

Evoluzione dei catalizzatori Ziegler-Natta industriali

di Fabrizio Piemontesi e Giampiero Morini

La scoperta nel 1953 di Karl Ziegler della polimerizzazione dell'etilene catalizzata da metalli di transizione fu ampliata l'anno dopo da Giulio Natta, che dimostrò che lo stesso catalizzatore può produrre polipropilene isotattico, un prodotto all'epoca sconosciuto ed inaspettato. Tali scoperte furono applicate nel 1955 da Hoechst e nel 1957 da Montecatini alla produzione rispettivamente di polietilene ad alta densità (Hdpe) e di polipropilene isotattico. L'articolo illustra lo sviluppo dei sistemi catalitici usati per la produzione industriale di polipropilene a partire dalla scoperta di Giulio Natta.

I catalizzatori Ziegler-Natta (ZN) ebbero origine a Mulheim nel 1953, quando Karl Ziegler scoprì che alcuni composti di metalli di transizione, come il $TiCl_4$, potevano essere attivati con alluminio alchili per la polimerizzazione dell'etilene in condizioni relativamente blande di pressione e temperatura. L'anno dopo, a Milano, Giulio Natta usò il catalizzatore di Ziegler nella polimerizzazione del propilene ottenendo, assieme ad un materiale amorfo, un polimero cristallino. Questo prodotto, all'epoca sconosciuto ed inaspettato, risultò avere una struttura stereoregolare e fu definito polipropilene isotattico dallo stesso Natta (Figura 1).

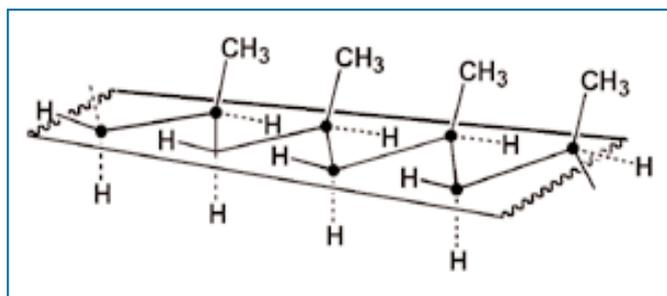
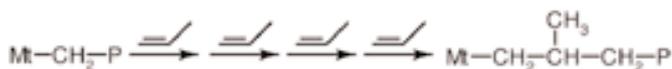


Figura 1 - Struttura del polipropilene isotattico

Queste due importantissime scoperte scientifiche, che fruttarono a Ziegler e a Natta il conferimento del Premio Nobel nel 1963, furono subito applicate industrialmente nel 1955 da Hoechst e nel 1957 da Montecatini per la produzione rispettivamente di polietilene lineare ad alta densità (Hdpe) e di polipropilene isotattico. Da allora lo sviluppo dei catalizzatori e, conseguentemente, delle tecnologie di polimerizzazione è stato continuo fino ai nostri giorni.

In parallelo, l'insieme delle proprietà delle poliolefine è stato ampliato attraverso l'introduzione di generazioni di prodotti innovativi aventi proprietà migliorate rispetto a quelli esistenti. Il successo delle poliolefine da catalisi Ziegler-Natta (con un vo-

lume di 65 milioni di tonnellate all'anno) è dovuto principalmente alla disponibilità di catalizzatori e processi di polimerizzazione sempre più efficienti, sofisticati e versatili [1-9]. In generale, un catalizzatore ZN può essere definito come un composto di un metallo di transizione contenente un legame metallo-carbo-



nio in grado di dare ripetute inserzioni di unità olefiniche generando una macromolecola:

Comunemente il sistema catalitico viene ottenuto dalla combinazione di due componenti:

- un composto di un metallo di transizione (solitamente un alogenuro di titanio);
- un composto organometallico di un metallo di non transizione (un alluminio alchile, AlR_3 , o alchil-alogenuro, AlR_2X).

