

**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE COAHUILA**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**TESIS**

Influencia de las Condiciones de Soporte de Complejos Aluminohidruro de Zirconocenos Sobre la Actividad Catalítica, Grado de Desorción, Morfología y Propiedades del Polietileno de Alta Densidad

Presentada Por:

I.Q. VICTOR EDUARDO COMPARAN PADILLA

Para Obtener el Grado de:

MAESTRO EN CIENCIA Y TECNOLOGIA DE MATERIALES

Saltillo, Coahuila

Agosto de 2012

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE COAHUILA  
Facultad de Ciencias Químicas

Se hace constar que la tesis titulada

Influencia de las Condiciones de Soporte de Complejos  
Aluminohidruro de Zirconocenos sobre la Actividad  
Catalítica, Grado de Desorción, Morfología y  
Propiedades del Polietileno de Alta Densidad

presentada por

**I.Q. VÍCTOR EDUARDO COMPARÁN PADILLA**

como requisito parcial para obtener el grado de

**MAESTRO EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE MATERIALES**

ha sido dirigida por



Dra. Catalina M. Pérez Berumen  
*Asesor Interno*



Dra. Odilia Pérez Camacho  
*Asesor Externo*



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE COAHUILA  
Facultad de Ciencias Químicas

Se hace constar que la tesis titulada

Influencia de las Condiciones de Soporte de Complejos  
Aluminohidruro de Zirconocenos sobre la Actividad  
Catalítica, Grado de Desorción, Morfología y  
Propiedades del Polietileno de Alta Densidad

presentada por

**I.Q. VÍCTOR EDUARDO COMPARÁN PADILLA**

como requisito parcial para obtener el grado de

**MAESTRO EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE MATERIALES**

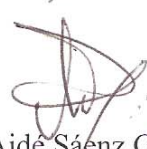
ha sido revisada por el Jurado Examinador, y cumple con  
los requisitos exigidos por la Comisión de Tesis y Monografías.

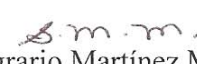
Atentamente

“EN EL BIEN FINCAMOS EL SABER”

  
Dra. Rosa Idalia Narro Céspedes  
*Presidenta*

  
Dra. María Maura Téllez Rosas  
*Secretaria*

  
Dra. Aidé Sáenz Galindo  
*Vocal*

  
Dra. Sagrario Martínez Montemayor  
*Vocal*

## DEDICATORIA

A mi esposa Mildred Flores Guerrero por tenerme paciencia, ser mi apoyo incondicional, aconsejarme y amarme.

A mis padres Rosa María Padilla Bustos y Eduardo Comparán Sánchez Álvarez por enseñarme a ser lo que soy, brindarme su cariño y confiar en mí.

A mi hermana Ana Karina Comparán Padilla por darme un buen ejemplo y demostrarme que con trabajo y esfuerzo se puede lograr todo lo que uno quiera.

A mis compañeros y amigos por brindarme su amistad y darme su consejo.

## AGRADECIMIENTOS

A mis maestros por haberme formado a través de los cursos del posgrado.

Al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) por las facilidades otorgadas para la realización de este trabajo.

A la Facultad de Ciencias Químicas de la U. A. de C. y su programa de posgrado en Ciencia y Tecnología de Materiales.

A la Dra. Odilia Pérez Camacho y Dra. Catalina María Pérez Berúmen por su asesoría y consejo a lo largo de esta tesis.

A la Lic. Maricela García Zamora por el apoyo en el laboratorio y en la caracterización de los materiales obtenidos en la presente tesis.

Al M. C. José Ramiro Infante Martínez por la idea y su asesoría en la implementación de la técnica calorimétrica para la medición de cinéticas de polimerización.

A la Lic. María Guadalupe Mendez Padilla por la caracterización de los polímeros mediante DSC.

A la M. C. Maria Teresa Rodríguez Hernandez por la caracterización de los polímeros mediante GPC.

A M. C. José Angel Sanchez Molina y Lic. Jesus Alejandro Espinosa Muñoz por la caracterización de los catalizadores mediante absorción atómica.

A M. C. Maria del Rosario Rangel Ramirez por su asesoría y ayuda en la caracterización de los catalizadores mediante DRIFT.

