

## Polimerización de etileno con catalizadores soportados sobre arcilla y mezclas de arcilla-MgCl<sub>2</sub>

Alvaro Parada\*, Luis Bracho, Juan Chirinos, Alfredo Meyer y Tamara Rajmankina  
Laboratorio de Polímeros, Departamento de Química, Facultad de Ciencias  
La Universidad del Zulia, Maracaibo, Venezuela

Recibido: 02-09-97 Aceptado: 25-03-98

### Resumen

En este trabajo una arcilla tipo Bentonita sola y en combinación con MgCl<sub>2</sub> se impregnó con soluciones de TiCl<sub>4</sub> en hexano, a temperatura ambiente y bajo reflujo, con el objeto de procurar el intercambio catiónico y así obtener un catalizador de una sola fase con el titanio intercalado entre las láminas de la arcilla. Los análisis por Absorción Atómica y por difracción de rayos X hechos a la arcilla, antes y después de la impregnación, no mostraron cambios apreciables en la composición química ni en la estructura que evidenciaran haber ocurrido el proceso de intercalación. Sin embargo, se determinaron contenidos de titanio soportado, menores de 1%, que fueron activos en la polimerización de etileno. Las actividades dependieron del tipo de soporte siendo mayores para los catalizadores sobre soportes mixtos, en proporción a la relación Mg/arcilla, lo que sugiere una débil interacción entre la arcilla y el titanio.

**Palabras clave:** Arcillas; polimerización de etileno; soporte catalítico.

## Ethylene polymerization with catalysts supported on clay and blends of clay-MgCl<sub>2</sub>

### Abstract

In this work a bentonite clay alone and blended with MgCl<sub>2</sub> was impregnated with solutions of TiCl<sub>4</sub> in n-hexane, at room temperature and under reflux, in order to get the ion exchange to obtain a single phase catalyst with the Ti interlayered. The analysis by Atomic Absorption and X-ray diffraction, which was performed on the clay before and after the impregnation, did not show any significant changes neither in the chemical composition nor in the structure that could reveal the occurrence of the intercalation process. However, small quantities of supported titanium were found in the catalyst, which were active during the ethylene polymerization. The Ti content did not exceed 1%. The catalyst activity depended on the type of support, being higher for the blended ones, in proportion to the ratio Mg/clay, which suggested a weak clay-titanium interaction.

**Key words:** Catalytic support; clays; ethylene polymerization.

### Introducción

Las arcillas han sido utilizadas desde hace tiempo como catalizadores, principal-

mente como catalizadores ácidos en el craqueo del petróleo y continúan manteniendo su importancia ya que ellas constituyen la

\* Autor para la correspondencia. E-mail: aparada@solidos.ciens.luz.ve

matriz de muchos catalizadores industriales basados en zeolitas (1-4). Actualmente existe gran interés en las arcillas intercaladas (1-6) conocidas como pillared interlayered clays (PILC), que, debido a su facilidad de síntesis y adaptabilidad, ofrecen la posibilidad de una distribución homogénea de microporos de diferentes tamaños, dependiendo del tipo de catión intercalado y de la arcilla. El fenómeno básico usado en la preparación de las arcillas intercaladas reside en el intercambio de cationes interlaminares por especies catiónicas voluminosas que actúan como pilares para mantener abierta la estructura. La preparación de arcillas intercaladas se basa en el proceso de hinchamiento que es típico de las arcillas pertenecientes al grupo de las esmectitas (1). El hinchamiento es posible debido a que las capas paralelas en estas estructuras están unidas entre sí por fuerzas electrostáticas; ellas pueden expandirse por la penetración de especies polares entre las láminas. El hinchamiento es un proceso reversible, que comúnmente se produce por la hidratación de cationes interlaminares. En la literatura no se reporta su comportamiento en medios no polares ni su uso como soporte de catalizadores tipo Ziegler-Natta basados en  $TiCl_4$ .

