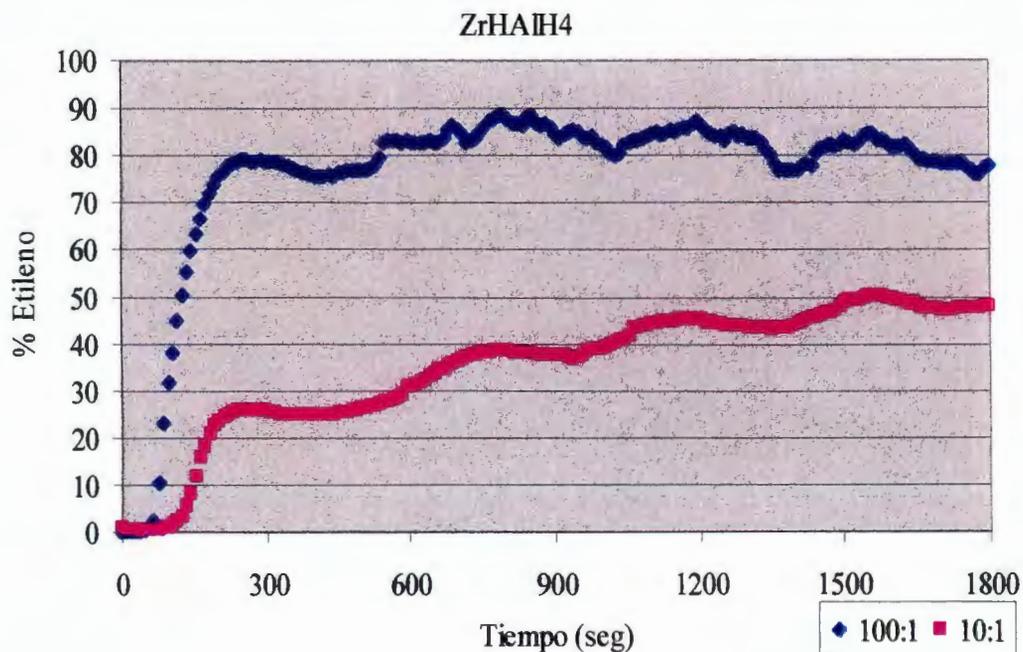


Figura 37.- Gráfica del consumo de etileno del sistema $(nBuCp)_2ZrHAlH_4/MSiO_2/TIBAL$ con respecto al tiempo a diferentes relaciones de soporte $\blacklozenge 100:1$ y $\blacksquare 10:1$

El consumo de etileno mostró ser mayor para los sistemas que contienen menor concentración de Zr (sitios activos); sin embargo, las dos gráficas muestran un comportamiento de sistemas catalíticos de sitio único.

El comportamiento del dicloruro de zirconoceno en el consumo de etileno (Figura 38) es muy semejante al del hidruro-alumohidruro de zirconoceno, teniendo que el sistema soportado a una relación molar 100:1 (Al:Zr) es más activo y consume un 45% más etileno que el sistema que se encuentra a una relación molar 10:1.

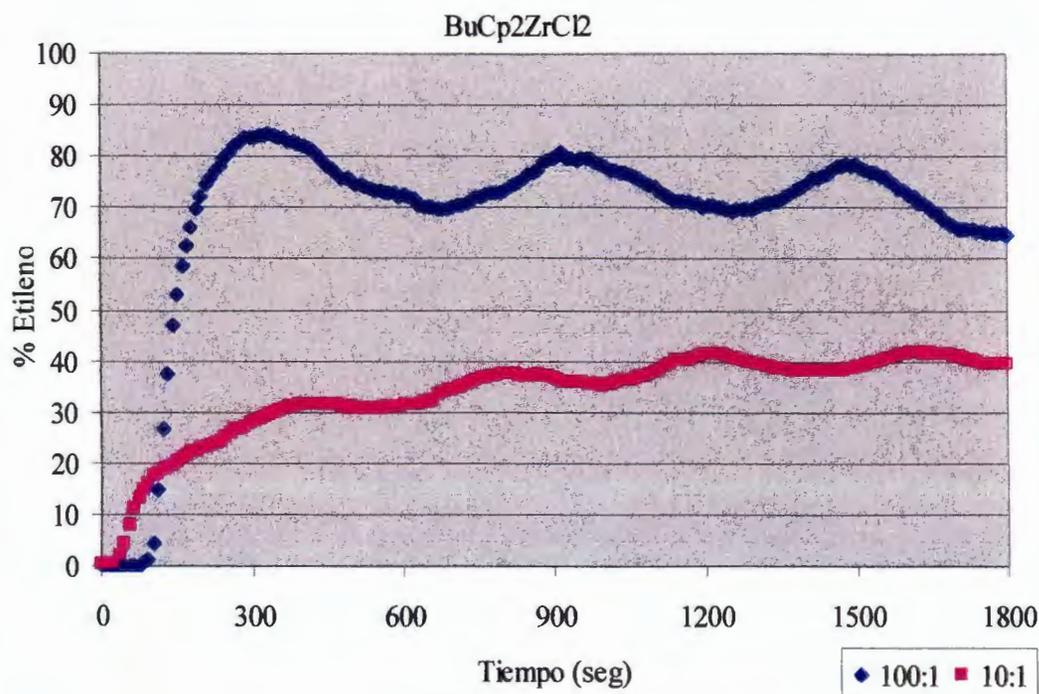


Figura 38.- Gráfica del consumo de etileno del sistema $(nBuCp)_2ZrCl_2/MSiO_2/TIBAL$ con respecto al tiempo, relaciones de soporte $\blacklozenge 100:1$ y $\blacksquare 10:1$

El hecho de observar actividades catalíticas más altas en sistemas con menor contenido de sitios activos (Zr), puede ser debido como se mencionó anteriormente, que a menores concentraciones de precatalizador, los sitios activos pueden estar mejor distribuidos, evitando la formación de agregados ó cúmulos del precatalizador el cual puede reaccionar consigo mismo provocando una desactivación bimolecular, lo cual disminuiría la actividad catalítica del sistema.

Para llevar a cabo un estudio más completo sobre la concentración del depósito de hidruro-alumohidruro de zirconoceno, se probaron relaciones molares 10:1, 40:1, 70:1 y 100:1 (Al:Zr) en la sílica PQ las cuales posteriormente fueron caracterizadas por absorción atómica.

Desafortunadamente, la evaluación de las actividades catalíticas no fue llevada a cabo a las mismas condiciones que las polimerizaciones en Akron (100 psi de etileno), ya que el reactor disponible en el CIQA de 600 mL, trabaja a presiones no mayores de 42 psi.

A estas condiciones los resultados de las polimerizaciones con el hidruro-alumohidruro de zirconoceno impregnado en sílica PQ modificada con MAO y en presencia de TIBAL, mostraron ser inactivas a cualquier relación molar de impregnación. Posiblemente, la lixiviación del sistema catalítico por la presencia del TIBAL no se llevó a cabo bajo condiciones más suaves de presión (42 psi) y agitación de 600 rpm.

6.6 Reacciones de Polimerización de Etileno utilizando $(nBuCp)_2ZrHfH_4$ soportado en sílica PQ modificada con MAO y Activado con MAO

De acuerdo a lo observado en la sección anterior, en donde los precatalizadores impregnados en relación 10:1, 40:1, 70:1 y 100:1 (Al:Zr), mostraron ser inactivos con TIBAL, se procedió a repetir las reacciones de polimerización utilizando MAO como activador.

Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor Parr 5100 de 600 mL, el reactor fue cargado con 200 mL de isooctano y 4 mL de MMAO como purificador del sistema, se presurizó a 42 psi con etileno y se calentó hasta llegar a una temperatura de polimerización de 50°C. La concentración del precatalizador utilizada fue del orden de 10^{-6} M, y se activó con 5 mL de MAO al 10% en tolueno con tiempos de polimerización de 30 minutos.

Todos los precatalizadores soportados fueron activados con la misma cantidad de MAO, sin embargo, el contenido de Zr en cada soporte mostró ser diferente (Tabla 9), por lo que las relaciones MAO:Zr para los sistemas 40:1, 70:1 y 100:1 fueron aproximadamente de 4000:1, mientras que para el precatalizador soportado 10:1 la relación MAO:Zr fue de 900:1.

El contenido de Zr fue determinado por absorción atómica y la relación MAO:Zr en cada precatalizador se presenta en la tabla 10. El contenido de Zr depositado en la sílica mostró ser mayor cuando se aumenta la concentración (Al:Zr), desde 0.37% en peso de Zr para la

concentración más diluida (100:1) hasta 1.71% para la relación molar más concentrada (10:1). Cabe señalar que el mayor porcentaje de precatalizador soportado, se ha reportado entre 1 y 1.5% en peso en sílica de alta área de superficie y volumen de poro [37f, 46a, b].

En la tabla 9 se muestran también los resultados de las polimerizaciones, en donde se puede observar que las actividades catalíticas son muy semejantes, teniendo que el catalizador a una relación de 40:1 es el que presenta una mayor actividad comparada con sus homólogos a diferentes relaciones.

Tabla 9.-Polimerizaciones de etileno con $(nBuCp)_2ZrHfH_4/MSiO_2/MAO$ a diferentes relaciones molares Al:Zr activados con MAO

ZrHfH ₄ /MSiO ₂ (Al:Zr)	*% Zr	Relación (MAO:Zr)	C	PE (g)	Cat (10 ⁻⁶ mol)	A (tons PE/mol Zr-h)	P (Kg PE/Kg Zr-h)
100:1	0.37	4250	0.05	2.05	2.03	2.03	82.18
70:1	0.39	4000	0.05	3.5	2.14	3.28	140.12
40:1	0.59	3850	0.05	6.65	2.23	4.12	266.22
10:1	1.71	900	0.05	15.49	9.37	3.31	619.63

Polimerizaciones en isooctano (200 mL), T =50°C, presión de etileno de 42 psi, t =30 min.

* Determinado por Absorción Atómica, C = gramos de Catalizador

A =Actividad Catalítica, P =Productividad

La eficiencia de un sistema catalítico también puede ser evaluada con base a la cantidad de polímero producido por cantidad de catalizador utilizado en la reacción, lo que se denomina “productividad” (P). Esta forma de medir la eficiencia de un sistema catalítico generalmente es más utilizado en la industria, artículos científicos y patentes en esta área.

Se puede observar que la productividad de los diferentes sistemas catalíticos, es directamente proporcional al % de Zr soportado en sílica y la cantidad de PE que se obtiene en cada proceso. En este caso, el sistema soportado en una relación 10:1 fue el que produjo la mayor cantidad en gramos de polietileno en relación con los gramos de catalizador utilizado, por lo que se calculó una productividad mayor que las obtenidas en las polimerizaciones obtenidas con los catalizadores impregnados en relaciones 40:1, 70:1 y 100:1 (Al:Zr).

De lo anterior se puede concluir que el $(nBuCp)_2ZrHAlH_4$ soportado en altas concentraciones (1.71%), muestra alta productividad, en donde al parecer a esta concentración la degradación del precatalizador por recombinación bimolecular todavía no es significativa, lo que representaría una ventaja para el sistema catalítico.

En la figura 39 se muestra el seguimiento en el consumo de etileno para cada una de las pruebas de polimerización de la tabla 9, teniendo que el hidruro alumohidruro soportado en una relación 10:1 (Al:Zr) es el que exhibe el mayor consumo de etileno durante el proceso de polimerización, seguido por el catalizador soportado en una relación 40:1, 70:1 y por último 100:1, este comportamiento se ve reflejado en la cantidad de polietileno obtenido bajo condiciones de reacción similares.