A M. C. Maria Luisa Lopez Quintanilla y Lic. Myriam Lozano Estrada por la caracterización de los polietilenos mediante SEM.

A Lic. Maria de Lourdes Guillen Cisneros y Lic. Julieta Sanchez Salazar por su ayuda y asesoramiento en técnicas FTIR.

Lic. Sandra Luz Ramos Ramirez por la medición de trazas de humedad en los disolventes.

---

**ÍNDICE GENERAL**

<b>RESUMEN</b>	1
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	2
<b>2. ANTECEDENTES</b>	4
2.1. Tipos de Polietilenos	5
2.1.1. Polietileno de Alta Densidad (HDPE)	5
2.1.2. Polietileno de Baja Densidad (LDPE)	6
2.1.3. Polietileno Lineal de Baja Densidad (LLDPE)	6
2.2. Historia e Importancia de los Diferentes Catalizadores para Polimerizar Etileno	8
2.2.1. Primera Generación de Catalizadores Ziegler-Natta	10
2.2.2. Segunda Generación de Catalizadores Ziegler-Natta	10
2.2.3. Tercera Generación de Catalizadores Ziegler-Natta	11
2.2.4. Cuarta Generación de Catalizadores Ziegler-Natta	12
2.2.5. Quinta Generación de Catalizadores Ziegler-Natta	13
2.2.6. Sexta Generación de Catalizadores Ziegler-Natta o Metalocenos	13
2.3. Catalizadores Metalocenos Soportados	16
2.3.1. Sílica Como Soporte de Catalizadores Metalocenos	22
2.3.2. Sílicas Mesoporosas Como Soporte de Catalizadores Metalocenos	24
2.4. Mecanismo de Activación de Metalocenos	28
2.5. Mecanismo de Polimerización Cossee-Arlman	30
2.5.1. Reacciones de Transferencia	31
2.5.2. Reacciones de Desactivación Bimolecular	33
2.6. Complejos Hidruros Aluminohidruros de Zirconoceno	34
2.7. Cinética de las Polimerizaciones por Coordinación	38
<b>3. HIPOTESIS</b>	43
<b>4. OBJETIVOS</b>	43
4.1. Objetivos Específicos	43



---

<b>5. PARTE EXPERIMENTAL</b>	45
5.1. Reactivos	45
5.2. Purificación de Disolventes	46
5.2.1. Éter Etilico	46
5.2.2. Tolueno	46
5.2.3. Isooctano	47
5.3. Síntesis y Heterogenización del Sistema	
(n-BuCp) <sub>2</sub> ZrHAlH <sub>4</sub> Sobre SiO <sub>2</sub> Modificada con MAO	47
5.3.1. Síntesis del Precatalizador (n-BuCp) <sub>2</sub> ZrHAlH <sub>4</sub>	47
5.3.2. Tratamiento Térmico de la Sílica PQ y Mesoporosa	48
5.3.3. Modificación de la Sílica PQ y Mesoporosa con MAO	48
5.3.4. Heterogenización del Precatalizador Sobre la Sílica PQ y Mesoporosa Tratada y Modificada con MAO (n-BuCp) <sub>2</sub> ZrHAlH <sub>4</sub> /(SiO <sub>2</sub> /MAO)	49
5.4. Polimerización de Etileno	50
5.4.1. Curado del Reactor Parr 5100 de 600 mL	51
5.4.2. Condiciones de Reacción	51
5.4.3. Reacciones de Polimerización	52
5.5. Reacciones de Polimerización Filtrando el Sistema Catalítico	52
5.6. Cinéticas de Polimerización	54
5.7. Caracterización del Catalizador	54
5.7.1. Absorción Atómica (AA)	54
5.7.2. Espectrometría de Plasma (ICP)	55
5.7.3. Espectroscopía de Transformada de Fourier de Reflectancia Difusa (DRIFT)	55
5.8. Caracterización del Polietileno	56
5.8.1. Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)	56
5.8.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	57
5.8.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	57
<b>6. DISCUSION DE RESULTADOS</b>	58
6.1. Soporte y Caracterización del Complejo (nBuCp) <sub>2</sub> ZrH <sub>3</sub> AlH <sub>2</sub>	58

