

Catalizadores bimetalicos en base a titanio/cromo y titanio/vanadio soportados sobre MgCl₂ modificado para la polimerización de etileno

Ángel Morillo^{1*}, Juan Chirinos¹, Darmenia Ibarra¹, Alex Méndez¹, Ana Fernández¹, Jessica González¹, Ariana Delgado¹, María Ojeda² y Eric Plaza³

¹Laboratorio de Polímeros, Departamento de Química, Facultad Experimental de Ciencias, La Universidad del Zulia, Apartado 526, Maracaibo 4002-A, Venezuela.

²Ministerio del Poder Popular de Petróleo y Minería. Dirección General de Petroquímica.

³Fundación Instituto Zuliano de Investigaciones Tecnológicas (INZIT). Km 15 carretera vía La Cañada de Urdaneta. Sector Palmarejo Viejo. Estado Zulia, Venezuela.

Recibido: 21-04-2012 Aceptado: 19-07-2012

Resumen

En este trabajo se sintetizaron, caracterizaron y evaluaron catalizadores bimetalicos derivados de Ti₄CrMg₉Si(OC₆H₁₃)₂Cl₂₀ y Ti₄VMg₉Si(OC₆H₁₃)₂Cl₂₀ activados con alquilos de aluminio, los cuales resultaron ser activos hacia la polimerización de etileno con actividades comparables a la de los catalizadores Ziegler-Natta (ZN) convencional. Los catalizadores sintetizados fueron caracterizados mediante fluorescencia de rayos X, encontrándose contenidos de titanio en el orden del 10% m/m y de 3% m/m para el segundo centro catalítico (Cr, V). Este hecho está relacionado estrechamente con el método de preparación de los precursores catalíticos. Para ambos catalizadores bimetalicos, el agente activante determinó la formación de las especies activas y por ende permitió la modulación de la actividad catalítica y las masas molares de los polímeros formados.

Palabras clave: catalizadores bimetalicos, polimerización, titanio, cromo.

Bimetallic catalysts based on titanium/chromium and titanium/vanadium supported on modified MgCl₂ for ethylene polymerization

Abstract

Bimetallic catalysts derived from Ti₄CrMg₉Si(OC₆H₁₃)₂Cl₂₀ and Ti₄VMg₉Si(OC₆H₁₃)₂Cl₂₀ were synthesized, characterized and evaluated towards ethylene polymerization upon activation with aluminum alkyls. Activity values were comparable to those reported for Ziegler-Natta (ZN) conventional catalysts. Titanium contents of 10% m/m and chromium or vanadium of about 3% m/m were found as determined by X-ray fluorescence spectroscopy. Difference in metals content is closely related to the preparation method. For both bimetallic catalyst systems, active species formation and molar mass of the obtained polymers were determined by the type of cocatalyst. This feature would allow a fine modulation of final polymer properties.

Keywords: bimetallic catalysts, polymerization, titanium, chromium.

* Autor para la correspondencia: angel_mor@yahoo.com

Introducción

El polietileno constituye uno de los materiales poliméricos sintéticos de mayor producción a nivel mundial, debido a que es el componente principal de muchos productos utilizados en la vida cotidiana. Para la síntesis a gran escala de polietileno de alta densidad (PEAD) generalmente se emplean catalizadores del tipo Phillips (1-3), que están compuestos principalmente por óxido de cromo disperso en un soporte como alúmina o sílice y/o, los denominados catalizadores Ziegler-Natta (ZN). Estos últimos son los más empleados a nivel mundial y son objeto de un alto interés científico, tecnológico y comercial. Los catalizadores ZN se derivan de metales del grupo IV o V en forma de haluros, generalmente soportados sobre una sal inorgánica, y un agente alquilante o cocatalizador basado en un alquilo metálico del grupo II o III (4-6). Aunque los catalizadores ZN basados en titanio han sido ampliamente estudiados, aquellos basados en sales de vanadio (VCl_4 y $VOCl_3$) también revisten un alto interés científico e industrial, particularmente en la síntesis de polipropileno sindiotáctico y copolímeros al azar y moderadamente alternados (5).