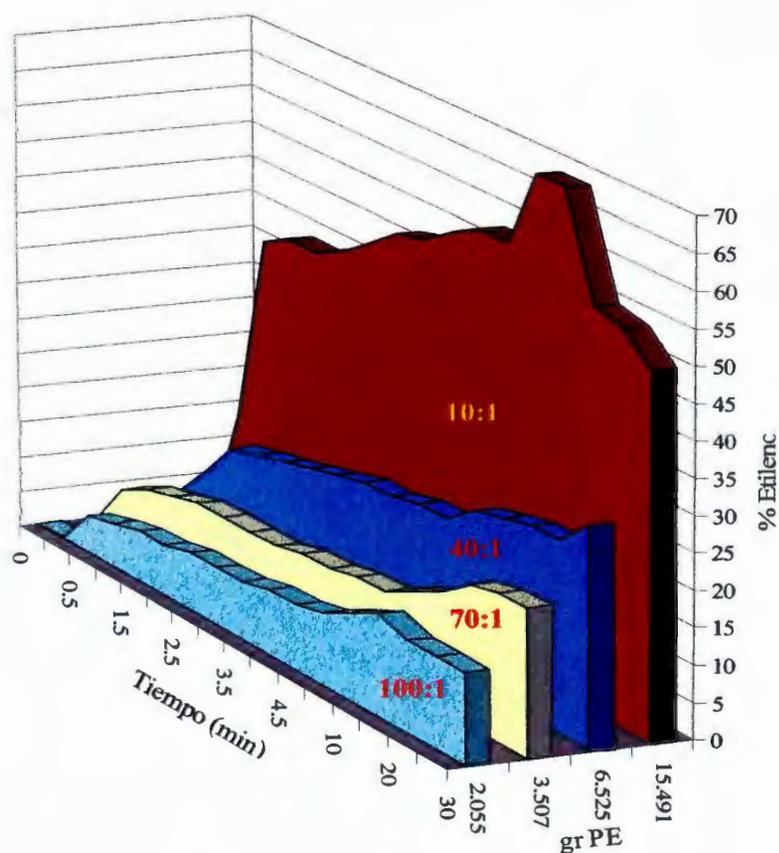


Figura 39.- Consumo de etileno del $(nBuCp)_2ZrHAlH_4$ heterogenizado a las diferentes relaciones Al:Zr y cantidad de PE obtenido

La figura 40 muestra la gráfica de productividad de los sistemas catalíticos soportados a las diferentes relaciones zirconio-aluminio, así como la cantidad de polietileno obtenido en las polimerizaciones, con respecto al porcentaje de Zr depositado.

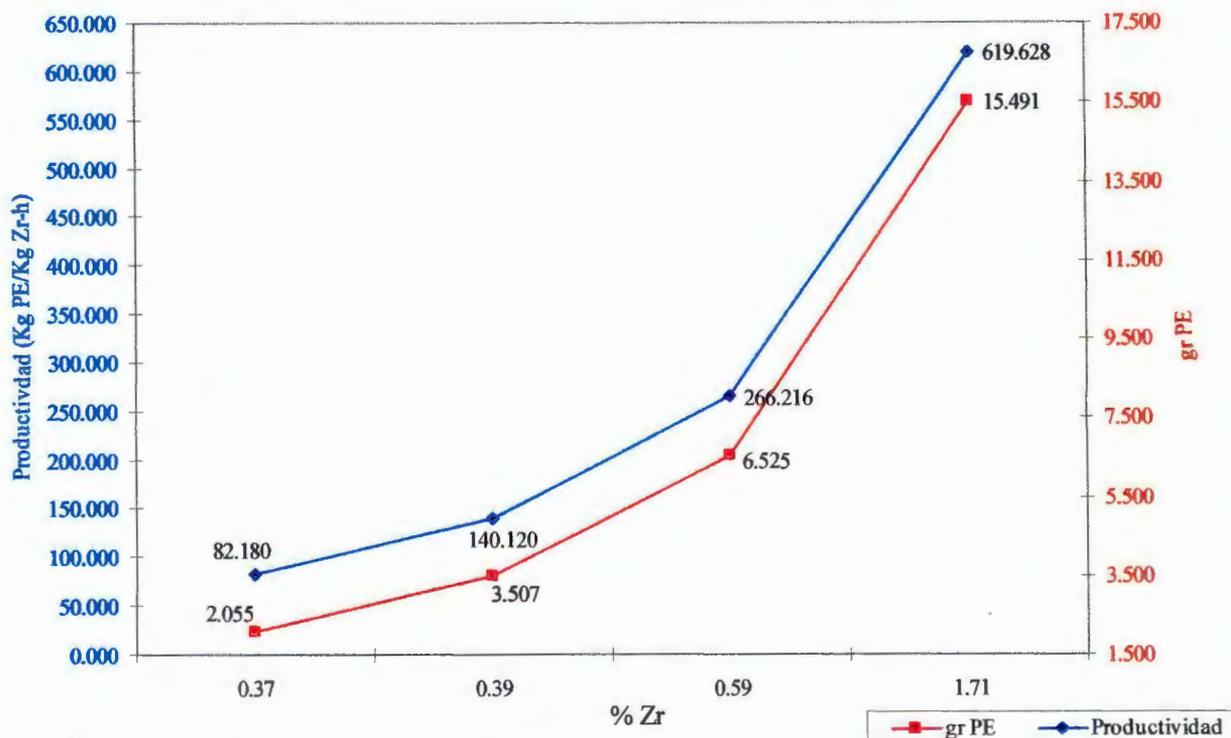


Figura 40.- Productividad y g de PE vs % de Zr depositado para las polimerizaciones con el sistema $(nBuCp)_2ZrHfH_4/MSiO_2/MAO$ a diferentes relaciones molares Al:Zr

Como se mencionó anteriormente (sección 6.4.3), al haber un mayor porcentaje de zirconio homogéneamente soportado en cada sistema catalítico y estos al ser activados con el MAO se genera un mayor número de sitios activos que incrementan el consumo de etileno, dando por consiguiente una mayor producción de polietileno por gramo de catalizador.

En la figura 41 se muestra la gráfica de la actividad catalítica y la productividad con respecto al % de Zr, de los sistemas catalíticos soportados a las diferentes relaciones de zirconio-aluminio

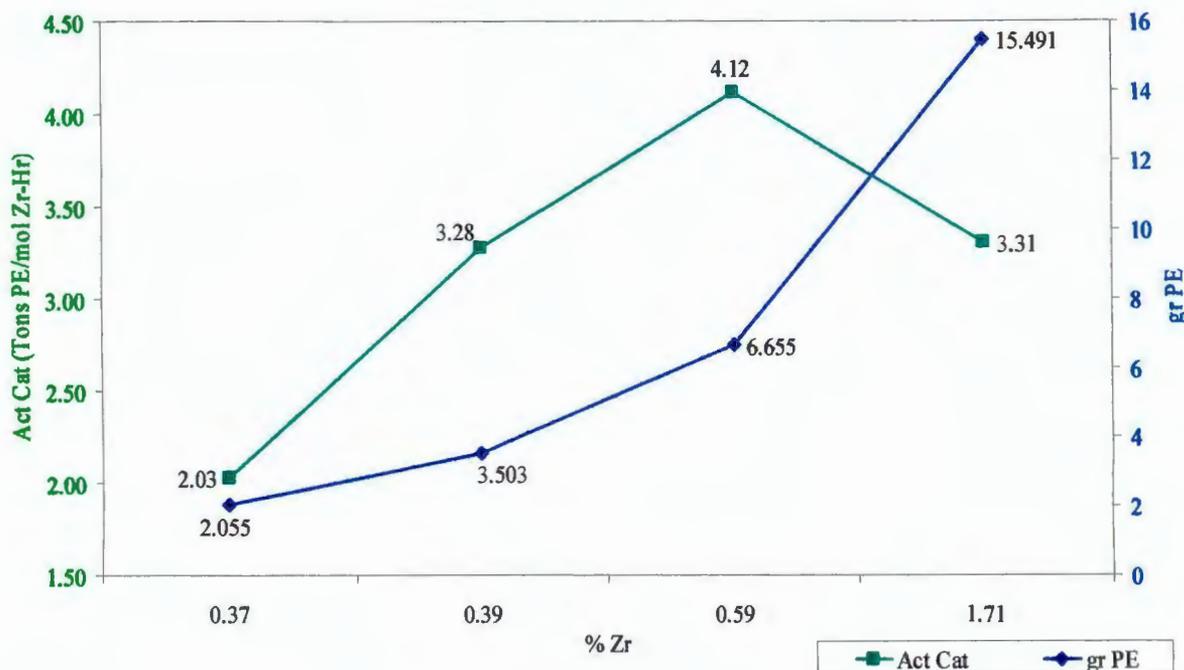


Figura 41.- Productividad y Actividad Catalítica vs % de Zr depositado para las polimerizaciones con el sistema $(nBuCp)_2ZrHfI_4/MSiO_2/MAO$ a diferentes relaciones molares Al:Zr

En esta gráfica se puede ver el efecto del contenido de Zr en el catalizador (%Zr) sobre la actividad catalítica. Se observa una tendencia ascendente con respecto al aumento en el contenido de Zr, pero al llegar a valores de 1.7% esta se ve disminuida.

Lo anterior puede deberse a que el contenido de Zr impregnado aumentó considerablemente, llegándose a obtener un sistema el cual posee entre 150 y 200% en peso de Zr mayor que en las impregnaciones más diluidas, lo que es lógico que se represente en la disminución de la actividad catalítica, pues su cálculo implica la relación de los gramos de polímero obtenido entre los moles de Zr depositado.

A pesar del gran aumento en la concentración del precatalizador, la disminución en la actividad es de apenas el 20%, por lo que se puede deducir que la desactivación o degradación del catalizador por recombinación bimolecular debido a la alta concentración del sistema soportado, puede ser mínima.

Por otro lado, en unidades de productividad, el sistema muestra una tendencia creciente, ya que en este cálculo, no se toma en cuenta la concentración de sitios activos, sino únicamente la cantidad de polímero obtenido en relación a los gramos de catalizador utilizado.

La tabla 10 muestra los resultados de caracterización por DSC y GPC de los polietilenos obtenidos en las diferentes reacciones con cada uno de los sistemas catalíticos.

Tabla 10.- Caracterización de los PE obtenidos en las reacciones de polimerización a 50°C con el $(nBuCp)_2ZrHfAlH_4$ soportado a diferentes relaciones de Al:Zr

ZrHfAlH ₄ /MSiO ₂ (Al:Zr)	*% Zr	Relación (MAO:Zr)	Mw (x10 ⁻³)	$\frac{Mw}{Mn}$	Tm (°C)
100:1	0.37	4250	417	4.08	134.56
70:1	0.39	4000	234	3.37	134.44
40:1	0.59	3850	264	3.55	134.26
10:1	1.71	900	165	4.05	133.91

Polimerizaciones en isooctano (200 mL), T =50°C, presión de etileno de 42 psi, t =30 min.

* Determinado por Absorción Atómica

En la tabla 10 se puede observar una tendencia entre el % de Zr depositado en los sistemas catalíticos y el peso molecular producido. Era de esperarse que a mayor concentración de sistemas activos, el peso molecular tienda a disminuir, ya que este tipo de sistemas catalíticos, son en realidad iniciadores, de especies activas.

Las polidispersidades de los polímeros obtenidos en todos los casos están entre 3 y 4, lo que es característico de los catalizadores heterogéneos, en general polidispersidades mayores de 2 a diferencia de los sistemas en fase homogénea ya que siempre existe la posibilidad de que cierto porcentaje del catalizador soportado pase a solución y polimerice en fase homogénea. El análisis térmico de los polietilenos muestra temperaturas de fusión que corresponden en todos los casos a polietilenos de alta densidad.

6.6.1 Reacciones de Polimerización a Nivel de Química Combinatoria

Las reacciones de polimerización a escala combinatoria, se llevaron a cabo en colaboración con el CID (Lerma, Edo. de México), el equipo de química combinatoria cuenta con los aditamentos y adaptaciones especiales para este tipo de reacciones con catalizadores metallocenos.

El objetivo de utilizar el equipo de química combinatoria, fue con la finalidad de probar diferentes condiciones de polimerización más fuertes, para los sistemas catalíticos soportados, como son temperatura de 75 ó 85°C, y 74 psi de etileno.

Se realizaron diferentes pruebas de polimerización de etileno tanto en fase homogénea como en heterogénea, utilizando el sistema $(nBuCp)_2ZrHAlH_4/MSiO_2/MAO$ soportado en una relación molar Al:Zr de 10:1, activado con MAO con una relación 1:8000 (Zr:MAO), donde por medio de una jeringa la cual se encuentra conectada a un brazo mecánico se agregó primeramente el MAO, después se inyectaron los pre-catalizares y se llenaron cada uno de los reactores con isooctano hasta completar un volumen neto de 4 mL. Las reacciones se llevaron a cabo a 50 y 75°C y a 42 psi de presión de etileno a 600 rpm, por un tiempo de 15 minutos.