---

6.1.1. Heterogenización en Sílica Esférica PQ	59
6.1.2. Heterogenización en Sílicas Mesoporosas	61
6.2. Determinación del Grado de Desorción de los Sistemas $(n\text{BuCp})_2\text{ZrH}_3\text{AlH}_2/\text{SiO}_2/\text{MAO}$	63
6.2.1. Reacciones de Polimerización en Fase Heterogénea/Homogénea (Sin Filtrar el Sistema Catalítico)	63
6.2.2. Morfología de los Polietilenos Obtenidos con Catalizadores Soportados	69
6.2.3. Reacciones de Polimerización en Fase Homogénea (Filtrando el Sistema Catalítico)	71
6.2.4. Estudio de la Cinética de Polimerización de Etileno Utilizando el Sistema $(n\text{BuCp})_2\text{ZrH}_3\text{AlH}_2/\text{SiO}_2/\text{MAO}$	76
6.2.5. Morfología de los Polietilenos en Solución	81
6.3. Reacciones de Polimerización de Etileno Variando el Tipo de Scavenger y Sin el Uso de Cocatalizador	85
6.3.1. Reacciones de Polimerización con TIBA y TEA como Scavenger	85
6.3.2. Morfología de Polietilenos Obtenidos con Catalizadores Soportados Sin el Uso de Cocatalizador y Variando el Tipo y la Cantidad de Scavenger	92
6.4. Reacciones de Polimerización con el Sistema $(n\text{BuCp})_2\text{ZrH}_3\text{AlH}_2$ Soportado en Sílicas Mesoporosas (SBA-15 y SBA-16) Modificadas con MAO	93
6.4.1. Propiedades Físicas de la Sílicas PQ y Mesoporosas (SBA-15 y SBA-16)	93
6.4.2. Reacciones de Polimerización en Fase Heterogénea/ Homogénea (Sin Filtrar el Sistema Catalítico) con el Sistema $(n\text{BuCp})_2\text{ZrH}_3\text{AlH}_2$ Soportado en Sílica SBA-15 y SBA-16	95
6.4.3. Reacciones de Polimerización en Fase Homogénea	

---

(Filtrando el Sistema Catalítico) con el Sistema (nBuCp) <sub>2</sub> ZrH <sub>3</sub> AlH <sub>2</sub> Soportado en Sílica SBA-15 y SBA-16	100
6.5. Reacciones de Polimerización de Etileno con el Sistema (nBuCp) <sub>2</sub> ZrH <sub>3</sub> AlH <sub>2</sub> Soportado en Sílicas Mesoporosas y PQ, Sin el Uso de MAO Adicional como Cocatalizador y Utilizando TIBA como Scavenger	106
6.5.1. Reacción de Polimerización en Fase Heterogénea/Homogénea (Sin Filtrar el Sistema Catalítico) Sin el Uso de MAO Adicional como Cocatalizador y Utilizando TIBA como Scavenger	106
6.5.2. Morfología de Polietilenos Obtenidos	112
6.5.3. Reacciones de Polimerización en Fase Homogénea (Filtrando el Sistema Catalítico) Sin el Uso de MAO Adicional como Cocatalizador y Utilizando TIBA como Scavenger	112
6.6. Efecto de la Concentración de MAO como Cocatalizador	114
6.6.1. Reacciones de Polimerización de Etileno con Bajas Concentraciones de MAO como Cocatalizador	115
6.6.2. Cinéticas de Polimerización de Reacciones con Baja Concentración de Cocatalizador (MAO)	120
6.6.3. Morfología de los Polietilenos Obtenidos	123
6.6.4. Reacciones de Polimerización de Etileno con Altas Concentraciones de MAO como Cocatalizador	125
6.6.5. Cinéticas de Polimerización de Reacciones con Alta Concentración de Cocatalizador (MAO)	130
6.6.6. Morfología de Polietilenos Obtenidos	132
<b>7. CONCLUSIONES</b>	133
<b>8. BIBLIOGRAFÍA</b>	135