Tomando en cuenta que en los catalizadores soportados el soporte interacciona químicamente con el metal activo para formar los nuevos centros catalíticos, la intercalación de cationes de titanio en la arcilla, mediante el intercambio catiónico, podría ofrecer la posibilidad de obtener un nuevo tipo de catalizador soportado. Otra razón para utilizar la arcilla como material de soporte es su alta capacidad dispersante para mantener separados los centros activos del catalizador. Por lo tanto, en este trabajo se usó la arcilla Bentonita (del grupo de las esmectitas) como soporte sola y mezclada con  $MgCl_2$  en la preparación de catalizadores Ziegler-Natta para la polimerización de etileno; se discuten las condiciones de reacción, la actividad y caracterización de los polietileno obtenidos.

## Materiales y Métodos

### Materiales

El tetracloruro de titanio y el trietilaluminio (TEA) fueron suministrados por Aldrich y se utilizaron como se recibieron. El etileno (99,7%) y nitrógeno (99,998%) de Boc Gases se purificaron haciéndolos pasar a través de columnas empacadas con material absorbente de impurezas. El hexano se purificó por destilación después del reflujo en amalgama de sodio/potasio. Todas las manipulaciones se hicieron en atmósfera inerte de nitrógeno.

### Preparación de los catalizadores

El  $MgCl_2$  (Aldrich) anhidro se secó a  $150^\circ C$  por 8 h. La Bentonita (Fisher) se secó a  $350^\circ C$  por 24 h. Para la serie de catalizadores (CA), cerca de 2 g de arcilla se trataron con soluciones de TEA 1M, en hexano, bajo agitación por 24 h, para eliminar posibles impurezas. Posteriormente se lavaron con porciones sucesivas de hexano, hasta la desaparición de humo blanco, indicativo de la presencia de hidróxido de aluminio. Luego las arcillas se impregnaron con soluciones de  $TiCl_4$  en hexano al 20% (v/v), en relaciones Ti/soporte de 10, 15, y 20%(p/p) bajo agitación a temperatura ambiente y a  $80^\circ C$ , durante 24 h. Seguidamente el sistema se dejó en reposo hasta enfriarse. El sobrenadante se separó y el precipitado se lavó varias veces con hexano, hasta hacerse transparente y finalmente se suspendió en hexano.

Para la serie de catalizadores bisoportados (CAM) se prepararon mezclas de  $MgCl_2$ /Bentonita en relaciones p/p de 1:1, 1:2, 1:5, 1:10. Luego se trataron igualmente con una solución de TEA, como en el caso anterior. Posteriormente, las muestras se impregnaron con soluciones de  $TiCl_4$  al 20%(v/v) en relaciones Ti/soporte del 10% en peso, bajo agitación y a temperatura de reflujo de  $80^\circ C$ , durante 24 h. El resto del tratamiento es similar a los catalizadores de la serie CA.

La composición química de la arcilla fue determinada por Absorción Atómica antes y después de la activación con  $TiCl_4$ . El análisis estructural de los catalizadores de la serie CA y CAM se hizo por difracción de rayos X. El contenido de titanio fue determinado colorimétricamente y por absorción atómica.

### Reacciones de polimerización

La polimerización de etileno en slurry se llevo a cabo en un reactor de vidrio de 250 mL con 100 mL de hexano a presión de 10 psi, a temperatura de 25°C y 60°C, bajo agitación por una hora, se agregó la cantidad de catalizador suspendido en hexano equivalente a 10mM de Ti, como cocatalizador se utilizó  $AlEt_3$  en una relación Al/Ti = 50.

### Caracterización del polímero

La viscosidad intrínseca del polímero se midió a 135°C en decalina estabilizada

con irganox 1076 y los pesos moleculares se calcularon por la ecuación (7):

$$1/\eta = 6,2 \times 10^{-4} \cdot M_v^{0,70}$$

De los calores de fusión, el porcentaje de cristalinidad del polímero se calculó por la siguiente relación:

$$\text{Cristalinidad(\%)} = \Delta H_f / \Delta H_f^* \times 100$$

donde  $\Delta H_f$  es el calor de fusión de la muestra determinada por DSC y  $\Delta H_f^*$  es el calor de fusión del cristal de la cadena de polietileno plegada, tomada como 66 cal/g (7).