Para que estos catalizadores sean de utilidad industrial se requiere de un soporte catalítico capaz de mantener dispersas las especies activas generadas durante la activación; controlar la morfología de las partículas de los polímeros formados mediante el efecto de *réplica morfológica* del soporte, y producir catalizadores con alta actividad hacia la reacción de polimerización (7-16). En tal sentido, el $MgCl_2$ ha resultado el soporte catalítico más apropiado para la obtención de catalizadores ZN, basados en $TiCl_4$, altamente activos para producir alfa-olefina. Además se han reportado diferentes métodos de preparación y modificación del $MgCl_2$. Por ejemplo, en trabajos anteriores se ha publicado que el tratamiento del $MgCl_2$ con alcohol y su posterior recristali-

zación con $SiCl_4$ produce un soporte conteniendo aductos de alcoxisilanos del tipo $MgCl_2/SiCl_{4-n}(OC_6H_{13})_n$, capaz de soportar $TiCl_4$ para generar catalizadores de alta eficiencia hacia la polimerización de etileno, propileno y etileno/alfa-olefinas (17-19).

El uso de soportes basados en $MgCl_2/SiCl_{4-n}(OC_6H_{13})_n$ puede extenderse a la obtención de catalizadores bimetalicos, mediante la impregnación sucesiva de haluros metálicos de diferentes grupos. En particular se prevé que la utilización de catalizadores basados en diferentes metales produzca polímeros que presenten una combinación de propiedades derivadas de las especies activas generadas. En este trabajo se sintetizaron pre-catalizadores del tipo ZN basados en Ti/V y Ti/Cr soportados sobre $MgCl_2/SiCl_{4-n}(OC_6H_{13})_n$. Previa caracterizaron, los pre-catalizadores se activaron con diferentes alquilos de aluminio para estudiar el efecto de la naturaleza del cocatalizador y la relación Aluminio/Metal (Al/M) sobre la actividad catalítica hacia la polimerización de etileno y sobre la masa molar viscosimétrica de los polietilenos de alta densidad (PEAD) obtenidos.

Materiales y métodos

Materiales y reactivos

Todas las reacciones y el manejo de solventes y materiales sensibles a la humedad y al oxígeno se realizaron bajo atmósfera inerte de nitrógeno empleando técnicas de "Schlenck". Los solventes heptano (J.T. Baker), isooctano (Fisher) se destilaron previo reflujo con sodio/benzofenona. El diclorometano (J.T. Baker) fue secado previo reflujo con CaH_2 . El $TiCl_4$ (Aldrich), y el hexanol (Aldrich) fueron destilados bajo presión reducida. Las sales $MgCl_2$ (Aldrich), $CrCl_3$ y VCl_3 fueron secadas en calentamiento a presión reducida. El etileno grado polimerización (Matheson, 99,7%), nitrógeno (Praxair), $SiCl_4$ (Witco) y los alquilos de aluminio (Witco) se usaron sin tratamiento previo.

Precatalizadores bimetálicos

$Ti_4CrMg_9Si(OC_6H_{13})_2Cl_{20}$ y

$Ti_4VMg_9Si(OC_6H_{13})_2Cl_{20}$

El soporte usado en este trabajo fue preparado empleando una metodología modificada del método descrito por Parada y col. (17-19): 2 g de $MgCl_2$ (21 μ mol) seco (160°C, 0,005 mm Hg) y 7,8 mL de 1-hexanol (63 μ mol), para una relación molar OH/Mg = 3, se mezclaron bajo agitación a temperatura ambiente y luego se calentaron a 80°C por 4 horas bajo agitación constante. La mezcla anterior se dejó enfriar a temperatura ambiente. Seguidamente, se adicionaron 7,2 mL de $SiCl_4$ (63 μ mol) y se colocó en reflujo por 4 horas. La suspensión resultante se lavó varias veces con isooctano, para eliminar el exceso de $SiCl_4$ y, el soporte modificado se suspendió en heptano. Finalmente, la suspensión fue irradiada con ondas de ultrasonido a temperatura constante por espacio de 1 hora.