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Polietileno de Alta Densidad (HDPE)	5
Figura 2. Polietileno de Baja Densidad (LDPE)	6
Figura 3. Polietileno Lineal de Baja Densidad (LLDPE)	7
Figura 4. Catalizador Phillips	9
Figura 5. Estructura del Diciclopentadienil Fierro “Ferroceno”	13
Figura 6. Catalizador Metaloceno Dicloruro de n-butildiciclopentadienil Zirconoceno [(n-BuCp) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> ]	14
Figura 7. Representación Esquemática de Desorción o Lixiviación del Catalizador al Ser Activado con el Cocatalizador	20
Figura 8. Catalizador Metaloceno Soportado	22
Figura 9. Reacción de Soporte de Catalizador Metaloceno	23
Figura 10. Grupos Sobre la Superficie de la Sílica	24
Figura 11. Imagen HRTEM de una Sílica Mesoporosa SBA-16	26
Figura 12. Representación Esquemática del Método de Síntesis de un Sílica Mesoporosa SBA-16	27
Figura 13. Activación del Metaloceno con MAO	29
Figura 14. Mecanismo Cosse-Arlman	31
Figura 15. Aluminohidruro de Zirconoceno, Dimérico, Conteniendo Enlaces de hidrógeno Deficientes en Electrones Zr-H-Al e Hidruros Terminales Zr-H	34
Figura 16. (a) y (b) Hidruros de Zirconoceno, (c) Aluminohidruro de Zirconoceno	34
Figura 17. Representación del Dímero Hidruro Aluminohidruro de Zirconoceno [(n-BuCp) <sub>2</sub> ZrHAlH <sub>4</sub> ]	36
Figura 18. Representación del Catalizador Hidruro Aluminohidruro de Zirconoceno [(n-BuCp) <sub>2</sub> ZrHAlH <sub>4</sub> ] Soportado en Sílica Previamente Modificada con MAO	37

Figura 19. Clasificación de Calorimetría de Reacción de Acuerdo al Modo de Operación de la Reacción	42
Figura 20. Reactor STR	42
Figura 21. Manifold Argón-Vacío	45
Figura 22. Lavado de Sílica Modificada con MAO	49
Figura 23. Reacción de Soporte del Precatalizador con la Sílica Modificada con MAO	50
Figura 24. Reactor Parr 600 mL y Baño de Calentamiento	51
Figura 25. Bureta de Adición con Filtro de 7 $\mu\text{m}$	53
Figura 26. Filtro Schlenk de Vidrio Sinterizado	53
Figura 27. Sistema de Medición de Temperatura	54
Figura 28. Espectro de DRIFT del Catalizador $(\text{nBuCp})_2\text{ZrH}_3\text{AlH}_2$ , Soportado en Sílica PQ Modificada con MAO, a una Relación $[\text{Al}]/[\text{Zr}]= 5$	59
Figura 29. Espectro de DRIFT del Catalizador $(\text{nBuCp})_2\text{ZrH}_3\text{AlH}_2$ , Soportado en Sílica PQ Modificada con MAO, a una Relación $[\text{Al}]/[\text{Zr}]= 10$	60
Figura 30. Espectro de DRIFT del Catalizador $(\text{nBuCp})_2\text{ZrH}_3\text{AlH}_2$ , Soportado en Sílica SBA-15 Modificada con MAO, a una Relación $[\text{Al}]/[\text{Zr}]= 10$ y 50	62
Figura 31. Gráfica de Relación Molar $[\text{Al}]/[\text{Zr}]$ Contra %Zr de Cada Catalizador Sintetizado	64
Figura 32. Gráfica de Relación $[\text{Al}]/[\text{Zr}]$ Contra Actividad Catalítica	65
Figura 33. Gráfica Relación $[\text{Al}]/[\text{Zr}]$ Contra Peso Molecular	67
Figura 34. Gráfica de Distribución de Pesos Moleculares	68
Figura 35. Termograma de Temperaturas de Fusión ( $T_m$ )	68
Figura 36. Termograma de Temperaturas de Cristalización ( $T_c$ )	69
Figura 37. Micrografía obtenida por SEM de un Polietileno Comercial (PADMEX 65050 Producido por PEMEX Petroquímica)	70