El análisis térmico de las muestras de polietileno se hizo con un DSC Rheometric Scientific, usando una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

## Resultados y discusión

En la Tabla 1 se presentan las condiciones y resultados experimentales de los catalizadores soportados sobre arcillas (CA).

Tabla 1  
Resultados experimentales de catalizadores soportados sobre arcilla

Cat <sup>+</sup>	%Ti agregado	%Ti soportado	Temp.pol. (°C)	Actividad*	Mv×10 <sup>-6</sup>	T <sub>f</sub> (°C)	ΔH <sub>f</sub> (Cal/g)	% Cristalinidad
Ia	10	0,49	25	417	1,10	142,4	47,6	73,8
			60	519	1,05	141,5	44,2	68,5
IIa	15	0,25	25	321	1,23	141,8	45,5	70,6
			60	345	1,15	142,0	46,5	72,4
IIIa	20	0,39	25	253	0,98	142,2	46,1	71,5
			60	274	0,90	141,0	47,5	73,6
Ib	10	0,65	25	701	0,92	143,3	50,7	78,5
			60	995	0,87	142,4	49,5	76,6
IIb	15	0,46	25	902	0,89	143,7	48,5	75,1
			60	833	0,85	142,4	46,2	71,7
IIIb	20	0,58	25	320	0,79	143,0	44,0	68,2
			60	361	0,75	141,8	45,2	70,1

+ Cat.: calizadores (a) y (b) impregnados a 25°C y 80°C. \*Actividad = gPE/g Ti.atm.h. Temp. pol.: temperatura de polimerización.

Un dato de mucho interés en esta investigación era conocer el contenido de titanio soportado por la arcilla, bien fuera a través del intercambio catiónico o mediante la dispersión, dependiendo de la cantidad de titanio añadida inicialmente y de la temperatura de impregnación. En la arcilla pura activada con  $\text{TiCl}_4$  a  $25^\circ\text{C}$  y a  $80^\circ\text{C}$  con relaciones de titanio/arcilla de 10, 15 y 20% se encontró que los porcentajes de titanio en estos catalizadores fueron menores del 1%. Se observó que las relaciones iniciales de titanio no influyeron apreciablemente sobre los porcentajes finales de titanio soportado; no obstante, los porcentajes de titanio soportado fueron afectados por la temperatura de impregnación encontrándose contenidos de titanio ligeramente mayores, al aumentar la temperatura. De otra parte, los análisis por absorción atómica y por difracción de rayos X no detectaron que haya ocurrido intercambio de cationes, ya que no se determinaron cambios apreciables en la concentración de otros cationes (metales) diferentes al titanio, ni tampoco se observaron desplazamientos de los picos, ( $d_{001}$ ) característicos de las esmectitas, que indicaran la existencia del fenómeno de intercalación, respectivamente. En tal caso, sólo puede haber ocurrido la simple dispersión del  $\text{TiCl}_4$  sobre la superficie de la arcilla durante la impregnación. Este resultado confirma el hecho que en el medio no polar no ocurre el hinchamiento de la arcilla y, por consiguiente, el

proceso de intercalación; esta situación limita la posibilidad de obtener un catalizador de una única fase donde el sólido entero esté involucrado en el proceso catalítico, más que la sola superficie externa ya que el elemento activo, en este caso el  $\text{TiCl}_4$ , se desactiva en medio acuoso que es el comúnmente utilizado para la intercalación de estos cationes (8, 9).