Para la obtención del precatalizador $Ti_4CrMg_9Si(OC_6H_{13})_2Cl_{20}$, el soporte modificado se impregnó con $TiCl_4$ a una relación Ti/Mg=1. Posteriormente, se impregnó con una solución de $CrCl_3$ (0,071 g Cr, 1,37 mmol) disuelto en diclorometano a una relación Cr/Mg= 0,06. El precatalizador fue filtrado y lavado a fin de eliminar el exceso de los metales libres. Para la síntesis del precursor catalítico $Ti_4VMg_9Si(OC_6H_{13})_2Cl_{20}$ se siguió una metodología similar a la descrita anteriormente, empleando una solución de VCl_3 (0,081 g de V; 1,60 μ mol). El precatalizador se lavó con n-heptano, se filtró y se suspendió en n-heptano antes de ser irradiado con ultrasonido.

Reacciones de polimerización y caracterización de los polímeros

En un "Schlenck" seco provisto de agitador magnético, se colocó la masa de precatalizador necesaria para obtener aproximadamente 10 μ mol del metal correspondiente (Ti). Seguidamente, se adicionó el volumen requerido de cocatalizador para obte-

ner relaciones molares Al/Ti entre 100 – 1000 y luego se agregó el solvente bajo corriente de nitrógeno.

La reacción de polimerización se dejó avanzar después de 5 minutos de maduración del sistema catalítico, mediante el suministro del monómero etileno a una presión de 1 atm por 30 minutos a una temperatura preestablecida.

Concluido el tiempo de reacción, el suministro del monómero se detuvo, el exceso de etileno fue venteadado y se tomó una porción de la mezcla de reacción, la cual se hizo pasar por una microcolumnas Pasteur rellenas con alúmina. Finalmente, el sistema catalítico se desactivó con HCl 1M e isopropanol, mientras que los productos sólidos fueron filtrados al vacío y secados en una estufa a 50°C, para su posterior caracterización.

Caracterización

Caracterización del soporte y los precatalizadores

La composición química elemental del soporte y de los precatalizadores se realizó en un equipo de energía dispersiva de rayos X (EDX), marca Shimadzu modelo EDX-700HS con un porta muestra de polipropileno 6 μ m y lámpara de Rodio.

Caracterización de los polímeros

El comportamiento térmico (temperaturas de fundido) de los polímeros obtenidos fue estudiado por calorimetría diferencial de barrido (DSC), empleando un calorímetro Rheometric Scientific. La muestra se sometió a un programa de temperatura, con doble calentamiento desde 30°C a 180°C a una velocidad de calentamiento de 10°C /min. La viscosidad intrínseca de los polímeros, $[\eta]$, en decalina a 135°C \pm 0,01°C, se midió en un PVS1 de Lauda. La masa molar viscosimétrica para PE se calculó empleando la ecuación de Mark-Houwink (20).

Resultados y discusión

Los precatalizadores bimetalicos basados en $Ti_4CrMg_9Si(OC_6H_{13})_2Cl_{20}$ y $Ti_4VMg_9Si(OC_6H_{13})_2Cl_{20}$ se obtuvieron mediante impregnaciones sucesivas de la sal metálica de interés (Ti y Cr o Ti y V) a un soporte basado en $MgCl_2Si(OR)_nCl_{4-n}$, el cual ha sido descrito previamente por Parada y col.(17-19). Las características morfológicas del $MgCl_2$ anhidro y el soporte $MgCl_2Si(OR)_nCl_{4-n}$ empleado para la síntesis de los precatalizadores se estudió mediante microscopía electrónica de barrido (MEB, figura 1). Antes del tratamiento químico, el $MgCl_2$ presenta agregados de diversos tamaños en un intervalo de $14\ \mu m$ - $114\ \mu m$, con un promedio en el tamaño de agregados de $36\ \mu m$ (micrografía 1a). Por otra parte, el soporte basado en $MgCl_2Si(OR)_nCl_{4-n}$ obtenido mediante la recristalización del $MgCl_2$ con $SiCl_4$, exhibe un mayor tamaño promedio de partículas ($75\ \mu m$) con partículas en el rango de $29\ \mu m$ a $143\ \mu m$ (figura 1b). El análisis de partículas del precatalizador de Ti (figura 1c) presenta partículas con un tamaño promedio de $120\ \mu m$ en un rango de 30 - $160\ \mu m$.