Las actividades catalíticas y productividades del precatalizador $(nBuCp)_2ZrHAlH_4$ en este tipo de reacciones también fue comparada con el sistema tradicional $(nBuCp)_2ZrCl_2$.

En la tabla 11 se muestran las actividades catalíticas y productividades del hidruro-alumohidruo de zirconoceno y del sistema tradicional, activados con MAO, probados en fase homogénea. Estas pruebas se realizaron por duplicado ó triplicado, y solo se muestra el valor promedio de las pruebas realizadas en este equipo.

Tabla 11.- Polimerizaciones en fase homogénea con los sistemas $(nBuCp)_2ZrHAlH_4/MAO$ y $(nBuCp)_2ZrCl_2/MAO$ a nivel combinatorio

Catalizador	Cat. (10^{-8})M	T (°C)	PE (g)	A (Ton PE/mol Zr-h)	P (Kg PE/Kg Cat-h)
ZrHAlH ₄ /MAO	5.0	50	2.16	17.29	47.37
Cp ₂ ZrCl ₂ /MAO	1.69	50	1.12	26.50	65.56
ZrHAlH ₄ /MAO	5.0	75	3.29	26.35	72.19
Cp ₂ ZrCl ₂ /MAO	1.69	75	1.38	32.83	81.21

Polimerizaciones en isooctano (4 mL), presión de etileno de 42 psi, t=15 min.

A =Actividad Catalítica

P =Productividad

El sistema tradicional en fase homogénea a 50°C presenta una actividad catalítica mayor que el hidruro-alumohidruro de zirconoceno, siendo un 34.7% más activo, mientras que a 75°C la diferencia en la actividad es menor en un 11%

Lo observado es debido a las concentraciones de catalizador utilizadas en las reacciones de polimerización las cuales se encuentran en el orden de 10^{-8} M y como se mencionó anteriormente, a estas condiciones el hidruro-alumohidruro de zirconoceno $(nBuCp)_2ZrHAlH_4$ es muy susceptible a la degradación por las impurezas presentes en la caja de guantes, disminuyendo su actividad catalítica con respecto al sistema tradicional $(nBuCp)_2ZrCl_2/MAO$.

Lo anterior puede ser debido a que a nivel de química combinatoria, las concentraciones de catalizador son del orden de 10^{-8} M. El equipo combinatorio cuenta con un sistema de purificación de la atmósfera a un nivel máximo de $4-5 \times 10^{-6}$ M de H₂O y 10-15 ppm de O₂. Por lo que los sistemas hidruro-alumohidruro de zirconoceno pueden ser muy sensibles todavía a este nivel de impurezas. Por otro lado, es bien conocido que el $(nBuCp)_2ZrCl_2$ es un complejo mucho más estable, que no es sensible a las impurezas contenidas en la caja de guantes, por lo que muestra mayor actividad catalítica.

En la tabla 12 se muestran las actividades catalíticas y productividades del hidruro-alumohidruo soportado en sílica PQ modificada con MAO y del sistema tradicional soportado en sílica PQ bajo las mismas condiciones, ambos activados con MAO. Todas las pruebas se realizaron por duplicado ó triplicado, en esta tabla solo se muestra el valor promedio de las pruebas realizadas en este equipo.

Tabla 12.- Polimerizaciones en fase heterogénea con los sistemas $(nBuCp)_2ZrHAlH_4/MSiO_2/MAO$ y $(nBuCp)_2ZrCl_2/MSiO_2/MAO$ a nivel combinatorio

Catalizador	Cat. (10^{-8})M	T (°C)	PE (g)	A (ton PE/mol Zr-h)	P (Kg PE/Kg Cat-h)
ZrHAlH ₄ /MSiO ₂	1.69	50	0.40	9.52	1.78
Cp ₂ ZrCl ₂ /MSiO ₂	1.69	50	0.89	21.14	3.87
ZrHAlH ₄ /MSiO ₂	1.69	75	1.59	37.81	7.09
Cp ₂ ZrCl ₂ /MSiO ₂	1.69	75	1.55	36.79	6.73

Polimerizaciones en isoocetano (4 mL), presión de etileno de 42 psi, t=15 min.

A =Actividad Catalítica

P =Productividad

De los resultados obtenidos en fase heterogénea, se observa que a 50°C, el sistema tradicional $(nBuCp)_2ZrCl_2/MSiO_2/MAO$ es un 55% mas activo que el hidruro-alumohidruo de zirconoceno. A 75°C las actividades así como las productividades entre los dos sistemas catalíticos es más parecida (hidruro-alumohidruo y dicloruro de zirconoceno).

Los resultados anteriores no coinciden con lo observado con los mismos sistemas catalíticos probados a escala bench, en donde se determinaron actividades un 24% mas activo para el $(nBuCp)_2ZrHAlH_4/MSiO_2$ en comparación con el sistema tradicional $(nBuCp)_2ZrCl_2/MSiO_2$ ambos activados con MAO.

Al comparar las reacciones tanto en fase heterogénea como en fase homogénea (Tablas 11 y 12), se puede decir que los sistemas catalíticos tanto el hidruro-alumohidruo de zirconoceno/MAO así como el dicloruro de zirconoceno/MAO presentan actividades mayores que los sistemas en fase heterogénea a 50°C, mientras que a 75°C se observa lo contrario, las reacciones en fase heterogénea presentan actividades catalíticas mayores que los sistemas en fase homogénea, siendo el $(nBuCp)_2ZrHAlH_4/MSiO_2/MAO$ el que presenta la

mayor actividad catalítica comparado con los demás sistemas. Lo anterior ha sido observado en la mayoría de los sistemas heterogenizados, los cuales son más estables a altas temperaturas, en comparación con sus análogos en solución, por lo que pueden ser más activos.

Por otro lado, la cantidad de gramos de polietileno obtenido tanto a 50 como a 75°C, fue siempre mayor en fase homogénea por lo que se obtuvieron valores de productividad mayores que en fase heterogénea.

6.6.2 Polimerización de Etileno con el Sistema (nBuCp)₂ZrHfAlH₄/MSiO₂/MAO [Al:Zr 10:1] a Nivel Combinatorio

Se llevaron a cabo estudios de la polimerización de etileno a nivel de química combinatoria utilizando el sistema (nBuCp)₂ZrHfAlH₄/MSiO₂ soportado en una relación molar Al:Zr 10:1 activado con MAO a una relación Al:Zr de 7000:1. El sistema heterogenizado a una relación molar Al:Zr (10:1) fue seleccionado del estudio de la concentración del sistema catalítico (sección 6.6) de las reacciones a escala “bench” el cual resultó ser más productivo a 50°C y 42 psi de etileno.

En el PPR se pudieron probar diferentes condiciones de reacción como concentración de catalizador, presión de etileno y temperatura de reacción, para determinar su efecto sobre la actividad catalítica del sistema. Todas las reacciones se llevaron a cabo utilizando hexano como disolvente, en un tiempo de 15 min. Dentro de las variables que se manejaron durante este estudio se encuentra la concentración de catalizador las cuales fueron de 1.73×10^{-8} y 3.47×10^{-8} M, se utilizaron dos diferentes presiones de etileno a 49.3 y 74.25 psi y dos temperaturas de reacción 50 y 85°C.

Cada una de las reacciones se realizó por duplicado ó triplicado, mostrando un promedio de los gramos de polietileno obtenidos, calculando posteriormente la actividad y productividad. En la tabla 13 se muestran los resultados de la actividad catalítica y productividad obtenidas en este estudio.

Tabla 13.- Polimerizaciones en fase heterogénea con el sistema $(nBuCp)_2ZrHAlH_4/MSiO_2/MAO$ soportado a una relación molar Al:Zr de 10:1 (Obtenido en Akron)

T (°C)	Cat (10^{-8})M	Presión [psi]	PE (g)	A (Tons PE/mol Zr-h)	P (KgPE/Kg Cat-h)
50	1.73	49.3	1.41	4.79	31.40
50	3.47	49.3	1.21	4.11	26.97
85	1.73	74.25	6.29	91.98	619.11
85	3.47	74.25	5.54	82.35	452.83

Polimerizaciones hexano (4 mL), presión de etileno de 42 psi, t=15 min.

A =Actividad Catalítica

P =Productividad

En la primera serie de reacciones a una temperatura de 50 ° C y a una presión de 49.3 psi de etileno se observaron altas actividades catalíticas que disminuyen ligeramente en un 14% conforme aumenta al doble la concentración de catalizador. Este efecto puede ser debido a lo anteriormente mencionado sobre una probable desactivación bimolecular del sistema por un incremento en la concentración de grupos activos.

Este mismo comportamiento se observó en la segunda serie de reacciones a 85°C y 74.25 psi de etileno, en donde en comparación con la primer serie se puede comprobar que a condiciones de reacción mas fuertes como 85°C y 74.25 psi de etileno la actividad catalítica aumenta considerablemente en un 95%, sin embargo, al igual que en las reacciones a 50°C al aumentar al doble la concentración de catalizador, la actividad catalítica disminuye en un 10%.

En la figura 42 se muestran en gráficas de barras las actividades catalíticas promedio del sistema $(nBuCp)_2ZrHAlH_4/MSiO_2/MAO$ activado con MAO a las presiones de 49.3 y 74.25 psi. Cabe señalar que esta gráfica es obtenida por el software de minería de datos integrado al PPR.

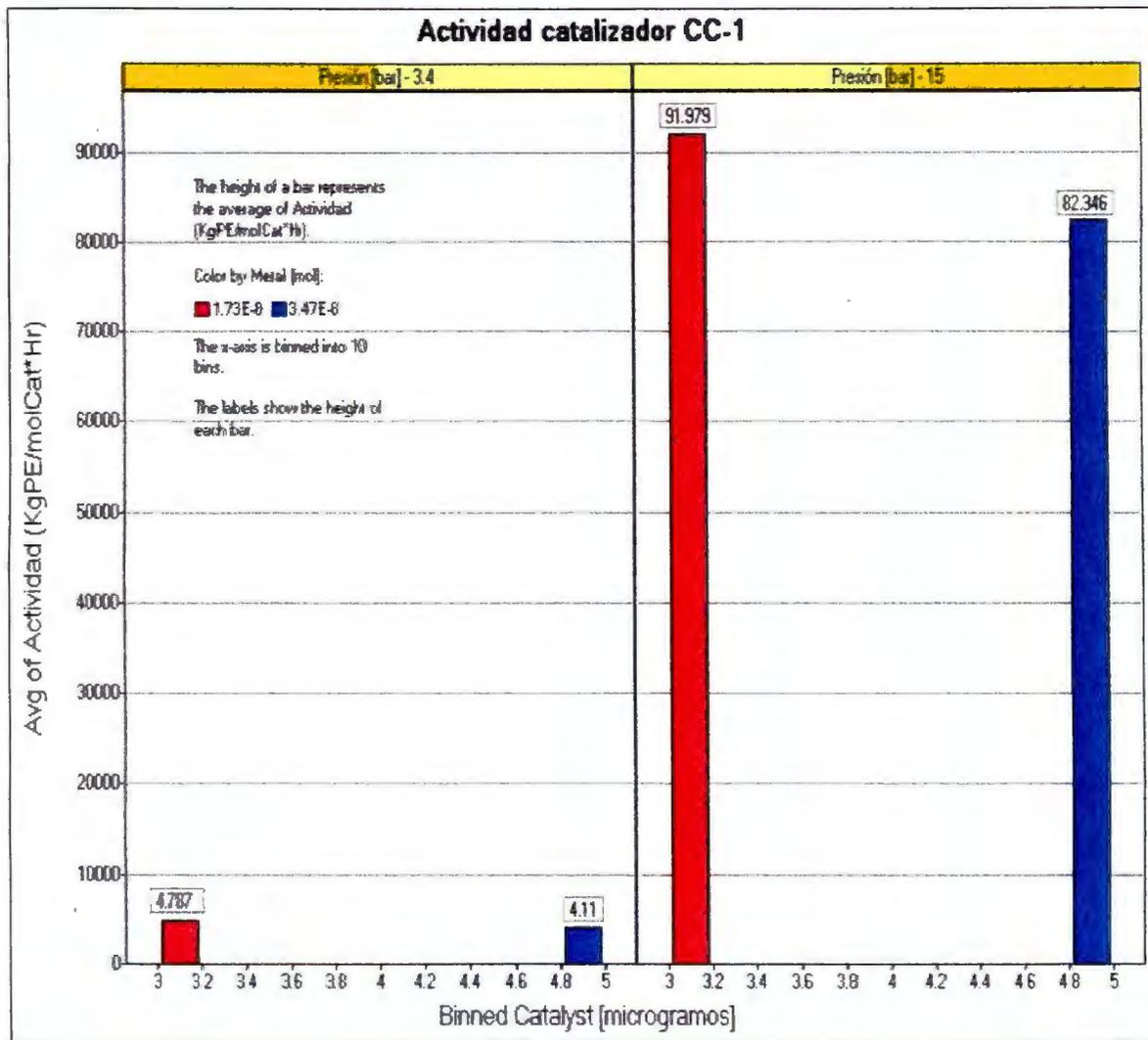


Figura 42.- Actividad Catalítica promedio del sistema $(nBuCp)_2ZrHfH_4/MSiO_2/MAO$ a diferentes presiones y temperaturas de polimerización obtenidas en el PPR

La figura 42, muestra un notable aumento en la actividad catalítica del sistema a condiciones más severas de temperatura y presión, contrario a lo que se esperaba, una degradación del catalizador a temperaturas mayores de 70°C, y por consiguiente disminución de la actividad y/o productividad.