Ulteriori componenti del sistema catalitico possono essere delle basi di Lewis (donor) per modificare la reattività del catalizzatore. A partire dal "semplice" sistema usato da Ziegler e da Natta nella polimerizzazione di etilene e propilene e costituito da una miscela di $TiCl_4$ ed AlR_3 , la continua ricerca di nuovi sistemi da applicare industrialmente ha portato allo sviluppo di diverse generazioni di catalizzatori aventi prestazioni e potenzialità inimmaginabili al momento della loro scoperta.

Avendo in mente la continua semplificazione dei processi di polimerizzazione e l'ottimizzazione e l'innovazione dei prodotti, l'industria delle poliolefine si è posta degli obiettivi molto ambiziosi in termini di catalizzatori:

- altissime rese di polimerizzazione per la diminuzione dei residui catalitici;
- stereoregolarità del polipropilene e delle altre poli-1-olefine (indice isotattico, espresso come frazione di polimero insolubile in xilene a temperatura ambiente, maggiore del 97%);
- possibilità di controllare i principali parametri relativi al polimero come il peso molecolare medio, la distribuzione dei pesi molecolari e l'incorporazione del comonomero quando richiesto;
- controllo della morfologia sia sulle particelle di catalizzatore sia sul polimero.

F. Piemontesi, G. Morini, Basell Poliolefine Italia - Centro Ricerche "G. Natta" - Ferrara. fabrizio.piemontesi@basell.com

Tutto questo è stato ottenuto sfruttando il continuo progresso scientifico e tecnologico come:

- la scoperta della forma attivata del $MgCl_2$;
- l'effetto stereoregolante dei donori (base di Lewis aggiunta in fase di preparazione dei catalizzatori supportati su $MgCl_2$);
- la possibilità di attivare il $MgCl_2$ per via chimica;
- la capacità di ottenere particelle di catalizzatore in forma sferica ed il completo controllo del fenomeno della replica tra catalizzatore e polimero [10] (cioè la possibilità di ottenere particelle di polimero aventi la stessa forma del catalizzatore replicata su una scala più larga).

Le diverse generazioni di catalizzatori ed alcune caratteristiche del polipropilene da essi ottenibile sono mostrate in Tabella.

avevano due sezioni di post trattamento del polimero: una di lavaggio, per togliere i residui del catalizzatore, ed una di estrazione con solvente, per rimuovere il polimero amorfo.

Poiché gli atomi di titanio coinvolti nella reazione di polimerizzazione sono quelli localizzati sulla superficie esterna del cristallo di $TiCl_3$, lo sviluppo dei catalizzatori puntò all'aumento dell'area superficiale del catalizzatore. Solvay produsse quindi un catalizzatore sferoidale ottenuto per riduzione del $TiCl_4$ con $AlEt_2Cl$, successivi lavaggi con solventi (eteri) in grado di rimuovere la maggior parte dell'alluminio dal solido e quindi un trattamento finale con $TiCl_4$ a 60-70 °C [11, 12]. Questa seconda generazione di catalizzatori ZN polimerizzava il propilene con maggiore attività, anche se non sufficiente per l'elimi-

Generazioni di catalizzatori Ziegler-Natta per la polimerizzazione del propilene^a

Generazione	Anno	Catalizzatore	Resa (Kg_{PP}/g_{Cat})	Indice isotattico ^b (%)	mmmm ^c (%)	M_w/M_n ^d
I	1954	$\delta-TiCl_3 \cdot 0,33AlCl_3 + AlEt_2Cl$	2-4	90-94	-	8-10
II	1970	$\delta-TiCl_3 + AlEt_2Cl$	10-15	94-97	94-95	-
	1968	$MgCl_2/TiCl_4 + AlR_3$	15	40	80-85	-
III	1971	$MgCl_2/TiCl_4$ /benzoato+ AlR_3 /benzoato	15-30	95-97	95-96	8-10
IV	1980	$MgCl_2/TiCl_4$ /ftalato+ AlR_3 /silano	40-70	95-99	93-99	6,5-8
V	1988	$MgCl_2/TiCl_4$ /dietero+ AlR_3	100-130	95-98	95-97	5-5,5
		$MgCl_2/TiCl_4$ /dietero+ AlR_3 /silano	100-70	98-99	97-99	4,5-5
"Next Generation"	1999	$MgCl_2/TiCl_4$ /succinato+ AlR_3 /silano	40-70	95-99	94-99	10-15