El método de impregnación secuencial se emplea para distribuir superficialmente dos agentes o precursores activos sobre el soporte. El efecto del orden de impregnación de los precursores catalíticos para producir catalizadores bimetalicos ha sido estudiado por Huang y col (21). Estos autores han encontrado que en la formación de un complejo bimetalico particular, las características finales de las fases soportadas, así como su actividad en diferentes reacciones químicas están condicionadas al orden de adición de los precursores metálicos.

En la tabla 1 se reporta el análisis elemental (mediante EDX) del soporte y de los precatalizadores sintetizados. Como se observa, la cantidad de titanio soportada está en el rango típico de catalizadores Ziegler-Natta reportado en la literatura ($\sim 10\%$ m/m) (17-19). En cuanto a los precatalizadores bi-

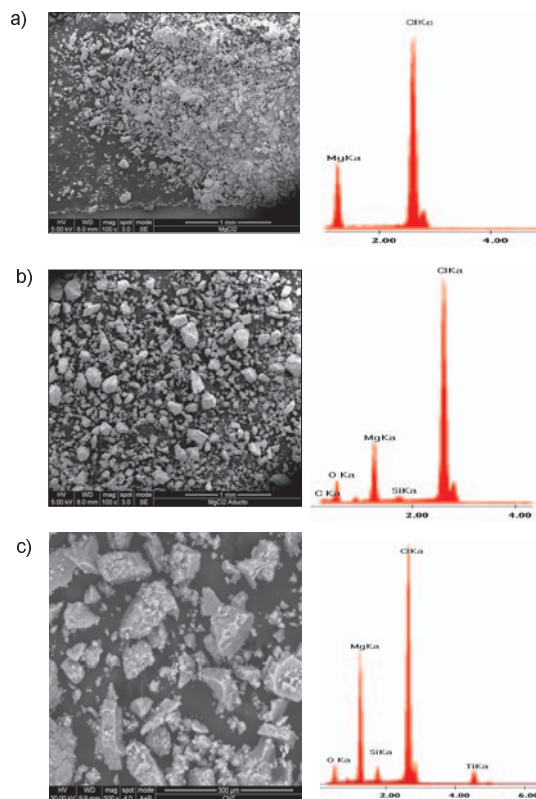


Figura 1. Micrografía y análisis químico del: (a) $MgCl_2$ (100x), (b) micrografía del soporte $MgCl_2Si(OR)_nCl_{4-n}$ (100x) y (c) micrografía del precatalizador $Ti_4Mg_{12}Si_2(OC_6H_{13})_4Cl_{25}$ (500x).

metálicos Ti-Cr y Ti-V, el contenido de Cr y V fue de $2,8\%$ m/m y $2,4\%$ m/m, respectivamente. Estos resultados muestran que tanto las especies de cromo como las de vanadio se impregnan sobre el precatalizador $Ti_4Mg_{12}Si_2(OC_6H_{13})_4Cl_{25}$ en menores proporciones que el precursor metálico de titanio. Esto último como consecuencia de la saturación previa del soporte con los centros metálicos de titanio. Basados en el análisis elemental por EDX, se estimaron las posibles formulaciones del soporte y de los precatalizadores sintetizados (tabla 1). Los precatalizadores y el soporte sintetizado