Figura 38. Micrografía Obtenida por SEM de un Polietileno Sintetizado con un Catalizador $[Al]/[Zr]= 10$ (exp. PE2)	71
Figura 39. Gráfica de Relación de Soporte $[Al]/[Zr]$ Contra Porcentaje de Actividad en Solución	73
Figura 40. Gráfica de Relación de Soporte $[Al]/[Zr]$ Contra Peso Molecular	74
Figura 41. Gráfica de Distribución de Pesos Moleculares	75
Figura 42. Termograma de Temperaturas de Fusión ( $T_m$ )	75
Figura 43. Termograma de Temperaturas de Cristalización ( $T_c$ )	76
Figura 44. Reactor STR	77
Figura 45. Cinética de Reacción de Polimerización Utilizando un Catalizador Soportado a una Relación $[Al]/[Zr]= 5$ , sin Filtrar y Filtrado el Sistema Catalítico, a Condiciones de Polimerización Similares $[Al]/[Zr]_{Adicional}= 3000$ , $P_{etileno}= 42$ psi, $T= 70$ °C y RPM= 500	78
Figura 46. Cinética de Reacción de Polimerización Utilizando un Catalizador Soportado a una Relación $[Al]/[Zr]= 80$ , sin Filtrar y Filtrado el Sistema Catalítico	80
Figura 47. Comparación de Velocidad de Polimerización Obtenida por Calorimetría Contra la Obtenida por Flujo de Etileno Utilizando un Catalizador Soportado en Relación $[Al]/[Zr]= 80$	81
Figura 48. Micrografía Obtenida por SEM de un Polietileno Sintetizado con un Catalizador $[Al]/[Zr]= 50$ , exp. PE4 (Tabla 5)	82
Figura 49. Micrografía Obtenida por SEM de un Polietileno Sintetizado con un Catalizador $[Al]/[Zr]= 50$ , Filtrado (exp. PE10)	83
Figura 50. Micrografía Obtenida por SEM de un Polietileno Sintetizado con un Catalizador $[Al]/[Zr]= 80$ , Sin Filtrar (exp. PE6)	84
Figura 51. Micrografía Obtenida por SEM de un Polietileno Sintetizado con un Catalizador $[Al]/[Zr]= 80$ , Filtrando el Sistema Catalítico (exp. PE12)	84
Figura 52. Gráfica de Relación de Scavenger $[Al]/[Zr]$ Contra Actividad	

---

Catalítica Utilizando TIBA como Cocatalizador	87
Figura 53. Gráfica de Relación de Scavenger [Al]/[Zr] Contra Actividad Catalítica Utilizando TEA como Cocatalizador	88
Figura 54. Relación [Al]/[Zr] Contra Pesos Moleculares de Polietilenos Obtenidos Utilizando TIBA como Scavenger	89
Figura 55. Relación [Al]/[Zr] Contra Pesos Moleculares de Polietilenos Obtenidos Utilizando TEA como Scavenger	90
Figura 56. Gráfica de Distribución de Pesos Moleculares de Reacciones de Polimerización con TIBA como Scavenger	91
Figura 57. Gráfica de Distribución de Pesos Moleculares de Reacciones de Polimerización con TEA como Scavenger	91
Figura 58. Micrografía Obtenida por SEM de un Polietileno Sintetizado con un Catalizador [Al]/[Zr]= 5 y Utilizando TIBA como Scavenger a una Relación [Al]/[Zr]= 130, exp. PE14	92
Figura 59. Área Superficial y Porcentajes de Aluminio Soportado en Sílica PQ y Sílicas Mesoporosas (SBA-15 y SBA-16)	95
Figura 60. Gráfica de Contenido de Zirconio (%Zr) del Precatalizador Soportado en Sílicas Mesoporosas Contra Actividad Catalítica	97
Figura 61. Gráfica Concentración de Zirconio (%Zr) Contra Peso Molecular	98
Figura 62. Gráfica de Distribución de Pesos Moleculares	99
Figura 63. Termograma de Temperaturas de Fusión (T <sub>m</sub> )	100
Figura 64. Termograma de Temperaturas de Cristalización (T <sub>c</sub> )	100
Figura 65. Gráfica de Tipo de Soporte Contra Porcentaje de Actividad en Solución	102
Figura 66. Gráfica de Tipo de Soporte y Relación [Al]/[Zr] Contra Peso Molecular	103
Figura 67. Gráfica de Distribución de Pesos Moleculares	104