^a condizioni di polimerizzazione: propilene liquido, 70 °C, H_2 (come regolatore del peso molecolare); ^b percentuale di polimero cristallino rispetto al totale: corrisponde alla frazione insolubile in xilene a temperatura ambiente dopo completa dissoluzione del polimero a 130 °C; ^c isotatticità media del polimero cristallino (insolubile in xilene) ottenuta con ^{13}C NMR e corrisponde alla percentuale di sequenze di 5 unità di propilene aventi la stessa configurazione relativa; ^d distribuzione dei pesi molecolari ottenuta via Gpc (Gel permeation chromatography)

È evidente come l'evoluzione dei sistemi catalitici e quindi il passaggio da una generazione all'altra sia connessa con aumenti di attività di polimerizzazione e di qualità del polimero prodotto. Dalla Tabella è anche evidente come lo sviluppo dei catalizzatori supportati su $MgCl_2$ sia strettamente connessa con la scoperta di nuove classi di basi di Lewis. I catalizzatori ZN per polipropilene possono essere quindi divisi in due famiglie principali:

- sistemi a base di $TiCl_3$;
- sistemi a base di $TiCl_4$ supportato su una forma attivata del $MgCl_2$.

Sistemi a base di $TiCl_3$

Le prime due generazioni di catalizzatori industriali per la polimerizzazione del propilene derivano direttamente dal sistema scoperto da Ziegler e da Natta. Il $TiCl_3$ veniva preparato per riduzione del $TiCl_4$ con alluminio, alluminio alchili o alluminio alchil-alogenuri. Il prodotto ottenuto, un composto solido di formula $TiCl_3 \cdot 0,33AlCl_3$, veniva trasformato nella forma più attiva (a più alta area superficiale) mediante macinazione o trattamento termico. Il cocatalizzatore preferito per i catalizzatori a base di $TiCl_3$ è l'alluminio dietil cloruro (DEAC) perché mostra il miglior bilancio fra attività in polimerizzazione e percentuale di polimero isotattico. Infatti, mentre l'attività di polimerizzazione dei sistemi a base di $TiCl_3$ aumenta nell'ordine $AlEt_2I < AlEt_2Br < AlEt_2Cl < AlEt_3$, la scala di stereospecificità è esattamente opposta. A causa della bassa produttività e stereospecificità, i primi impianti di produzione di polipropilene

nazione del lavaggio dei residui catalitici, e più alta stereospecificità rispetto alla precedente: la sezione di estrazione con solventi poteva essere tolta con una semplificazione dell'impianto di produzione del polimero.

$MgCl_2$ come supporto per i catalizzatori Ziegler-Natta

L'idea di aumentare la produttività dei catalizzatori massimizzando la quantità di atomi di titanio sulla superficie portò alla ricerca di un supporto su cui disperdere i centri attivi. I primi tentativi sfruttavano i supporti convenzionali ad alta area superficiale (silice, allumina e simili) aventi gruppi funzionali su cui ancorare il metallo di transizione (in genere -OH). Questi ottennero solo qualche successo per la produzione di polietilene, ma basse attività di polimerizzazione nel caso del propilene. Finché, alla fine degli anni Sessanta, con il contributo di Adolfo Mayr e collaboratori, Montedison [13] introdusse i catalizzatori a base di $TiCl_4$ supportato su $MgCl_2$ "attivato" (ad alta area superficiale). Questi catalizzatori risultarono molto attivi sia a polietilene sia a polipropilene, ma, a causa della bassa stereospecificità nel caso della polimerizzazione del propilene (vedi Tabella), all'inizio furono usati solo per la produzione di polietilene. L'unicità del $MgCl_2$ come supporto preferito per il $TiCl_4$ fu in seguito compresa e spiegata in base alla similitudine dei valori di raggio ionico per gli ioni Mg^{2+} e Ti^{4+} (raggio ionico di Pauling: $Ti^{4+}=0,68 \text{ \AA}$ e $Mg^{2+}=0,65 \text{ \AA}$) e all'isomorfismo dei cristalli di $MgCl_2$ (forme α e β) e $TiCl_3$ (forme α e γ) [7]. La svolta decisiva per lo sviluppo dei sistemi su $MgCl_2$ avvenne all'inizio degli anni Settanta con la scoperta da parte di Umberto Giannini e collaboratori dell'effetto stereorego-