Tabla 1
Análisis elemental por EDX del soporte y los precatalizadores

| Soporte y precatalizadores | | % m/m | | | | | | | Formulación estimada |
|----------------------------|---|-------|------|-----|------|-----|-----|-------|--|
| No. | | Mg | Cl | Si | Ti | Cr | V | otros | |
| I | $Mg_aCl_b \cdot Si_c(OR)_dCl_e$ | 16,7 | 53,7 | 1,8 | 0 | 0 | 0 | 27,8 | $Mg_{11}Si(OC_6H_{13})_4Cl_{24}$ |
| II | $(TiCl_4)_n/Mg_aCl_b \cdot Si_c(OR)_dCl_e$ | 13,2 | 40,9 | 2,4 | 8,4 | 0 | 0 | 35,1 | $Ti_4Mg_{12}Si_2(OC_6H_{13})_4Cl_{25}$ |
| III | $(TiCl_4)_n/(CrCl_3)_m/Mg_aCl_b \cdot Si_c(OR)_dCl_e$ | 13,0 | 40,8 | 1,8 | 10,3 | 2,8 | 0 | 31,3 | $Ti_4CrMg_9Si(OC_6H_{13})_2Cl_{20}$ |
| IV | $(TiCl_4)_n/(VCl_3)_m/Mg_aCl_b \cdot Si_c(OR)_dCl_e$ | 10,5 | 46,6 | 1,2 | 10,4 | 0 | 2,4 | 28,9 | $Ti_4VMg_9Si(OC_6H_{13})_2Cl_{20}$ |
| V | $(VCl_3)_n/Mg_aCl_b \cdot Si_c(OR)_dCl_e$ | 20,2 | 48,9 | 3,6 | 0 | 0 | 0,9 | 26,4 | $V_{0,25}Mg_{17}Si_{2,5}(OC_6H_{13})_4Cl_{29}$ |
| VI | $(CrCl_3)_n/Mg_aCl_b \cdot Si_c(OR)_dCl_e$ | 13,8 | 55,3 | 2,5 | 0 | 2,8 | 0 | 25,6 | $CrMg_{10}Si_{1,5}(OC_6H_{13})_4Cl_{29}$ |

presentan una composición casi invariable (Mg_nCl_{2n+2}). En los precatalizadores, aunque se mantiene la relación Mg:Cl, la proporción Mg:Si disminuye por efecto de la sustitución isomórfica del Ti en el soporte $Mg_{11}Si(OC_6H_{13})_4Cl_{24}$. La uniformidad en la composición de estos precatalizadores indica la alta reproducibilidad del procedimiento de síntesis empleado.

Los precatalizadores bimetálicos $Ti_4CrMg_9Si(OC_6H_{13})_2Cl_{20}$ y $Ti_4VMg_9Si(OC_6H_{13})_2Cl_{20}$, se activaron con alquilos de aluminio y se evaluaron hacia la homopolimerización de etileno bajo condiciones moderadas de reacción ($T=25^\circ C$ y $P=1$ atm). Para determinar el efecto de la naturaleza y concentración del alquilo de aluminio sobre las propiedades catalíticas se emplearon trietilaluminio (TEA) o triisobutil aluminio (TIBA) como cocatalizador.

En la tabla 2 se muestran los resultados de la polimerización y las masas molares viscosimétricas de los polímeros obtenidos con el precatizador basado en Ti-Cr. En relación al catalizador ZN de Ti, la incorporación de cromo en el catalizador resultó en una caída considerable de la actividad cata-

lítica independientemente del cocatalizador empleado. Para los catalizadores basados en $Ti_4CrMg_9Si(OC_6H_{13})_2Cl_{20}$ activados con TEA la actividad se redujo hasta una siete-ava parte ($Al/Ti=100$) con una leve mejoría a mayores relaciones Al/Ti. La masa molar viscosimétrica de los polímeros también mostró una disminución considerable desde $9,7 \cdot 10^5$ g mol⁻¹ a $3,8 \cdot 10^5$ g mol⁻¹.

Aunque el precatizador monometálico de Cr resultó inactivo (tabla 2), la disminución de la actividad catalítica en los catalizadores basados en Ti-Cr no puede atribuirse exclusivamente a un efecto de *pantalla* del cromo sobre los sitios activos del titanio. La disminución de la masa molar viscosimétrica de los polietilenos obtenidos con el catalizador $Ti_4CrMg_9Si(OC_6H_{13})_2Cl_{20}$ indica que en la especie o especies activas generadas en este catalizador se favorece la terminación de cadenas a la propagación de cadenas ($K_t > K_p$), lo que determina una naturaleza completamente opuesta a las especies activas del catalizador monometálico ZN basado en Ti, donde K_p es mayor a K_t .