Los resultados anteriores obtenidos en el equipo de química combinatoria, son importantes ya que se pudo encontrar un nuevo rango de condiciones de reacción en cuanto a temperatura, presión y concentración de catalizador hidruro-alumohidruro de zirconoceno soportado en relación 10:1 (Al:Zr), en donde la actividad y productividad del nuevo sistema catalítico aumentó considerablemente.

Lo anterior dio lugar a la realización de pruebas de polimerización de etileno a mayor escala y debido a la alta actividad y productividad catalítica mostrada por el sistema en estudio, es muy probable que pueda ser capaz de incorporar α -olefinas como propileno ó 1-hexeno, por lo que además se llevaron a cabo algunas reacciones de copolimerización de etileno-1-hexeno.

6.6.3 Reacciones de la Homo y Copolimerización de Etileno y 1-hexeno con el Sistema $(nBuCp)_2ZrHAlH_4/MSiO_2/MAO$ a Nivel Piloto

Con la finalidad de escalar la reacción de polimerización y determinar su comportamiento a nivel piloto se llevaron a cabo una serie de reacciones de homo y copolimerización de etileno y 1-hexeno, donde se utilizó el sistema catalítico $(nBuCp)_2ZrHAlH_4/MSiO_2/MAO$ a una relación molar Al:Zr (10:1), activado con MAO.

En este caso, el disolvente utilizado fue hexano, ya que se tenía disponible en alta pureza y en cantidades suficientes para llevar a cabo la serie de reacciones.

Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor de acero inoxidable Parr de 3.8 L, el cual fue cargado con 2500 ml de hexano y 5 mL de TIBAL como purificador del sistema, se presurizó a 100 psi con etileno y se calentó hasta llegar a una temperatura de 60°C. La concentración del precatalizador utilizada fue del orden de 10^{-5} y 10^{-6} moles, se activó con 10 ml de MAO al 10% en tolueno, que corresponde a una relación Al:Zr de 2000:1. El tiempo de reacción fue de 3 horas, con base a las pruebas preliminares llevadas a cabo en este mismo estudio.

El consumo de etileno con respecto al tiempo, en las reacciones de polimerización fue monitoreado utilizando un flujómetro de Gilmont Instrument con escala de 0 a 100 mL/min, el cual tiene una precisión del $\pm 2\%$ en la medición de flujo.

En la tabla 14 se muestran los resultados de las actividades catalíticas, así como los datos de la caracterización por GPC y DSC de los diferentes polímeros obtenidos en las reacciones de homo y copolimerización de etileno y 1-hexeno llevadas a cabo a nivel piloto.

Tabla 14.- Polimerizaciones y copolimerizaciones de etileno y 1-hexeno con el sistema $(nBuCp)_2ZrHfAlH_4/MSiO_2/MAO$ a nivel piloto.

Exp	1-hexeno (%)	tpo (h)	Moles Cat	PE (gr)	A (tons PE/mol Zr-h)	Mw ($\times 10^{-3}$)	Mw/Mn	Tm ($^{\circ}C$)
1	-	8	1.59×10^{-5}	462.2	3.626	193	2.6	134.25
2	-	3.5	1.59×10^{-5}	411.5	7.379	222	2.9	134.26
3	1	3	9.75×10^{-6}	261.7	8.949	148	2.3	130.21
4	3	3	9.75×10^{-6}	248.7	8.504	155	2.8	128.66
5	5	3	9.75×10^{-6}	194.4	6.648	94	2.9	123.43

Polimerizaciones en hexano (2500 mL),
presión de etileno de 100 psi.

A =Actividad Catalítica

El primer experimento de la tabla 14, muestra la reacción de homopolimerización de etileno con el sistema $(nBuCp)_2ZrHfAlH_4/MSiO_2/MAO$ por 8 horas, en donde se llevó a cabo un monitoreo del consumo de etileno a lo largo de la reacción (Figura 43).

En la figura 43 se observa que después de 180 min (3 horas) de reacción el consumo de etileno empieza a disminuir, lo que indica la etapa de decaimiento del catalizador por lo que se determinó un período de tres horas de reacción para las polimerizaciones a nivel piloto.

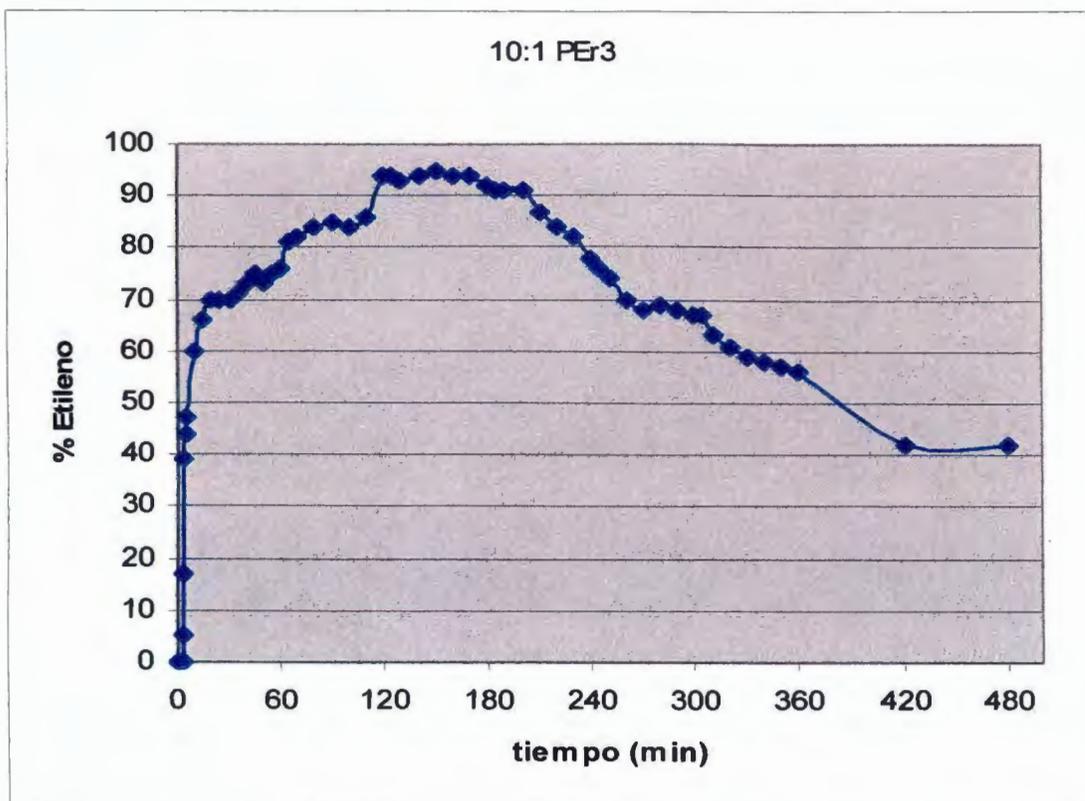


Figura 43.- Gráfica del consumo de etileno en la reacción de homopolimerización de etileno con el sistema $(nBuCp)_2ZrHAlH_4/MSiO_2/MAO$ en un tiempo de 8 horas a nivel piloto

Por otro lado, si se comparan las reacciones 1 y 2 (Tabla 14) de las homopolimerizaciones de etileno a 8 y 3 horas de reacción respectivamente, se puede observar que la diferencia en peso de polietileno es del 11%, por lo que con base a estos resultados y al monitoreo del consumo de etileno, se puede concluir que el sistema $(nBuCp)_2ZrHAlH_4/MSiO_2/MAO$ muestra su mayor actividad durante las primeras tres horas en contacto con la olefina.

Las reacciones de copolimerización con el sistema $(nBuCp)_2ZrHAlH_4/MSiO_2/MAO$ se llevaron a cabo bajo condiciones similares a las reacciones de homopolimerización, utilizando 1, 3 y 5% en peso de 1-hexeno con respecto a los gramos de polietileno obtenido en la homopolimerización de etileno (Exp. 2).

Las actividades catalíticas de los experimentos 1 y 2 de la tabla 14, no corresponden con los gramos de polietileno obtenido, debido a los diferentes tiempos de reacción ya que a un mayor tiempo la actividad se ve disminuida; sin embargo, lo importante de estas pruebas fue que se determinó el tiempo óptimo para llevar a cabo las pruebas de polimerización y copolimerización con dicho sistema catalítico.

Los resultados de las pruebas de copolimerización mostrados en la tabla 14 (Exp. 3, 4 y 5) indican que la actividad catalítica se ve disminuida conforme el porcentaje de comonómero se incrementa, esto puede ser debido a una desactivación parcial o disminución en la velocidad de polimerización del sistema catalítico por efecto del aumento del peso molecular de la olefina, el 1-hexeno (transferencia de cadena al monómero).

Los pesos moleculares (Mw) obtenidos en las reacciones de homo y copolimerización no muestran una tendencia clara con respecto a las actividad catalítica, en general se encuentra entre 94,000 y 200,000 g/mol. Las polidispersidades mostradas en los polímeros y copolímeros son características de sistemas en fase heterogénea entre 2 y 3.

Desafortunadamente la incorporación de 1-hexeno en las reacciones de copolimerización no fue posible de determinar por RMN de ^{13}C , ya que los espectros no mostraban evidencia de la presencia de 1-hexeno. Se cree que el contenido de comonómero puede ser menor al 4% (límite aproximado de detección en el RMN de 300 MHz); sin embargo, se tienen algunas evidencias indirectas de la incorporación del comonómero mediante el análisis térmico de los homopolímeros y copolímeros obtenidos.

Los polímeros obtenidos en los experimentos 1 y 2 (Tabla 14) muestran temperaturas de fusión de 134°C, generalmente observadas para polietilenos de alta densidad. La temperatura de fusión de los copolímeros obtenidos en los experimentos 3, 4 y 5 (Tabla 14), indican que al adicionar una mayor concentración de comonómero (1-hexeno) la temperatura de fusión del polímero obtenido disminuye por el aumento de las ramificaciones en la cadena principal del polietileno, lo cual puede ser indicio de la incorporación del comonómero.

Los resultados anteriores, aunque fueron repetitivos son en realidad pruebas preliminares de polimerizaciones a nivel piloto, en donde puede ser posible optimizar la actividad del sistema catalítico, utilizando un disolvente ligeramente menos polar como el isooctano, aumentar la temperatura de polimerización y variar la presión de etileno, además de probar otros comonómeros de menor peso molecular como el propileno y 1-buteno, los cuales pueden ser más susceptibles a la copolimerización con etileno, bajo condiciones más fuertes de temperatura y presión.

En general, de todas las reacciones llevadas a cabo en este estudio se encontró que el hidruro-alumohidruro de $(nBuCp)_2ZrHAlH_4$ puede ser soportado o heterogenizado en sílica gel y sílica PQ modificadas con MAO.

De las polimerizaciones llevadas a cabo en este estudio, se puede concluir que el nuevo sistema catalítico heterogenizado en sílica mostró ser altamente activo a las polimerizaciones de etileno, mostrando además indicios de la incorporación de 1-hexeno, por lo que puede ser factible también la obtención de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), el cual es un polímero de mayor valor agregado en comparación con el polietileno de alta densidad (HDPE).