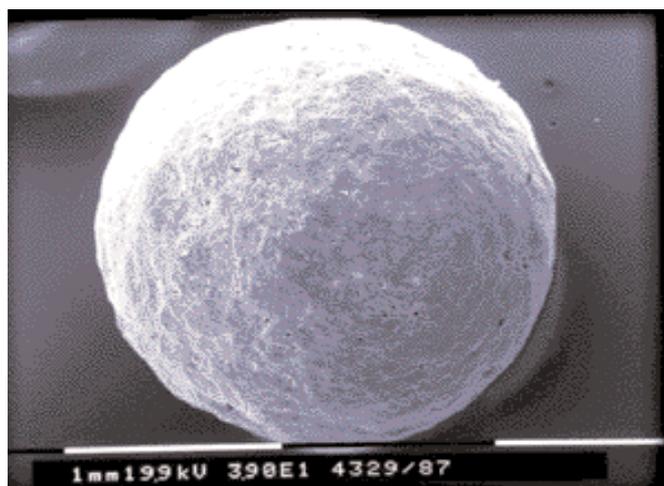
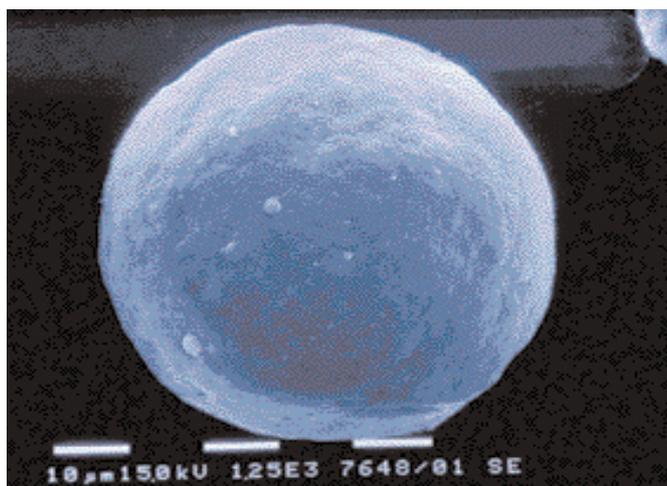


Figura 3 - Il fenomeno della replica: morfologia sferica di un catalizzatore Ziegler-Natta di 3^a generazione (sinistra) e del polipropilene ottenuto all'uscita del reattore (destra). Fotografie: Enzo Marchetti, Basell Ferrara

lante di alcune basi di Lewis [14]. Usando queste basi (definite donori), la stereospecificità del catalizzatore e, di conseguenza, l'indice di isotatticità del polipropilene prodotto, potevano essere riportati a valori simili a quelli ottenibili con $TiCl_3/AlEt_2Cl$.

Sistemi a base di $TiCl_4/MgCl_2$ /donor interno+ AlR_3 /donor esterno

Per massimizzare l'area superficiale del catalizzatore, e quindi la quantità di titanio legato, il $MgCl_2$ deve essere usato in una forma attivata (modificazione cristallina δ) caratterizzata da dimensioni dei cristalliti molto piccole e da un alto disordine strutturale [15]. L'attivazione può essere ottenuta in due modi: con la macinazione o attraverso una reazione chimica. Le procedure per la preparazione di questi sistemi possono quindi essere divise in tre classi [3]:

- via meccanica
- via chimica
- via mista meccanica e chimica.