Figura 68. Termograma de Temperaturas de Fusión (T <sub>m</sub> )	105
Figura 69. Termograma de Temperaturas de Cristalización (T <sub>c</sub> )	105
Figura 70. Gráfica de Relación y Tipo de Soporte Contra Actividad Catalítica	108
Figura 71. Gráfica de Concentración de Zirconio (%Zr) en el Soporte Contra Actividad Catalítica	109
Figura 72. Gráfica de Distribución de Pesos Moleculares	110
Figura 73. Termograma de Temperaturas de Fusión (T <sub>m</sub> )	111
Figura 74. Termograma de Temperaturas de Cristalización (T <sub>c</sub> )	111
Figura 75. Micrografía Obtenida por SEM de un Polietileno Sintetizado con un Catalizador [Al]/[Zr]= 5 y Utilizando TIBA como Scavenger y Sin Cocatalizador, exp. PE26	112
Figura 76. Gráfica de Porcentaje de Actividades en Solución	114
Figura 77. Gráfica de Relación de Cocatalizador [Al]/[Zr] Contra Actividad Catalítica	116
Figura 78. Gráfica de Relación de Cocatalizador ([Al]/[Zr]) Contra Peso Molecular	117
Figura 79. Gráfica de Distribución de Pesos Moleculares (DPM)	118
Figura 80. Termograma de Temperaturas de Fusión (T <sub>m</sub> )	119
Figura 81. Termograma de Temperaturas de Cristalización (T <sub>c</sub> )	119
Figura 82. Cinética de Reacción de Polimerización Variando la Concentración de Cocatalizador (MAO)	121
Figura 83. Cinética de Reacción de Reproducibilidad, exp. PE35 ([Al]/[Zr]= 13)	122
Figura 84. Cinética de Reacción de Reproducibilidad, exp. PE36 ([Al]/[Zr]= 26)	122
Figura 85. Micrografía Obtenida por SEM del Experimento PE34	123
Figura 86. Micrografía Obtenida por SEM del Experimento PE35	124
Figura 87. Micrografía Obtenida por SEM del Experimento PE36	125
Figura 88. Gráfica de Relación de Cocatalizador ([Al]/[Zr]) Contra Actividad Catalítica	126



---

Figura 89. Gráfica de Relación de Cocatalizador ( $[Al]/[Zr]$ ) Contra Peso Molecular a Altas y Bajas Concentraciones de Cocatalizador	128
Figura 90. Gráfica de Distribución de Pesos Moleculares (DPM)	129
Figura 91. Termograma de Temperaturas de Fusión ( $T_m$ )	129
Figura 92. Termograma de Temperaturas de Cristalización ( $T_c$ )	130
Figura 93. Cinética de Reacción de Polimerización Variando la Concentración de Cocatalizador (MAO)	131
Figura 94. Micrografía Obtenida por SEM del Experimento PE39, $[Al]/[Zr]= 500$	132

## ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1. Reacciones de Transferencia	33
Esquema 2. Reacciones de Desactivación Bimolecular	33

## ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 1. Velocidad de Polimerización	77
---	----

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Tipos de Polietilenos y su Obtención	8
Tabla 2. Generaciones de Catalizadores Ziegler-Natta	16
Tabla 3. Reacciones de Polimerización de Etileno Obtenidas con el Sistema nBu-Cp <sub>2</sub> ZrH <sub>3</sub> AlH <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /MAO Soportado a Diferentes Relaciones [Al]/[Zr]	64
Tabla 4. Caracterización del Polietileno Obtenido	66
Tabla 5. Reacciones de Polimerización de Etileno Obtenidas con el Sistema nBu-Cp <sub>2</sub> ZrH <sub>3</sub> AlH <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /MAO Soportado a Diferentes Relaciones [Al]/[Zr] Filtrando el Sistema Catalítico	72
Tabla 6. Caracterización del Polietileno Obtenido Filtrando el Sistema Catalítico nBu-Cp <sub>2</sub> ZrH <sub>3</sub> AlH <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /MAO	73
Tabla 7. Reacciones de Polimerización de Etileno Utilizando el Sistema nBu-Cp <sub>2</sub> ZrH <sub>3</sub> AlH <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> con una Relación de Soporte de [Al]/[Zr]= 5, Sin el Uso de Cocatalizador y Variando el Tipo y la Cantidad de Scavenger	86
Tabla 8. Caracterización del Polietileno Obtenido Utilizando Diferentes Tipos de Scavengers	88
Tabla 9. Características Físicas y Contenidos de Aluminio (MAO) de los Diferentes Tipos de Sílicas Utilizadas como Soporte	94
Tabla 10. Reacciones de Polimerización de Etileno Obtenidas con los Sistemas nBu-Cp <sub>2</sub> ZrH <sub>3</sub> AlH <sub>2</sub> /SBA-15/MAO y nBu-Cp <sub>2</sub> ZrH <sub>3</sub> AlH <sub>2</sub> /SBA-15/MAO Soportados a Diferentes Relaciones [Al]/[Zr]	96
Tabla 11. Caracterización del Polietileno Obtenido con Catalizadores Soportados en Sílicas Mesoporosas	98

---

Tabla 12. Reacciones de Polimerización de Etileno Obtenidas con el Sistema nBu-Cp <sub>2</sub> ZrH <sub>3</sub> AlH <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /MAO Soportado a Diferentes Relaciones [Al]/[Zr] en Silicas Mesoporosas Filtrando el Sistema Catalítico	101
Tabla 13. Caracterización del Polietileno Obtenido Filtrando el Sistema Catalítico nBu-Cp <sub>2</sub> ZrH <sub>3</sub> AlH <sub>2</sub> /SBA-15 o SBA-16/MAO	102
Tabla 14. Reacciones de Polimerización de Etileno Obtenidas con el Sistema nBu-Cp <sub>2</sub> ZrH <sub>3</sub> AlH <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /MAO Sin el Uso de MAO Adicional como Cocatalizador y Utilizando TIBA como Scavenger	107
Tabla 15. Caracterización del Polietileno Obtenido sin el Uso de MAO Adicional como Cocatalizador	109
Tabla 16. Filtrando el Sistema Catalítico Sin MAO	113
Tabla 17. Reacciones de Polimerización de Etileno Obtenidas con el Sistema nBu-Cp <sub>2</sub> ZrH <sub>3</sub> AlH <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /MAO Soportado en Sílica PQ y Variando la Concentración de Cocatalizador (MAO)	115
Tabla 18. Caracterización del Polietileno Obtenido a Bajas Relaciones [Al]/[Zr] de Cocatalizador	116
Tabla 19. Reacciones de Polimerización de Etileno Obtenidas con el Sistema nBu-Cp <sub>2</sub> ZrH <sub>3</sub> AlH <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /MAO Soportado en Sílica PQ y Variando la Concentración de Cocatalizador (MAO)	126
Tabla 20. Caracterización del Polietileno Obtenido a Altas Relaciones [Al]/[Zr] de Coactalizador	127

**LISTA DE ABREVIATURAS**

- A** Área de intercambio de calor
- AA** Absorción atómica
- Al** Aluminio
- [Al]** Concentración de aluminio en el reactor (mol/L)
- [Al]/[Zr]** Relación molar cocatalizador-catalizador (adimensional)
- Ar** Argón
- Cat.** Catalizador
- CGC** Catalizadores de geometría restringida
- CIQA** Centro de investigación en química aplicada
- Cp** Ciclopentadienilo
- D<sub>e</sub>** Donador externo
- D<sub>i</sub>** Donador interno
- DPM** Distribución de peso molecular
- DRIFT** Espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa por transformada de Fourier
- DSC** Calorimetría diferencial de barrido
- EB** Etilbenzoato
- GPC** Cromatografía de permeación en gel
- HDPE** Polietileno de alta densidad
- $\Delta H_p$**  Entalpía de polimerización del etileno
- ICP** Espectrometría de plasma
- IR** Índice de refracción
- LDPE** Polietileno de baja densidad
- LLDPE** Polietileno lineal de baja densidad
- MAO** Metilaluminoxano
- MMAO** Metilaluminoxano modificado
- M<sub>n</sub>** Peso molecular promedio en número
- MPT** Metil-p-toluato
- M<sub>w</sub>** Peso molecular promedio en peso
- M<sub>w</sub><sub>Etileno</sub>** Peso molecular del etileno