El nuevo sistema catalítico heterogenizado o soportado $[(nBuCp)_2ZrHAlH_4/MSiO_2/MAO]$ presento además un comportamiento característico para catalizadores de sitio único soportados, mostrando la obtención de polietileno de alta densidad de alto peso molecular con polidispersidades angostas y además mostró mayor actividad catalítica tanto en solución como en suspensión comparada con el sistema análogo tradicional dicloruro de zirconoceno $[(nBuCp)_2ZrCl_2/MSiO_2/MAO]$, bajo las mismas condiciones de polimerización.

VII. Conclusiones

1. Se sintetizó un nuevo precatalizador hidruro-alumohidruro de zirconoceno, el $(n\text{BuCp})_2\text{ZrHAlH}_4$ cuya estructura en solución es similar a los hidruro-alumohidruros de zirconocenos análogos reportados [60-62], los cuales se encuentran en equilibrio o intercambio dinámico con el AlH_3 , presente en el medio.
2. El $(n\text{BuCp})_2\text{ZrHAlH}_4$ activado con MAO, mostró alta actividad catalítica en la obtención de polietileno en fase homogénea, inclusive mayor al sistema análogo tradicional, dicloruro de zirconoceno $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$.
3. Se determinó el método adecuado para la inmovilización del hidruro-alumohidruro de zirconoceno $[(n\text{BuCp})_2\text{ZrHAlH}_4]$ tanto en sílica gel como en sílica PQ, con base a la actividad catalítica generada por el sistema.
4. El hidruro-alumohidruro de zirconoceno soportado en sílica gel y sílica PQ $[(n\text{BuCp})_2\text{ZrHAlH}_4/\text{MSiO}_2/\text{MAO}]$ mostró ser altamente activo en la polimerización de etileno, produciendo polietileno de alta densidad (HDPE) de alto peso molecular con polidispersidades que van desde 1.5 a 4.
5. El nuevo precatalizador heterogenizado mostró ser altamente activo a la polimerización de etileno, cuando fue soportado en sílica PQ modificada con MAO y activado con un alquilaluminio (TIBAL) a presiones de 100 psi de etileno.
6. El sistema catalítico $(n\text{BuCp})_2\text{ZrHAlH}_4/\text{MSiO}_2/\text{MAO}$ mostró ser altamente activo a condiciones de reacción fuertes como 85°C y 74.25 psi de etileno, con un preciso control de la temperatura y presión, a nivel química combinatoria.
7. El $(n\text{BuCp})_2\text{ZrHAlH}_4/\text{MSiO}_2/\text{MAO}$, soportado en una relación molar 10:1 (Al:Zr), mostró la mayor actividad catalítica en la polimerización de etileno, a nivel combinatorio.

8. Se obtuvieron pruebas preliminares de homo y copolimerización de etileno y 1-hexeno a nivel piloto (reactor de 1 galón) con el sistema $(n\text{BuCp})_2\text{ZrHAlH}_4/\text{MSiO}_2/\text{MAO}$, soportado 10:1 (Al:Zr) en hexano, a una presión de etileno de 100 psi y 60°C.
9. El nuevo sistema catalítico $(n\text{BuCp})_2\text{ZrHAlH}_4/\text{MSiO}_2/\text{MAO}$ además de ser altamente activo en la producción de polietileno de alta densidad (HDPE), mostró alto potencial en la obtención de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), el cual es un copolímero de mayor valor agregado entre las poliolefinas.

VIII. Trabajo Futuro

1. Completar los estudios preliminares con diseños de experimentos completos de las reacciones de homo y copolimerización de etileno y 1-hexeno a nivel piloto en el reactor de 3.8 L, con el sistema $(nBuCp)_2ZrHAlH_4/MSiO_2/MAO$, utilizando isooctano como disolvente, presiones de 100 psi de etileno e hidrógeno molecular para control del peso molecular.
2. Soportar diferentes precatalizadores basados en hidruro-alumohidruros de zirconoceno con diferentes sustituyentes como el $Et(Ind)_2ZrHAlH_4$, el $Si_2Me_4(SiMe_3CH_2Cp)_2ZrHAlH_4$ y el $Cp^*ZrHAlH_4$ para la polimerización y copolimerización de etileno y α -olefinas.
3. Llevar a cabo pruebas físico-mecánicas de los polietilenos obtenidos en las reacciones de polimerización a nivel piloto.
4. Completar los estudios del sistema $(nBuCp)_2ZrHAlH_4/MSiO_2/MAO$ activado con TIBAL en la polimerización de etileno a presiones de 100 psi.

Apéndices

*A-I Síntesis del dicloruro de zirconoceno (*n*BuCp)₂CpZrCl₂*

El ligante *n*BuCp fue preparado de manera semejante a la técnica empleada para preparar ciclopentadienos monosustituídos variando únicamente el tipo de sustituyente [65].

En un Schlenk de 250ml se agregaron 6g de hidruro de sodio (0.248 moles) en 100 mL de THF. Aparte, en un embudo de adición se disolvieron 15.7g de ciclopentadieno (0.248 moles) recién destilado con 50 mL de THF. La adición del ciclopentadieno a la suspensión de hidruro de sodio se llevó a cabo a temperatura ambiente en un lapso de 1 hora. La reacción terminó en el momento que se dejó de observar la formación de espuma (liberación de H₂), obteniendo el anión ciclopentadienil sodio (Cp⁻Na⁺) en solución de THF, el cual se separó del exceso de NaH por filtración.

Posteriormente, a la solución de Cp⁻Na⁺ en THF recién filtrada se le agregaron 26 mL de clorobutano (0.248 moles) disueltos en 15 mL de THF en un embudo de adición. La solución de BuCl se adicionó lentamente a -78°C (baño de CO₂/acetona) y en atmósfera de argón, una vez terminada la adición la mezcla se dejó calentar a temperatura ambiente y agitó por un período de 12 horas, observando la formación de un precipitado blanco (NaCl) durante el transcurso de la reacción. La solución de THF se filtró del NaCl y el ligante *n*BuCp se aisló mediante destilación fraccionada.

El *n*BuCp es un líquido incoloro el cual fue obteniendo con un rendimiento del 37.6% y fue caracterizado por cromatografía de gases-masas.

Posteriormente 11.4 g (0.0933 moles) del ligante *n*BuCp fueron metalados con 58.4 mL (0.0933 moles) de BuLi (1.6 M). El BuLi se puso en un embudo de adición y se añadió lentamente al Schlenk que contenía el ligante *n*BuCp disuelto en 100 ml de éter etílico, la adición se llevó a cabo a una temperatura de -40°C y en atmósfera de argón.

Una vez terminada la adición, la solución se dejó calentar a temperatura ambiente y se dejó reaccionar por un tiempo de 17 h manteniendo la agitación constante, obteniendo así la correspondiente sal de BuCp^+Li^- , como un sólido color crema, suspendido en el éter etílico. La suspensión se puso a -40°C y se adicionaron 8g (0.0467 moles) de tetracloruro de zirconio (ZrCl_4), la mezcla se calentó a temperatura ambiente y se mantuvo en agitación constante por un período de 48 horas.

Después de este tiempo la solución se filtró para separar las sales formadas (LiCl) y el exceso de ZrCl_4 , el éter se evacuó a sequedad, observando un precipitado café oscuro aceitoso.

El $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ se aisló del precipitado café oscuro utilizando un equipo Soxhlet con placa porosa y hexano como disolvente por 8 horas, una vez terminado este tiempo la solución de hexano se dejó enfriar a -30°C por 24 h, observando la formación de cristales blancos nacarados, los cristales fueron filtrados en frío y se secaron por varias horas en vacío para posteriormente ser caracterizados por Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^1H y ^{13}C utilizando benceno deuterado como disolvente, así como por espectroscopía de FTIR en pastillas de KBr las cuales se prepararon en una bolsa de guantes en atmósfera de argón.

El $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ es un polvo blanco nacarado, estable a temperatura ambiente y bastante estable al aire, con un punto de fusión de 90°C . El rendimiento de la reacción fue del 36.6%.

A-II Síntesis y Caracterización del dicloruro de n-butilciclopentadienilzirconoceno [(nBuCp)₂ZrCl₂]

El ligante *n*-butilciclopentadieno se obtuvo mediante una variación del método reportado para ciclopentadienos monosustituídos a partir de clorobutano y ciclopentadieno recién destilados [65], método anteriormente descrito en la parte experimental, dando un rendimiento del 48.2%.

En la figura A-1 se muestra el cromatograma de gases, donde se observan seis picos a diferentes tiempos de retención los dos primeros corresponden al disolvente y a residuos de clorobutano, los picos que aparecen en 2.8 min. corresponden al ligante *n*-butilciclopentadieno (diferentes isómeros), y el pico que se observa a un tiempo de 3.46 min. corresponde a dímeros del butilciclopentadieno.

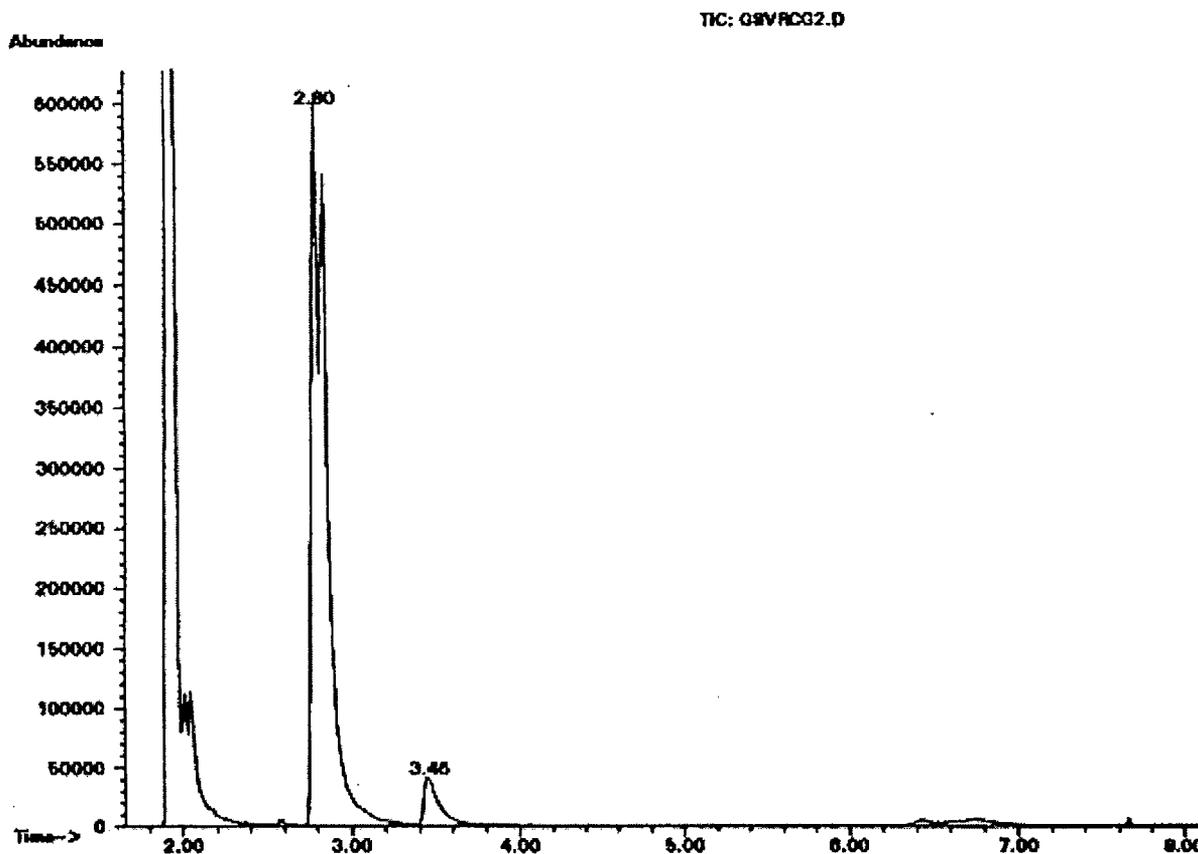


Figura A-1.- Cromatograma de gases del n-butilciclopentadieno.