La via meccanica consiste nel macinare per lungo tempo, in un mulino a sfere, $MgCl_2$, $TiCl_4$ e la base di Lewis (donor interno, perché legato all'interno del catalizzatore, strutture in Figura 2). La via mista meccanica e chimica prevede la co-macinazione di $MgCl_2$ e del donore, seguita da uno o più trattamenti di lavaggio del catalizzatore con $TiCl_4$ a temperature $>80^\circ C$.

Questi trattamenti hanno lo scopo di legare il $TiCl_4$ sulla superficie del $MgCl_2$ (eventualmente in competizione con il donore presente) e rimuovere tutti i sottoprodotti formati durante la reazione. La via chimica parte da un precursore che viene trasformato in $MgCl_2$ durante la preparazione del catalizzatore. Fra tutti i metodi conosciuti, qui citiamo solo i seguenti due:

- trattamento con $TiCl_4$ a temperature $>80^\circ C$ del complesso

fra $MgCl_2$ ed una base di Lewis (di solito un alcool) in presenza del donore interno e successivo lavaggio del solido con idrocarburi;

- reazione del $TiCl_4$ con un precursore del $MgCl_2$, come $Mg(OR)_2$ o $Mg(OR)Cl$ in presenza del donore e di un solvente aromatico o clorurato.

La composizione finale del catalizzatore dipende molto dalla via seguita; come intervallo di variabilità possiamo dare i seguenti valori: $MgCl_2=55-80\%$ p/p, $TiCl_4=4-20\%$ p/p, donore= $5-20\%$ p/p. Mentre i catalizzatori preparati attraverso uno stadio di macinazione sono delle polveri, la via chimica è in grado di fornire catalizzatori con il pieno controllo della morfologia (sferica o granulata), della dimensione media e della distribuzione dimensionale delle particelle. Questo la rende la via attualmente più utilizzata per la preparazione dei catalizzatori per la produzione industriale di poliolefine anche grazie alla capacità di ottenere, sfruttando il fenomeno della replica, particelle di polimero che hanno, su scala più grande, le stesse caratteristiche delle particelle di catalizzatore che le hanno generate (Figura 3).

In genere l'uso di un donore interno non è sufficiente e quindi si aggiunge una seconda base di Lewis durante la reazione di attivazione del catalizzatore (donore esterno). La necessità di un donore esterno deriva dall'alta reattività degli esteri aromatici (sia benzoati sia ftalati alchilici) verso il cocatalizzatore ed i legami Ti-H e Ti-C presenti durante il processo di polimerizzazione. L'alluminio alchile (in genere $AlEt_3$) è il cocatalizzatore preferito per tutti questi sistemi catalitici) può quindi estrarre quasi completamente il donore interno durante l'attivazione del catalizzatore portando alla formazione di un catalizzatore poco stereospecifico. La seconda base di Lewis (Figura 4) è in grado di sostituire il donore interno estratto in modo da mantenere alta la stereospecificità del sistema.

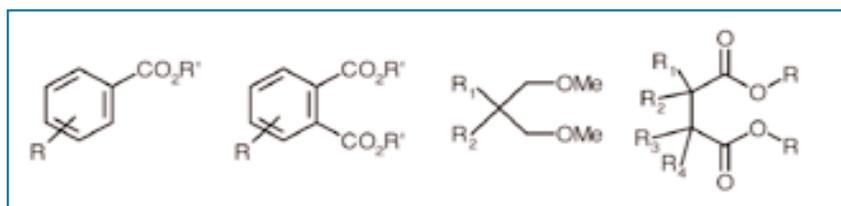


Figura 2 - Strutture dei donori interni impiegati nei catalizzatori di 3^a, 4^a, 5^a generazione e di "next generation"