La actividad catalítica hacia la polimerización de etileno con el precatizador de

Tabla 2
Polimerización de etileno con los catalizadores Ti, Cr y Ti-Cr^a

| Precatalizador | Co-catalizador | Al/Ti | Al/Cr | Act. ^b | $M_{vis} * 10^{-5}$ ^c |
|--|----------------|-------|-------|-------------------|----------------------------------|
| $Ti_4Mg_{12}Si_2(OC_6H_{13})_4Cl_{25}$ | TEA | 100 | – | 4100 | 9,7 |
| $Ti_4Mg_{12}Si_2(OC_6H_{13})_4Cl_{25}$ | TIBA | 100 | – | 3800 | 8,9 |
| $CrMg_{10}Si_{1,5}(OC_6H_{13})_4Cl_{29}$ | TEA | – | 100 | 0 | – |
| | TEA | 100 | 400 | 610 | 3,8 |
| | | 300 | 1200 | 1140 | 3,3 |
| $Ti_4CrMg_9Si(OC_6H_{13})_2Cl_{20}$ | | 500 | 2000 | 930 | 4,3 |
| | TIBA | 100 | 400 | 150 | – |
| | | 300 | 1200 | 200 | – |
| | | 500 | 2000 | 230 | – |

^aCondiciones experimentales: pre-catalizador 10 μ mol de Ti; T= 50°C; P= 1 atm; t= 0.5 h.

Co-catalizadores: TEA (Trietilaluminio) o TIBA (Triisobutilaluminio) 0,2 M.

^bActividad (Act) expresada en KgPE mol⁻¹ atm⁻¹ h⁻¹.

^c M_{vis} en g mol⁻¹.

$Ti_4CrMg_9Si(OC_6H_{13})_2Cl_{20}$ activado con TIBA resultó inferior a las obtenidas con el sistema Ti-Cr/TEA. Esta disminución puede atribuirse a una mayor competencia o preferencia del TIBA por los centros de Cr respecto a los de Ti (22). Otra posible explicación a este comportamiento catalítico es la formación de complejos bimetalicos menos activos o inertes hacia la polimerización de etileno.

En la tabla 3 se muestran los resultados de la polimerización de etileno con los pre-catalizadores basados en $Ti_4Mg_{12}Si_2(OC_6H_{13})_4Cl_{25}$, $V_{0,25}Mg_{17}Si_{2,5}(OC_6H_{13})_4Cl_{29}$ y $Ti_4VMg_9Si(OC_6H_{13})_2Cl_{20}$, activados por TEA y TIBA, respectivamente. Como puede verse, la actividad de los catalizadores monometalicos basados en Ti supera en dos órdenes de magnitud a la actividad obtenida con el análogo de V. Sin embargo, la masa molar de los polimeros obtenidos con este último duplica la masa molar de los primeros. En el caso del pre-catalizador bimetalico activado con TEA, la actividad incrementa con la relación Al/Ti hasta un máximo a la relación Al/Ti= 500. Los valores de actividad a Al/Ti= 100 y 300 son comparables con las actividades encontradas para el

catalizador basado en $V_{0,25}Mg_{17}Si_{2,5}(OC_6H_{13})_4Cl_{29}$ -TEA, mientras que a Al/Ti= 500 la actividad esta en el orden de la encontrada para el catalizador $Ti_4Mg_{12}Si_2(OC_6H_{13})_4Cl_{25}$ -TEA. Estas observaciones indican que a bajas relaciones Al/Ti existe una activación preferencial de los sitios de vanadio mientras que a mayores relaciones Al/Ti se logra la activación de los centros de Ti. A una relación Al/Ti= 1000 la actividad disminuye bruscamente, posiblemente, por un proceso de desactivación promovida por la alta cantidad de alquilos de aluminio en el medio. La hipótesis de competencia entre las especies metálicas del pre-catalizador por el agente activante es cónsona con la disminución de la masa molar de los polietilenos obtenidos: altas masas molares cuando predominan las especies de vanadio y bajas masas molares cuando predominan las especies de titanio.