La espectrometría de masas del pico a 2.80 minutos muestra las diferentes fracciones pertenecientes al *n*-butilciclopentadieno, donde se puede observar un pico en 66 m/z del ciclopentadieno, la señal a 80 m/z pertenece a la fracción de metilciclopentadieno siendo esta la fracción mas estable de la molécula en discusión y por último se observa a 122 m/z el ión molecular del nBuCp, el cual corresponde a su peso molecular (Figura A-2).

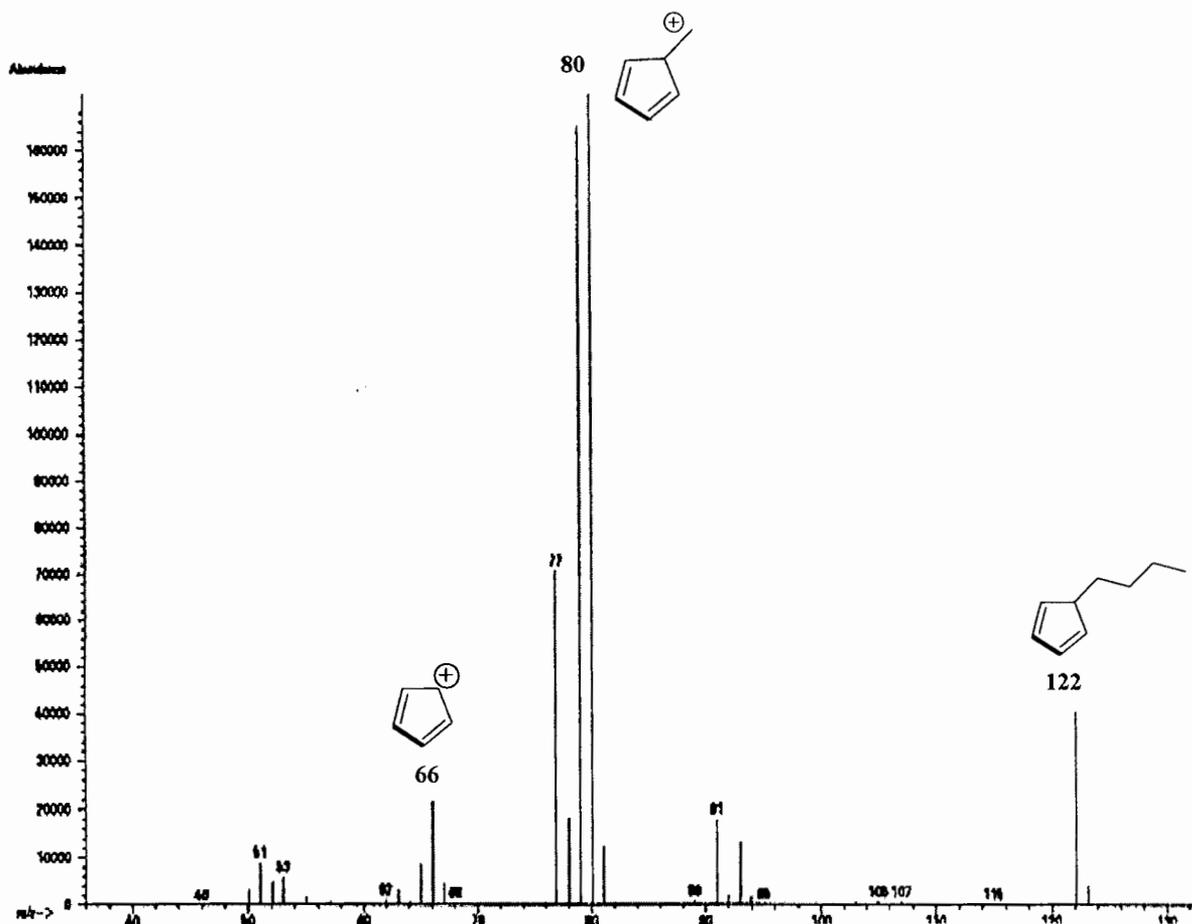


Figura A-2.- Espectro de masas correspondiente al n-butilciclopentadieno.

El dicloruro de n-butilciclopentadienilzirconoceno se sintetizó de acuerdo al método reportado para zirconocenos [65] a partir de $n\text{BuCp}^-\text{Li}^+$ y exceso de ZrCl_4 en éter etílico a baja temperatura. Debido a que el ZrCl_4 es un ácido de Lewis muy fuerte, la reacción con el ligante puede formar diversos subproductos, por lo que en general los rendimientos para este tipo de reacciones son bajos y en este caso se obtuvo un 36.6%.

El complejo fue caracterizado por espectroscopía de infrarrojo (FTIR) en pastillas de bromuro de potasio (KBr) y por resonancia magnética nuclear (RMN) de ^1H y ^{13}C a temperatura ambiente y utilizando benceno deuterado como disolvente.

El espectro de FTIR del $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ se muestra en la figura A-3 en donde se señalan las bandas de estiramiento y flexión de los principales enlaces del $(n\text{CpBu})_2\text{ZrCl}_2$.

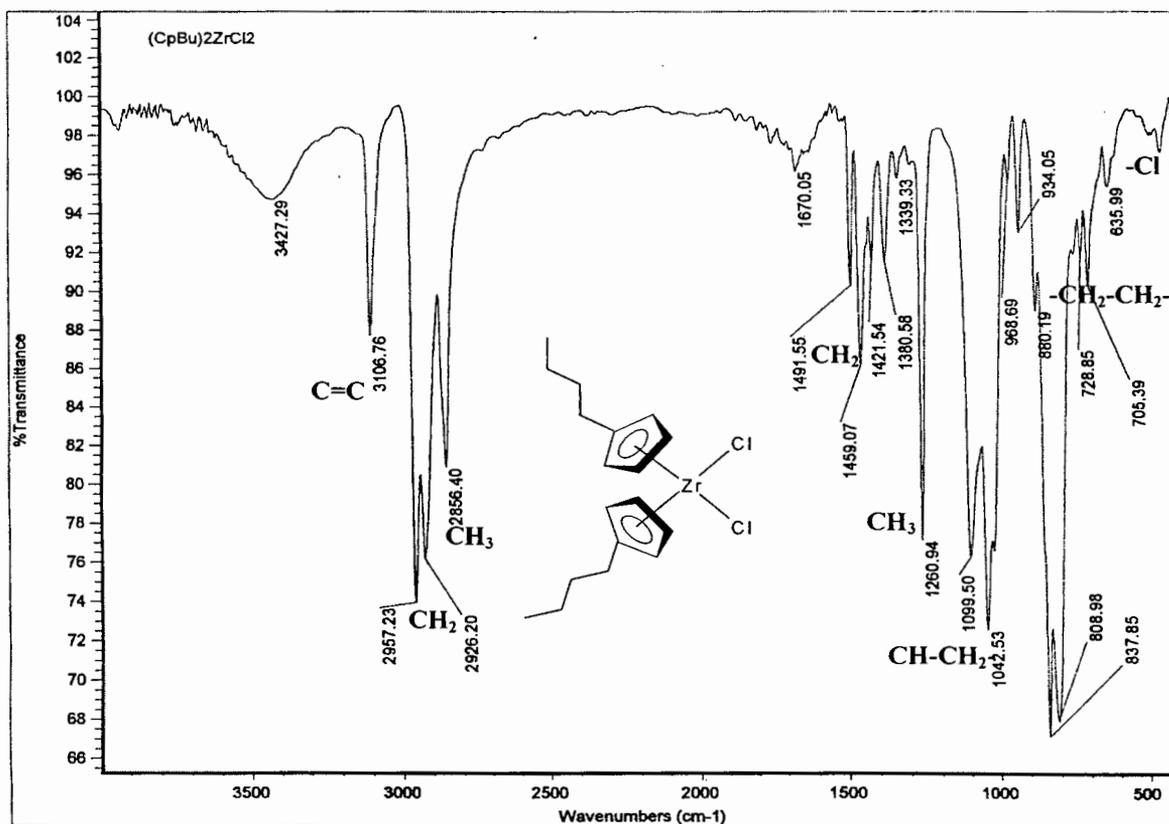


Figura A-3.- FTIR del dicloruro de n-butilciclopentadienilzirconoceno

En 3106 cm^{-1} se observa una banda fina de mediana intensidad correspondiente al doble enlace C=C del anillo del ciclopentadieno, en 2957 , 2926 y 2856 cm^{-1} aparecen bandas fuertes que corresponden a los grupos CH₂, CH₃ del grupo butilo, se observan también las bandas que aparecen en 1491 , 1459 y 1380 cm^{-1} de mediana intensidad que corresponden a las flexiones de los grupos CH₂ y CH₃ del butilo.

El espectro de RMN de ^1H del $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ el cual se muestra en la figura A-4 presenta las señales correspondientes al dicloruro de n-butilciclopentadienilzirconoceno, donde la señal en 0.82 ppm corresponde al metilo (1), se observan dos multipletes en 1.22 y 1.40 ppm correspondientes a los metilenos (2 y 3 respectivamente) y el triplete que aparece en 2.65 ppm es del metileno unido al ciclopentadieno (4). A frecuencias más altas se pueden observar los protones del ciclopentadieno (5 y 6) los cuales se observan como doble de dobles en 5.73 y 5.9 ppm.

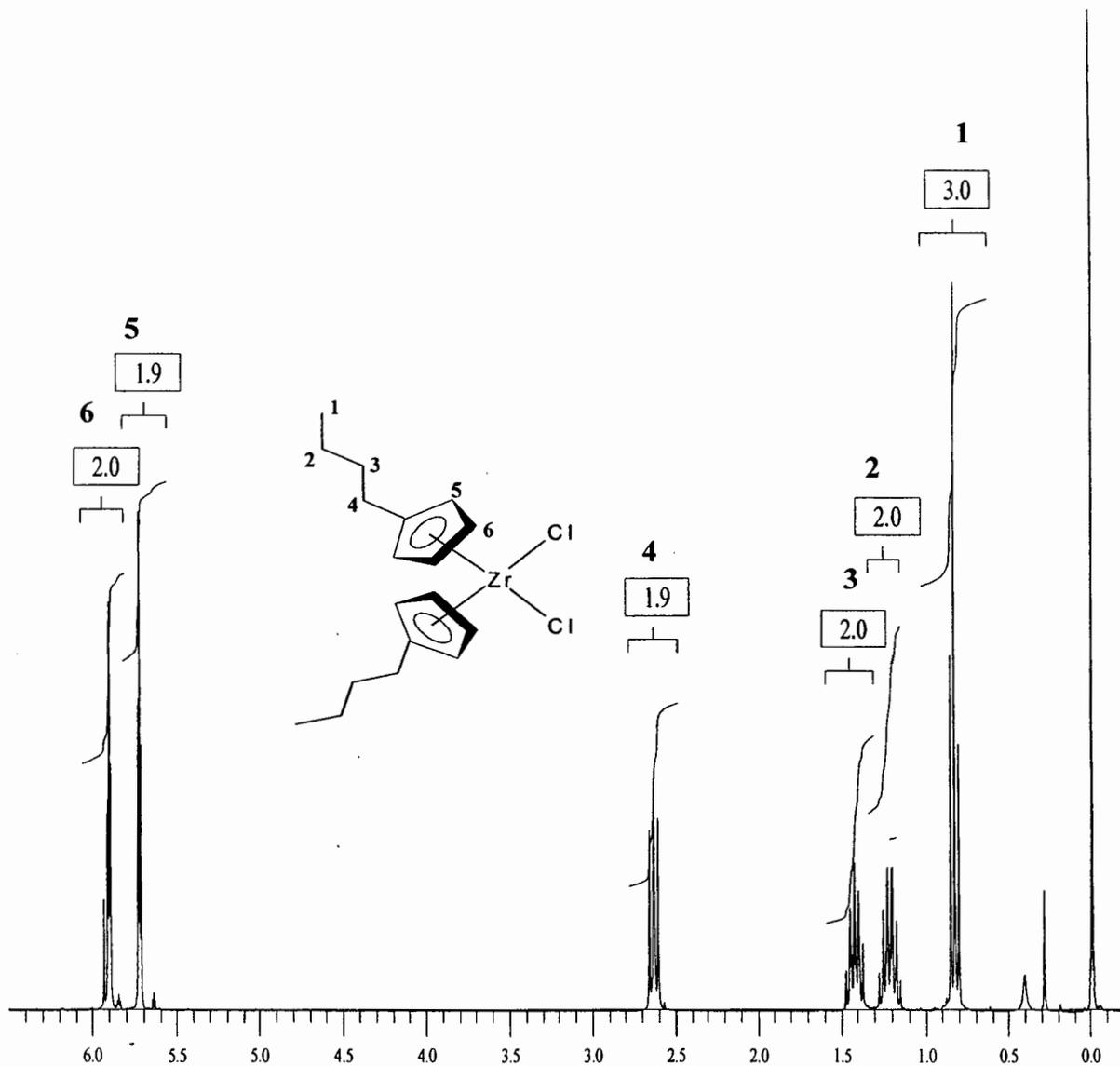


Figura A-4.- RMN de ^1H correspondiente al $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$

El espectro de RMN de ^{13}C del $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ el cual se muestra en la figura A-5 presenta las carbonos pertenecientes al n-butilciclopentadieno del zirconoceno donde se observa que la señal en 13.5 ppm (carbono 1) corresponde al metilo del sustituyente butilo, así como también las señales que aparecen en 22.3, 29.9 y 32.8 ppm (carbonos 2, 3 y 4 respectivamente) las cuales pertenecen a los metilenos de éste mismo sustituyente, en 11.5 y 116.3 ppm aparecen los carbonos 6 y 7 correspondientes al ciclopentadieno y por último aparece el carbono cuaternario del ciclopentadieno en 134.5 ppm (carbono 5) el cual esta unido al grupo butilo.