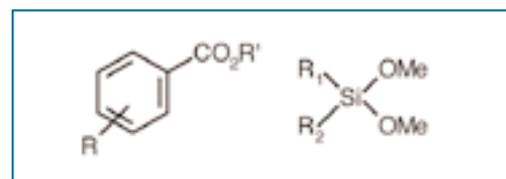
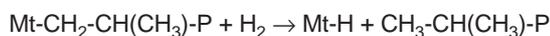


Figura 4 - Strutture dei donori esterni impiegati nell'attivazione dei catalizzatori di 3^a, 4^a, 5^a generazione e di "next generation"

È evidente dalla Tabella che le diverse generazioni di catalizzatori supportati su $MgCl_2$ e sviluppate nel corso degli anni sono caratterizzate da una differente coppia di donori interno ed esterno. Al variare della coppia di donori si sono ottenuti catalizzatori più performanti sia come attività in polimerizzazione sia come stereospecificità. Con la sostituzione della prima coppia di donori (esteri degli acidi benzoici) con la coppia ftalato/silano [16] (4^a generazione) la stereospecificità dei catalizzatori era diventata così alta che la sezione di estrazione del polimero amorfo con solvente poteva essere eliminata con un'ulteriore semplificazione degli impianti di produzione del polipropilene.

Il ruolo dei donori nei catalizzatori ZN è però molto più profondo e va oltre alla sola influenza su attività e stereocontrollo, ma è in grado di determinare altre proprietà del polimero come il peso molecolare e la sua distribuzione. Nella produzione delle poliolefine l'idrogeno è largamente usato come trasferitore di catena per il controllo del peso molecolare del polimero:



All'aumentare della concentrazione di idrogeno nel reattore si osserva una diminuzione del peso molecolare del polimero. La relazione fra peso molecolare del polimero e la concentrazione di idrogeno impiegata è una caratteristica del sistema catalitico ed è definita come "risposta all'idrogeno" del catalizzatore. Un catalizzatore ha una risposta all'idrogeno più alta (o migliore) di un altro quando, a parità di concentrazione di idrogeno, produce un polimero con un peso molecolare più basso. Ad esempio, i catalizzatori della 5^a generazione [17-27] (con dieteri come donori interni) hanno una risposta all'idrogeno migliore rispetto a quelli di 4^a generazione e quindi necessitano di una quantità di idrogeno inferiore per un certo peso molecolare del polimero. Inoltre, i catalizzatori a base di dieteri danno altissime attività in polimerizzazione fornendo polimeri con una stretta distribuzione dei pesi molecolari ($M_w/M_n=4,5-5$), la stereoregolarità del polipropilene rimane alta anche in assenza di donori esterni. Quest'ultimo fatto è spiegabile considerando la scarsa reattività degli eteri con i composti organometallici, che ha come conseguenza una difficile estrazione del donore da parte del cocatalizzatore.

Lo scoperta abbastanza recente dei sistemi catalitici a base di esteri degli acidi succinici sostituiti, ha portato allo sviluppo dei catalizzatori di "next generation" [28-30] che sono caratterizzati da un controllo della stereoregolarità del polipropilene da media ad alta, connessa con una distribuzione dei pesi molecolari del polimero decisamente larga ($M_w/M_n=10-15$). Quest'ultima caratteristica è molto interessante considerando che le proprietà finali del polipropilene (come la rigidità, la durezza e la stabilità al calore) sono determinate non solo dall'indice isotattico o dalla purezza sterica delle macromolecole ma anche dalla distribuzione dei pesi molecolari. In particolare una distribuzione larga genera, a parità di isotatticità, un prodotto più rigido. Questo sembra dovuto alla capacità nucleante delle macromolecole ad alto peso molecolare che rimangono infuse durante il processo di fusione e possono agire come nuclei di cristallizzazione durante il raffreddamento del materiale.