---

<b>Na</b>	Sodio
<b>(nBu-Cp)<sub>2</sub>ZrH<sub>3</sub>AlH<sub>2</sub></b>	Hidruro aluminohidruro de <i>bis</i> (n-butilciclopentadienil) zirconio
<b>PAV</b>	Poliacetato de vinilo
<b>PD</b>	Polidispersidad
<b>PE</b>	Polietileno
<b>PP</b>	Polipropileno
<b>PS</b>	Poliestireno
<b>PVC</b>	Policloruro de vinilo
<b>RMN</b>	Resonancia magnética nuclear
<b>r<sub>p</sub></b>	Velocidad de polimerización
<b>SBA</b>	Santa barbara
<b>SEM</b>	Microscopía electrónica de barrido
<b>SHAC</b>	Catalizadores de súper alta actividad
<b>Si</b>	Silicio
<b>SSC</b>	Catalizadores de sitio único
<b>STR</b>	Reactor de tanque agitado
<b>T<sub>c</sub></b>	Temperatura de cristalización
<b>T<sub>Cam</sub></b>	Temperatura de la camisa del reactor
<b>TEA</b>	Trietilaluminio
<b>TEOS</b>	Tetraetilortosilicato
<b>TIBA</b>	Triisobutilaluminio
<b>T<sub>m</sub></b>	Temperatura de fusión
<b>TMA</b>	Trimetilaluminio
<b>T<sub>Rxn</sub></b>	Temperatura en el medio de la reacción
<b>U</b>	Coeficiente de transferencia de calor
<b>V</b>	Volumen total de reacción
<b>VISC</b>	Viscosimétrico
<b>ZN</b>	Ziegler-Natta
<b>Zr</b>	Zirconio
<b>[Zr]</b>	Concentración de zirconio en el reactor (mol/L)
<b>%Zr</b>	Concentración de zirconio en el soporte

## RESUMEN

Se estudiaron las condiciones óptimas de soporte del catalizador hidruro aluminohidruro de *bis*(*n*-butilciclopentadienil) zirconio ( $(n\text{Bu-Cp})_2\text{ZrH}_3\text{AlH}_2$ ) y las condiciones de reacción apropiadas para la síntesis de polietileno en slurry para disminuir el grado de desorción (“leaching”), con el propósito de controlar la morfología y propiedades del polietileno de alta densidad (HDPE). Primero se sintetizó este catalizador a diferentes relaciones de soporte  $[\text{Al}]/[\text{Zr}]$  (5, 10, 30, 50, 60 y 80) y se probaron en reacciones de polimerización de etileno utilizando metilaluminoxano (MAO) como cocatalizador (además se compararon con reacciones filtrando el sistema catalítico). Con esto se logró disminuir 31.7% el “leaching” y se obtuvo una morfología similar a la de un polietileno comercial. Posteriormente, utilizando una sola relación de soporte de catalizador ( $[\text{Al}]/[\text{Zr}] = 5$ ) y sin el uso de cocatalizador (MAO) se polimerizó etileno, pero variando el tipo y cantidad de scavenger (triiisobutilaluminio TIBA y trietilaluminio TEA). Por otra parte, se sintetizaron catalizadores soportándolos en diferentes tipos de sílica (sílica PQ y sílicas mesoporosas), con los cuales se llevaron a cabo reacciones de polimerización de etileno filtrando y sin filtrar el sistema catalítico. Con estos mismos catalizadores se hicieron reacciones sin utilizar ningún cocatalizador, solo utilizando TIBA como scavenger y esto fue complementado haciendo reacciones en las cuales se filtró el sistema catalítico. Por último, se hicieron reacciones de polimerización de etileno utilizando un catalizador  $[\text{Al}]/[\text{Zr}] = 5$ , variando la cantidad de cocatalizador (MAO), donde se utilizó TIBA como scavenger. En este conjunto de reacciones se determinaron las velocidades de reacción mediante el método calorimétrico, con el fin de explicar de una manera más concreta el comportamiento cinético de estas reacciones.