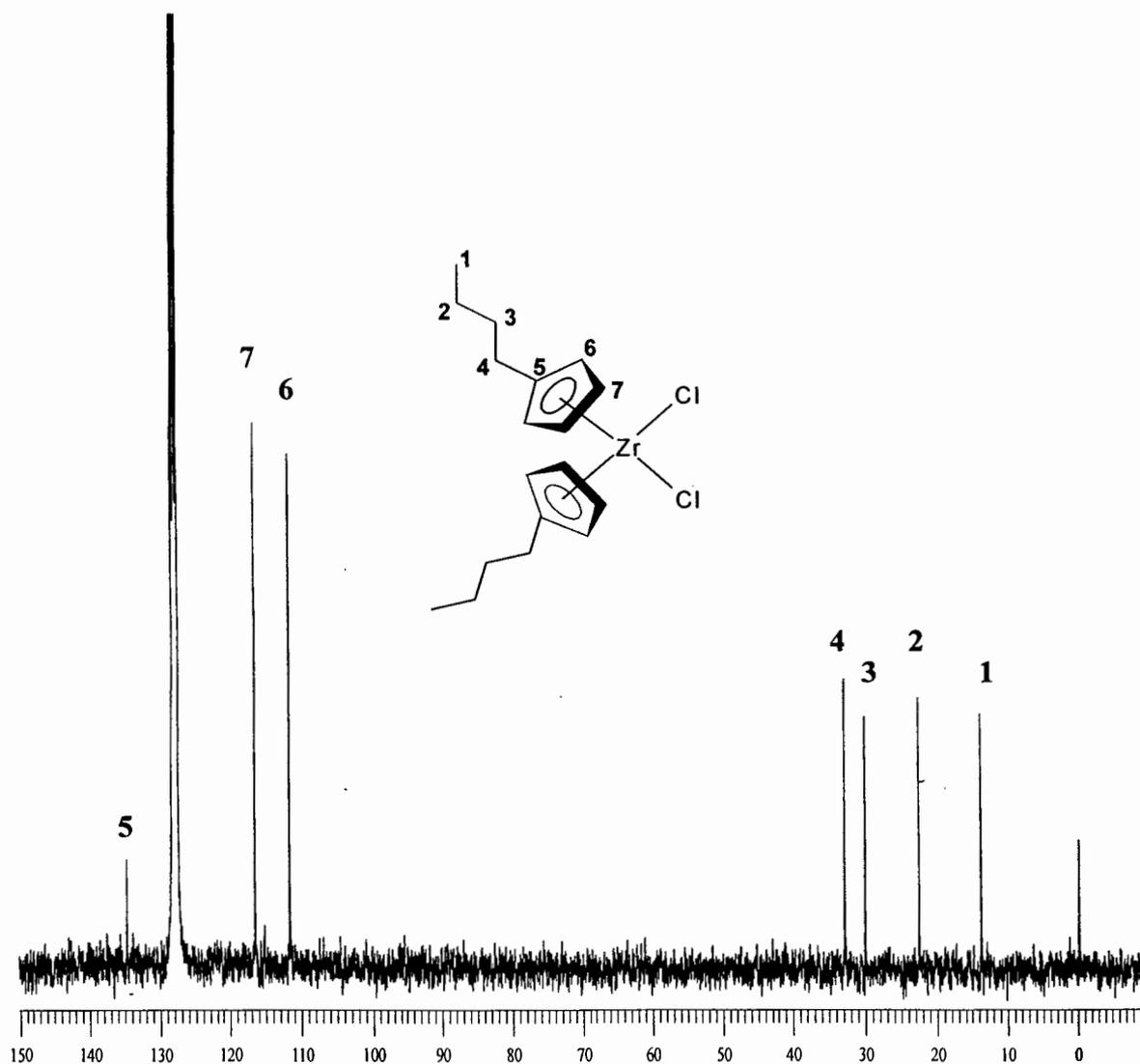


Figura A-5.- RMN de ^{13}C correspondiente al $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$

B-I Caracterización de la Sílica Utilizada como Soporte

Existen muchos materiales utilizados como soportes para los sistemas metallocenos entre ellos la sílica, la cual ha sido de las más efectivas para inmovilizar este tipo de catalizadores. La sílica puede ser de diferentes tamaños y formas las cuales pueden ser esféricas o irregulares según su método de obtención. Se han hecho estudios sobre la sílica utilizada como soporte donde se ha observado que la morfología del polímero esta fuertemente influenciada por la morfología de la sílica.

B-II Morfología de la Sílica PQ y Sílica Gel Utilizadas como Soporte Analizadas Por SEM

Mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) se observó la morfología de la sílica gel (Figura B-1) y sílica PQ (Figura B-2) sin modificar, utilizadas como soportes para el hidruro-alumohidruro de zirconoceno inmovilizado en este estudio y el dicloruro de zirconoceno correspondiente (sistema tradicional).

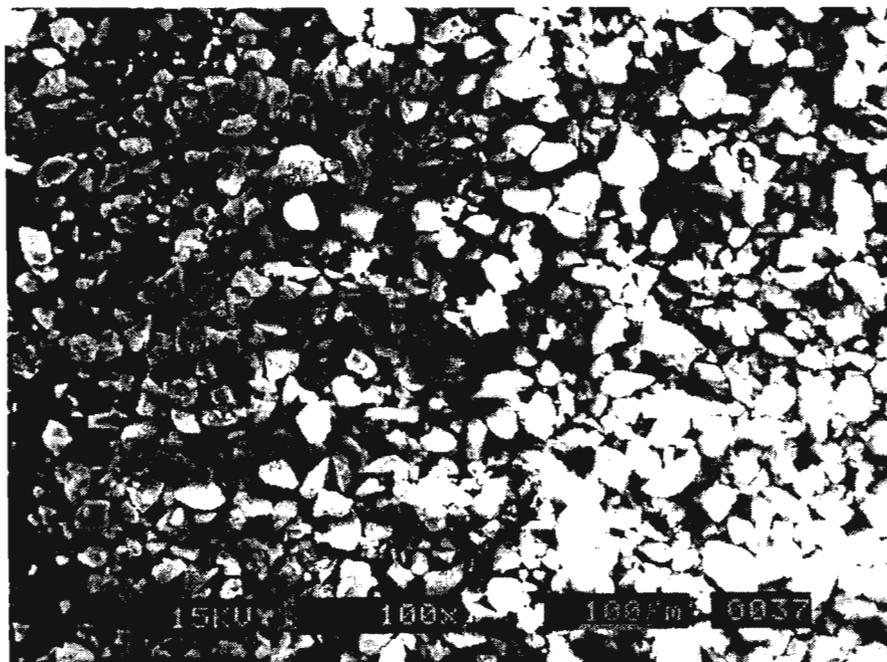


Figura B-1.- Micrografía de SEM de la sílica gel utilizada como soporte



Figura B-2.- Micrografías por SEM de la sílica PQ

En las micrografías obtenidas por SEM se observa claramente que la sílica gel (Figura B-1) presenta una morfología irregular, amorfa y de muchos diferentes tamaños de partícula, mientras que la sílica PQ (Figura B-2) presenta una morfología esférica con distribución de tamaños de partículas más homogéneos.

Después de llevar a cabo todos los pasos del método de heterogenización del metaloceno, es decir, el tratamiento térmico, modificación con MAO y depósito del hidruro-alumohidruro de zirconoceno en sílica gel y sílica PQ (por separado) se analizó nuevamente la morfología de los materiales obtenidos por SEM y se llevó a cabo un mapeo de Zr sobre su superficie.

La figura B-3a corresponde a la micrografía por SEM de la sílica PQ modificada con MAO y que contiene un 1.71% de Zr proveniente del precatalizador $(n\text{BuCp})_2\text{ZrHAlH}_4$. La morfología de la sílica se puede observar todavía esférica sin embargo también se pueden observar algunas irregularidades las cuales pueden ser debidas probablemente a la fricción entre las partículas causada en los períodos de agitación magnética, durante el proceso de heterogenización.

La figura B-4a muestra la micrografía obtenida por SEM de la sílica gel impregnada con $(nBuCp)_2ZrHAlH_4$, la cual sigue siendo amorfa.

Las figuras B-3b y B-4b muestran el mapeo de Zr realizado en la sílica PQ y sílica gel respectivamente, donde se puede observar la que de los centros activos depositados en la sílica PQ (Figura B-3b) muestra una distribución más homogénea y mayor concentración de Zr, comparado con la sílica gel (Figura B-4b).

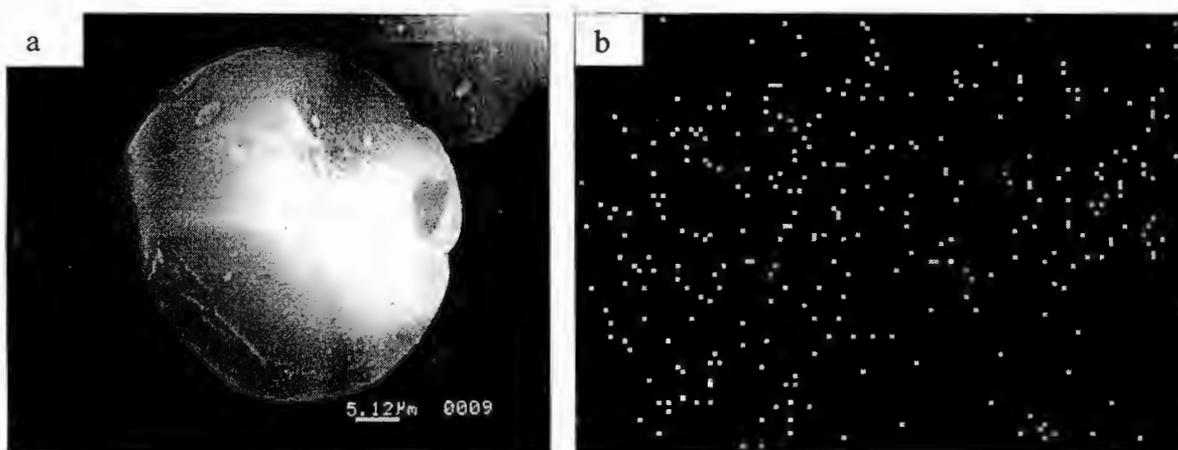


Figura B-3.- Mapeo de Zr sobre la superficie de una partícula de sílica PQ (2000x)