Las actividades de estos catalizadores dependieron esencialmente de la temperatura de polimerización y de la cantidad de  $\text{TiCl}_4$  agregada inicialmente; pareciera que a menores relaciones de titanio/arcilla ocurre una mejor distribución de los centros activos que hace más efectiva su presencia al momento de la reacción de polimerización del etileno. Una de las desventajas que presentaron estos catalizadores fue la dificultad de extraer los restos del catalizador del polímero, que le dan una coloración ligeramente marrón, y complicaron la caracterización del mismo. Los polímeros presentaron pesos moleculares y propiedades térmicas moderadamente altas, con algunas variaciones que se pueden atribuir a la estructura del catalizador, concretamente a la distribución de los centros activos, que deben estar condicionados por las cantidades de titanio soportadas y a los efectos de la temperatura de polimerización.

En la Tabla 2 se presentan los resultados experimentales para los catalizadores

Tabla 2  
Resultados experimentales para los catalizadores sobre soportes mixtos<sup>a</sup>

Cat.	Mg/Arcilla	%Ti soportado	Actividad	$Mv \times 10^{-6}$	$T_f$ ( $^\circ\text{C}$ )	$\Delta H_f$ (Cal/g)	% Cristalinidad
I	1:10	0,16	1.490	0,83	142,8	47,6	73,2
II	1:5	0,20	1.734	1,71	143,7	49,2	76,2
III	1:2	0,41	2373	1,89	143,3	47,8	74,1
IV	1:1	0,35	5652	1,13	142,4	49,1	75,5
Ref.	1:0	0,18	12.825	1,66	144,3	46,0	70,8

<sup>a</sup>Temperatura de polimerización =  $25^\circ\text{C}$ .

sobre soportes mixtos. Se encontró que los porcentajes de titanio bisoportados fueron ligeramente inferiores a los hallados para la arcilla pura, aunque dependieron de la relación Mg/arcilla, al tiempo que las actividades fueron comparativamente superiores a las obtenidas con los catalizadores soportados sobre arcilla pura, pero inferiores a las obtenidas con el catalizador de referencia soportado sobre  $MgCl_2$ . Estos resultados sugieren que la interacción entre la arcilla y el titanio es más débil que la que ocurre entre el titanio y los átomos de Mg. Al respecto, es conveniente mencionar un reciente estudio (10), basado en análisis de población de Mulliken, donde se determinó un exceso de cargas positivas de +0,14e sobre los átomos de titanio en los centros activos del catalizador soportado sobre  $MgCl_2$ . Los electrones removidos del titanio parecen ser deslocalizados sobre los átomos de magnesio enlazados directamente al sitio catalítico. Por otra parte, este átomo de Mg tiene una carga positiva de 0,1e más baja que la de otros átomos colocados en la misma superficie. Estos datos son una medida del llamado "efecto esponja" ejercido por el soporte.

Finalmente, los pesos moleculares y las propiedades térmicas fueron un poco más altas y homogéneas, en comparación con los valores obtenidos para los catalizadores soportados sobre arcilla pura.

## Agradecimientos

Los autores agradecen al CONICIT y al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico (CONDES) de la Universidad del Zulia por el financiamiento de esta investigación.

## Referencias Bibliográficas

1. FIGUERAS F. *Catal Rev Sci Eng* 30(3): 457-499, 1988.
2. BUTRUILLE J. R., PINNAVAIA T. J. *Catalysis Letters* 12: 187-192, 1992.
3. RACK SOHN J., PARK YOUNG M. *Applied Catalysis A* 101: 129-142, 1993.
4. BODOARDO S., FIGUERAS F., GARRONE E. *J of Catalysis* 147: 223-230, 1994.
5. MEYER A., HUERTA L., DE LA CRUZ C. *Ciencia* 2: 97-102, 1994.
6. SCHWARZ J.A. *Chem Rev* 95: 477-510, 1995.
7. MUÑOS-ESCALONA A., GARCIA H., ALBORNOZ A. *J of Applied Polymers Science* Vol 34: 977-988, 1987.
8. STERTE J. *Clays and Clay Miner* 34: 658-667, 1986.
9. BERNIER A., ADMAIAI L., GRANGE P. *Applied Catalysis* 77: 629-636, 1991.
10. CIARDELLI F., ALTOMARE A., ARRIBAS G., CONTI G., COLLE R. *Polymers for Advanced Technologies* 6: 159-167, 1995.