El $Ti_4VMg_9Si(OC_6H_{13})_2Cl_{20}$ en combinación con TIBA también resultó activo hacia la polimerización de etileno, con actividades comparables a las obtenidas con el pre-catalizador de $V_{0,25}Mg_{17}Si_{2,5}(OC_6H_{13})_4Cl_{29}$. Estas actividades se incre-

Tabla 3
Polimerización de etileno con catalizadores bimetalicos basados en $Ti_4VMg_9Si(OC_6H_{13})_2Cl_{20}^a$

| Precatalizador | Cocatalizador | Al/Ti | Al/V | Act. ^b | $M_{vis} \cdot 10^{-5}^c$ |
|--|---------------|-------|------|-------------------|---------------------------|
| $Ti_4Mg_{12}Si_2(OC_6H_{13})_4Cl_{25}$ | TEA | 100 | – | 4100 | 9,7 |
| $Ti_4Mg_{12}Si_2(OC_6H_{13})_4Cl_{25}$ | TIBA | 100 | – | 3800 | 8,9 |
| $V_{0,25}Mg_{17}Si_{2,5}(OC_6H_{13})_4Cl_{29}$ | TEA | | 100 | 61 | 21,0 |
| | TEA | 100 | 480 | 260 | 5,9 |
| | | 300 | 1400 | 750 | 1,9 |
| | | 500 | 2370 | 1300 | 2,2 |
| $Ti_4VMg_9Si(OC_6H_{13})_2Cl_{20}$ | | 1000 | 4800 | 150 | – |
| | TIBA | 100 | 480 | 280 | 19,0 |
| | | 300 | 1400 | 480 | 14,0 |
| | | 500 | 2370 | 700 | 13,0 |

^aCondición exp.: pre-catalizador 10 μ mol de Ti; T = 50 °C; P = 1 atm; t = 0.5 h.

Co-catalizadores: TEA (Trietilaluminio) o TIBA (Triisobutilaluminio) 0,2 M.

^bActividad (Act) expresada en KgPE mol⁻¹ atm⁻¹ h⁻¹

^c M_{vis} en g mol⁻¹.

mentan linealmente con la relación Al/Ti. Las masas molares de los polietilenos obtenidos duplican las masa molares de los polietilenos obtenidos con el catalizador basado en Ti ($8,9 \times 10^5$ g mol⁻¹) y son similares a las obtenidas con el catalizador monometálico basado en V (21×10^5 g mol⁻¹). Estos resultados indican que las especies activas generadas a partir del $Ti_4VMg_9Si(OC_6H_{13})_2Cl_{20}$ -TIBA son predominantemente derivadas del vanadio.

En resumen el tipo de cocatalizador empleado como agente activante en precatalizadores basados en $Ti_4VMg_9Si(OC_6H_{13})_2Cl_{20}$ determina la formación de las especies activas y por tanto la actividad catalítica y las masa molares de los polímeros formados.

A fin de observar el efecto de la temperatura en el comportamiento catalítico de uno de los precatalizadores bimetalicos ($Ti_4VMg_9Si(OC_6H_{13})_2Cl_{20}$), se realizó un estudio de polimerización a diferentes temperaturas (figura 2) a una relación Al/M=500. La actividad dependió de la temperatura de polimerización con un una temperatura óp-

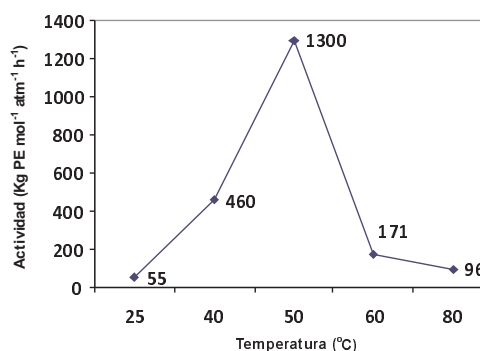


Figura 2. Efecto de la temperatura de reacción en la polimerización de etileno a una relación Al/Ti=500 sobre la actividad del catalizador bimetalico de $Ti_4VMg_9Si(OC_6H_{13})_2Cl_{20}/TEA$.

tima de reacción de 50°C. Temperaturas inferiores de polimerización conllevan a un decrecimiento notable de la actividad; probablemente debido a la incompleta activación de centros catalíticos. A su vez, temperatura superiores (60 y 80°C) causan una disminución drástica de la actividad, como resultado de la descomposición térmica de las especies catalíticamente activas.