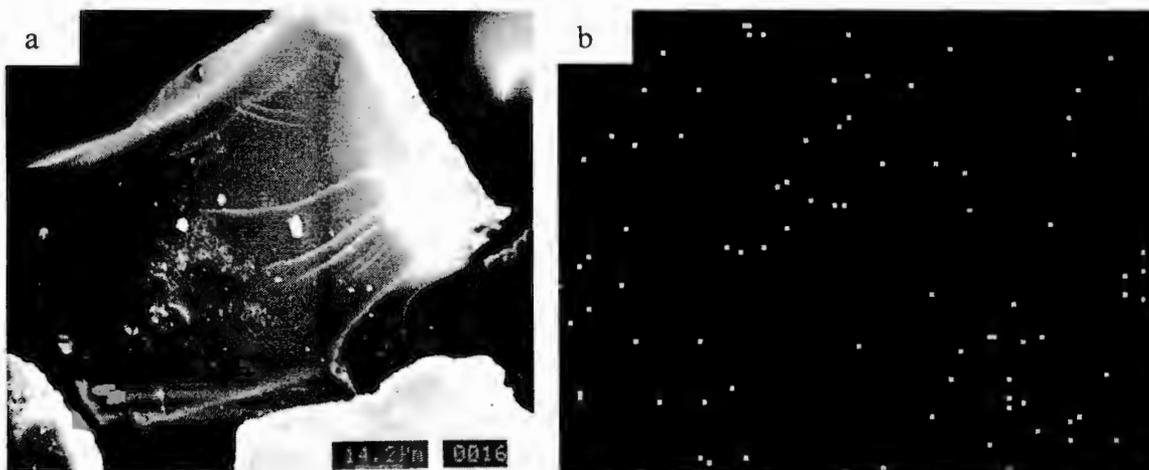


Figura B-4.- Mapeo de Zr sobre la superficie de una partícula de sílica gel (2000x)

C-I Etapas de Polimerización en Fase Heterogénea



1.- $(n\text{BuCp})_2\text{ZrHfIh}_4/\text{MSiO}_2$



2.- $(n\text{BuCp})_2\text{ZrHfIh}_4/\text{MSiO}_2/\text{MAO}$



3.-Toma de muestra con flujo de argón



4.-Sistema catalítico en jeringa con seguro metálico



5.-Flujómetro Gilmont



6.-Adición del sistema catalítico al reactor



7.-Primeros 2 min de reacción



8.-5 min de reacción



9.-Incremento en el flujo de etileno de 0 a 65 mL/min



10.-15 min de reacción



11.-30 min de reacción



12.-Polímero final en el reactor

XVI. Referencias

- 1 Fink G., Steinmetz B., Zechlin J., Przybyla C., Tesche B., *Chemical Review*, **2000**, 100, 1377-1390.
- 2 ANIQ Anuario Estadístico de la Industria Química Mexicana, **2002**, 168-173.
- 3 IMPI *Enciclopedia del Plástico 2000*, **2001**, Tomo 1 (5), 219-221.
- 4 Andrew J. P., *Handbook of Polyethylene*, Ed Marcel Dekker, Inc. New York. **2000**, 2, 28.
- 5 Othmer-Kirk, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Ed Wiley-Interscience, New York, **1981**, 16, 385-433.
- 6 McDaniel M. P., Welch M. B., *Journal of Catalysis*. **1983**, 82, 98.
- 7 Hogan J.P. *Journal of Polymer Science, part A: Chem.* **1970**, 8, 2637-2652.
- 8 Zletz A. (Standard Oil, Indiana), US Pat 2 692 257, **1951**.
- 9 Guevara J. L., Quijada R., Saavedra P., *Bol. Soc. Chil. Quím.* **2002**, 47, 81-90.
- 10 John Boor, Jr, *Ziegler-Natta Catalysts and polymerizations*, Ed Academic Press Inc., New York. **1979**, 2, 23-25.
- 11 Andrew J. Peacock, *Handbook of Polyethylene*, Ed Marcel Dekker, Inc. New York. **2000**, 2, 35.
- 12 Edward P. Moore, Jr., *Polypropylene Handbook*, Ed Habser/Gardner Publications, Inc. Cincinnati, **1996**, 1-2, 9-14.
- 13 Kaminsky W., Laban A., *Applied Catalysis A: General*, **2001**, 222, 47-61.
- 14 Coates G. W., *Chemical Review*, **2000**, 100, 1223-1252.
- 15 Alt H. G., *Russian Chemical Bulletin*, **1995**, 44 (1), 1-8.
- 16 Horton A. D., *Polymeric Materials*, **1994**, 2 (5), 158-166.
- 17 Guevara J. L., Quijada R., Saavedra P., *Bol. Soc. Chil. Quím.* **1999**, 44, 497.
- 18 Breslow D. S., *Journal American Chemical Society*, **1957**, 79, 5072.
- 19 Natta G., Pino P., Mazzanti G., *Journal American Chemical Society*, **1957**, 79, 2975.

- 20 Barron A. R., *Metallocene Based Polyolefins*, ed John Scheirs, Walter Kaminsky Ed Wiley, **2000**, 1 (1-2), 4-33.
- 21 Ciardelli F., Altomare A., Michelotti M., *Catalysis Today*, **1998**, **41**, 149-157.
- 22 Chen E. Y. X., Marks T. J., *Chemical Review*. **2000**, *100*, 1391-1434.
- 23 Ribeiro M. R., Deffieux A., Portela M. F., *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, (4), 1224-1237.
- 24 (a) Barron A. R., *Metallocene Based Polyolefins*, ed Jhon Scheirs, Walter Kaminsky Ed Wiley, **2000**, 1 (2), 33-45. (b) Manyik R. M., Walter W. E., Wilson T. P. US Pat 3 242 099 **1966**.
- 25 Sinn, H. *Macromol. Symp.*, **1995**, *97*, 27-52.
- 26 IMPI *Enciclopedia del Plástico 2000*, **2001**, Tomo 1 (3) 151-160.
- 27 Andrew J. P., *Handbook of Polyethylene*, Ed Marcel Dekker, Inc. New York. **2000**, 1, 5.
- 28 IMPI *Enciclopedia del Plástico 2000*, **2001**, Tomo 1 (4) 189-195.
- 29 Chien J. C. W., *Metallocene Based Polyolefins*, ed John Scheirs, Walter Kaminsky Ed Wiley, **2000**, 1 (8), 173-1184.
- 30 Brandão S. T., Simplicio L. M. T, Costa F. G., Boaventura J. S., Sales E. A., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2004**, *216*, 45-50.
- 31 Sinn H., Kaminsky W. O., Vollmer H. J., Woldt R. (BASF), US Pat. 403 344 **1983**.
- 32 Kaminsky W., Miri M., *Journal of Polymer Science part A: Chem.* **1985**, *23*, 2151.
- 33 Jezequel M., Dufaud V., Ruiz-García J., *Journal American Chemical Society*, **2001**, *123*, (15), 3520-3540.
- 34 Dos Santos J. H. Z., Da Rosa M. B., Krug C., *Journal of Polymer Science part A: Polym. Chem.* **1999**, *37*, 1987-1996.
- 35 Collins S., Kelly W. M., Holden D. A. *Macromolecules*, **1992**, *25*, 1780-1785.
- 36 Chen Y. X., Rausch M. D., Chien J. C. W., *Journal of Polymer Science part A: Chem.* **1995**, *33*, 2093-2108.

- 37 (a) Hogan J. P. *Journal of Polymer Science part A-1*, **1970**, 8, 2637-2652, (b) Moroz B. L., Semikolenova Nina V., Nosov A. V., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **1998**, 130, 121-129, (c) Schmidt R., Alt H. G., Ebenhoch J., *Journal of Applied Polymer Science*, **2001**, 80, 613-617, (d) Moreira S. C., Marques M. de F. V. *European Polymer Journal*, **2001**, 37, 2123-2130, (e) Belelli P. G., Ferreira M. L., Damiani D. E., *Applied Catalysis A: General*, **2002**, 228, 189-202, (f) Dos Santos J. H. Z., Bianchini D., Stedile F. C., *Applied Catalysis A: General*, **2004**, 261, 57-67, (g) Simplício L. M. T., Costa G. F., Boaventura J. S., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2004**, 216, 45-50.
- 38 Hlatky G. G., *Chemical Review*, **2000**, 100, 1347-1376.
- 39 Korach L., Czaja K., *Polymer Bulletin*, **2001**, 46, 175-182.
- 40 Charoenchaidet S., Chavadej S., Gulari E., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2002**, 185, 167-177.
- 41 (a) Soga K., Hong S. C., Ban H. T., Kishi N. *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, 199, 1393-1397, (b) Collins S., Tian J., Wang S., Feng Y. Li J. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **1999**, 144, 137-150, (c) Quijada R., Guevara J.L., and Retuert J., *Emerging fields in Sol-Gel Science and Technology Materials* Ed. T. López, D. Avnir, M. Aegerter, Kluwer Academic Publisher **2003**, 3 -11, (d) Loos J., Zheng X., Smit M.y Chadwick J. C., *Macromolecules* **2005**, 38, 4673-4678
- 42 Chien J. C., He D., *Journal of Polymer Science part A: Polym. Chem.* **1991**, 29, 1603.
- 43 Soga K., Nakatani H., *Macromolecules* **1990**, 23, 957.
- 44 Soga K., Kaminaka M., *Makromol. Chem, Rapid Commun.* **1992**, 12, 221.
- 45 (a) Chang, M. (Exxon Chemical Patents Inc. USA). PCT Int. Appl. WO 9618661, **1995**; Chem Abstr. **1996**, 125, 143540, (b) Chang, M. (Exxon Chemical Patents Inc. USA). PCT Int. Appl. WO 9426793, **1995**; Chem Abstr. **1996**, 123, 144877, (c) Kamfjord T, Wester S, Rytter E., *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, 19, 505-509.
- 46 (a) Dos Santos J. H. Z., Krug C., Da Rosa M. B., Stedile F. C., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **1999**, 139, 199-207, (b) Dos Santos J. H. Z., Larentis A., Da Rosa M. B., Krug C., *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, 200, 751-757, (c) Dos Santos J. H. Z., Da Rosa M. B., Krug C., Stedile F.C., *Journal of Polymer Science part A: Polym. Chem.* **1999**, 37, 1987-1996, (d) Dos Santos J. H. Z., Bianchini D., Bichiho K. M. *Polymer* **2002**, 43, 2937-2943.
- 47 (a) Gallard G. B., Seferin M., Guimaraes R., Dos Santos J. H. Z., Stedile F. C., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2002**, 189, 233-240, (b) Gallard G. B., Dos Santos J. H. Z., Stedile F. C., Greco P. P., Campani A. D., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2004**, 210, 149-156.

-
- 48 Yano A., Sone M., Hasegawa S. Et al. *Macromol Chem. Phys.* **1999**, 200, 933.
- 49 Dae K. J., Soares J. B. P. *Macromol Rapid Commun.* **1999**, 20, 347.
- 50 Kaminsky W. *Journal of Polymer Science part A: Polym. Chemical* **2004**, 42, 3911.
- 51 Wigum H., Tangen L., y col. *Journal of Polymer Science part A: Polym. Chemistry* **2000**, 38, 3161.
- 52 Pérez Camacho O., *Tesis doctoral*, CIQA Saltillo Coah., **2000**.
- 53 Sizov A. I., Zvukova T. M., Belsky V. K., Bulychev B. M. *Journal of Organometallic Chemistry* **2001**, 619, 36-42.
- 54 Bulychev B. M., *Polyhedron*, **1990**, 9, 387.
- 55 Jones S. B., y Petersen J. L., *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 2889-2894.
- 56 Bercaw J. E. Manriquez J. M., McAlister D. R., *Journal American Chemical Society*, **1978**, 100, 2716.
- 57 Roesky H. W., Bai G., Müller P., Usón I., *Organometallics* **2000**, 19, 4675-4677.
- 58 Carr A. G., Dawson D. M., Thornton-Pett M., Bochmann M., *Organometallics* **2000**, 18, 2933-2935.
- 59 Wailes, P. C., Weigold, H. J. *Organometallic Chem.* **1970**, 24, 405.
- 60 Etkin N., Hoskin A. J., Stephan D. W. *Journal American Chemical Society*, **1997**, 119, 11420-11424.
- 61 Etkin N. y Stephan D. W., *Organometallics* **1998**, 17, 763-765.
- 62 Khan K., Raston C. L., McGrady J. E. *Organometallics* **1997**, 16, 3252-3254.
- 63 Lee B.-Y., Oh J.-S., (LG Chemical Ltd), US Pat. 005 8804, **2004**.
- 64 Turunen J. P. J., Pakkanen T. T. *Journal of Applied Polymer Science*, **2006**, 100, 4632-4635.
- 65 Bochmann M. y Lancaster S. J., *Organometallics*, **1993**, 12, 633-640.