La possibilità di costruire catalizzatori con morfologia controllata ha aperto la strada a notevoli miglioramenti dei processi di polimerizzazione ed all'introduzione di composti polimerici innovativi. Tra i primi ricordiamo l'aumento di produttività degli impianti favorita dall'alta concentrazione di polimero processabile mentre tra i secondi vi è la possibilità di produrre *in situ* delle leghe

polimeriche come i copolimeri eterofasici a base polipropilene dove la quantità di fase gommosa incorporabile nella matrice cristallina (polipropilene o copolimero random del propilene) è modulabile in funzione della porosità del catalizzatore. L'ulteriore margine per il miglioramento dei sistemi ZN risiede nella natura multi-sito degli attuali catalizzatori industriali, cioè la presenza sul catalizzatore di siti con diversa reattività che rendono impossibile la preparazione di omo- e co-polimeri a stretta distribuzione di pesi molecolari e di copolimeri a stretta distribuzione intermolecolare dei comonomeri. Questi prodotti sono ottenibili con catalizzatori a centro singolo come i metalloceni che però sono frenati nell'introduzione negli impianti industriali per l'alto costo e la difficoltà di controllo morfologico. Lo sviluppo di nuovi sistemi ZN eterogenei a sito singolo combinerebbe i fattori vincenti delle due classi aprendo nuove opportunità.

Bibliografia

- [1] G. Cecchin *et al.*, Ziegler-Natta Catalysts, in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Online Edition, John Wiley & Sons Inc. Indirizzo Internet: <http://www.mrw.interscience.wiley.com/kirk>.
- [2] The Rebirth of Polypropylene: Supported Catalysts, E.P. Moore Jr. (Ed.), Hanser Publishers, 1998.
- [3] *ibid.*, 1996.
- [4] Ziegler Catalysts, Recent Scientific Innovation and Technological Improvements, G. Fink *et al.* (Eds.), Springer Verlag, 1995.
- [5] S. van der Ven, Polypropylene and Other Polyolefins, Elsevier, 1990.
- [6] P. Galli *et al.*, Advanced Polymer Properties: the New Frontiers of the Ideal Ziegler-Natta Catalysts, Proc. Iupac 32th Int. Symp. on Macromolecules, Kyoto (Japan), 1988, Blackwell Sci. Publ., Oxford.
- [7] P.C. Barbè *et al.*, *Adv. Polym. Sci.*, 1986, **81**, 1.
- [8] Y.V. Kissin, Isospecific Polymerization of Olefins, Springer Verlag, 1985.
- [9] J. Boor Jr., Ziegler Natta Catalysts and Polymerizations, Academic Press, New York, 1979.
- [10] G. Cecchin *et al.*, *Macromol. Chem. Phys.*, 2001, **10**, 201.
- [11] *US Pat.* 4,210,738.
- [12] *US Pat.* 3 769 233.
- [13] *US Pat.* 4,298,718.
- [14] *US Pat.* 4,336,360.
- [15] U. Giannini, *Makromol. Chem., Suppl.*, 1981, **5**, 216.
- [16] *EP* 45,975.
- [17] *EP* 728,769.
- [18] *EP* 728,770.
- [19] *EP* 728,724.
- [20] *EP* 361,494.
- [21] *EP* 362,705.
- [22] J.C. Chadwick *et al.*, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2001, **202**, 1995.
- [23] M. Toto *et al.*, *Macromolecules*, 2000, **33**, 1134.
- [24] J.C. Chadwick *et al.*, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 1997, **198**, 1181.
- [25] G. Morini *et al.*, *Macromolecules*, 1996, **29**, 5770.
- [26] M.C. Sacchi *et al.*, *Macromolecules*, 1996, **29**, 3341.
- [27] M.C. Sacchi *et al.*, 1995, *Macromol. Symp.*, **89**, 91.
- [28] *WO Pat.* 02/30,998.
- [29] *WO Pat.* 01/57,099.
- [30] *WO Pat.* 00/63,261.