Conclusiones

Los catalizadores bimetalicos derivados de $Ti_4Cr/Mg_9Si(OC_6H_{13})_2Cl_{20}$ y $Ti_4V/Mg_9Si(OC_6H_{13})_2Cl_{20}$ activados con alquilos de aluminio resultaron activos hacia la polimerización de etileno con actividades comparables a la de los catalizadores Ziegler-Natta convencionales. Para ambos catalizadores bimetalicos, el agente activante determina la formación de las especies activas y, por ende, permite la modulación de la actividad catalítica y las masas molares de los polimeros formados. Los catalizadores basados en vanadio presentaron bajas actividades en relación a los de titanio pero producen polimeros con masas molares viscosimétricas que duplican la de los polimeros obtenidos con los catalizadores de titanio. El catalizador basado en $Ti_4V/Mg_9Si(OC_6H_{13})_2Cl_{20}$ mostró una robustez térmica moderada con actividades por encima de los 1000 Kg PE mmol⁻¹atm⁻¹h⁻¹ a 50°C.

Agradecimientos

Al CONDES de la Universidad del Zulia por el soporte financiero de esta investigación.

Referencias bibliográficas

- MUÑOZ F. Catalizadores Ziegler-Natta, Propiedades y Aplicaciones. VI Escuela Venezolana para la Enseñanza de la Química. p. 20, 2004.
- GRZYBOWSKA B., SLOCZYNSKI J., GRABOWSKI R., WCISLO K., KOZLOWSKA A., STOCH J. *J Catal* 78(2): 687-700.1998.
- BAHULEYAN B., LEE U., HA C., KIM I. *Appl Catal A: Gen* 351(1): 36-44. 2008.
- CHOI Y., SOARES J. *Polymer* 51: 2271-2276. 2010.
- YAKUBOVICH M., STRUZHKO L., STRIZHAK P., *Theor Exp Chem* 44: 2. 2008.
- PARADA A., RAJMANKINA T., CHIRINOS J. *Sociedad Venezolana de Química* 22(3): 11-12. 1999.
- BRAMBILLA L., ZERBI G., PIEMONTESE F., NASCETTI S., MORONI G. *J Mol Catal A Chem* 263: 103-111. 2007.
- LOU H., TANG R., GAO K.J. *J Catal* 210: 328-339. 2002.
- MINGKWAN W., BUNJERD J. *Iranian Polymer Journal* 18(12): 969-979. 2009.
- SHOKOUFEH H., LEILA M. *Iranian Polymer Journal* 15 (8): 655-666. 2006.
- SAEID A., ROGHIEH J., GHOLAM H., SAMAN D., MEHDI H., MOHSEN J. *Iranian Polymer Journal* 16 (1): 31-37. 2007.
- SHOKOUFEH H., MEHDI N., MEHRDAD A. *Iranian Polymer Journal* 17 (3): 209-216. 2008.
- BOERO M., PARRINELLO M., HÜFFER S., WEISS H. *J Am Chem Soc* 122: 501-509. 2000.
- MORILLO A., APARICIO J., IBARRA D., RAJMANKINA T., PARADA A., PASSAGLIA E. *Ciencia* 16(2): 251-261. 2008.
- GUO Z., CHEN W., ZHOU J., YANG H. *Chinese Journal of Chemical Engineering* 17 (3): 530-534. 2009.
- STUKALOV D., ZAKHAROV V., POTAPOV A., BUKATOV G. *J Catal* 266: 39-49. 2009.
- PARADA A., RAJMANKINA T., CHIRINOS J., MORILLO A. *Eur Polym J* 38: 2093-2099. 2002.
- CHIRINOS J., FERNÁNDEZ J., PÉREZ D., RAJMANKINA T., PARADA A. *J Mol Catal A: Chem* 231: 123-127. 2005.
- MORILLO A, PARADA A, IBARRA D., PASSAGLIA E., ARÉVALO J., RAJMANKINA T. *Designed Monomers and Polymers*, 10: 507-516. 2007.
- WANG W., BO S., LI S., QIN W. *Int J Biol Macromo* 13(5): 281-285. 1991.
- HUANG J., FRYER C., PARK D., STIRLING D., WEBB J. *J Catal* 159: 340-352.1996.
- MIURA H., SUZUKI T., USHIKUBO Y., SUGIYAMA K., GONZALEZ R. *J Catal* 85: 331-338. 1984.