



L'impianto Spherizone di Brindisi

Basell lancia la tecnologia Spherizone

di Enrico Beccarini, Massimo Covezzi e Gabriele Mei

La Basell ha il proprio centro ricerche principale per il polipropilene a Ferrara. In tale centro, dedicato a Giulio Natta, continua la tradizione dei ricercatori per la messa a punto di nuove tecnologie e catalizzatori per la produzione del polipropilene isotattico. Basell ha annunciato in questi mesi la messa in funzione del primo impianto Spherizone, tecnologia basata su un concetto innovativo di reattore denominato Multi-Zone Circulating Reactor (MZCR). Nell'articolo che segue sono dati i principi base del reattore MZCR, nonché alcuni risultati da esso ottenibili.

Bisogna prendere atto che il polipropilene isotattico non conosce tregua, essendo sempre in grado di rinnovarsi e diversificarsi, andando ad occupare segmenti di mercato sempre più ampi. Tra i principali artefici di tale dinamismo vi è indubbiamente Basell, la compagnia nata dalla fusione di varie realtà industriali (Shell, Basf, Hoechst e Montedison), che furono all'origine dello straordinario sviluppo delle poliolefine avuto negli ultimi cinquant'anni.

La dedizione che questa compagnia dimostra di avere nei confronti dello sviluppo e della ricerca delle poliolefine è perfettamente riassunta nella visione Basell: "Noi abbiamo la passione per le poliolefine".

Nel centro ricerche di Ferrara, dedicato alla memoria di Giulio Natta, che qui compì i suoi studi per la realizzazione dei primi catalizzatori stereo-specifici per la sintesi del polipropilene isotattico, oggi universalmente noti come catalizzatori Ziegler-Natta (ZN), si continuano a sviluppare sempre nuove tecnologie di polimerizzazione e nuovi catalizzatori ZN, all'avanguardia a livello mondiale.

È dell'ottobre 2002 l'annuncio, nel corso di un'affollatissima conferenza stampa tenutasi a Ferrara, del lancio della tecnologia di quinta generazione per la produzione di polipropilene isotattico, denominata Spherizone.

Il primo impianto dotato della tecnologia Spherizone è stato realizzato a Brindisi ed è operativo dall'agosto 2002. Nelle intenzioni di Basell, la tecnologia Spherizone costituirà nel medio periodo la tecnologia di riferimento per il polipropilene a livello mondiale, andando a rinnovare il successo della tecnologia di quarta generazione (la tecnologia Spheripol), oggi lo standard tecnologico adottato da oltre il 50% della produzione mondiale. Nel presente articolo andremo alla scoperta delle caratteristiche principali della nuova tecnologia, nonché dei materiali che da essa scaturiscono.

E. Beccarini, M. Covezzi, G. Mei, Basell Polyolefins - Ferrara. Enrico.Beccarini@basell.com

I principi della tecnologia Spherizone

Nel campo delle poliolefine sono utilizzati comunemente processi di polimerizzazione cosiddetti multi-stadio, in cui differenti reattori sono collegati in serie, a formare un "treno" di polimerizzazione. Ciò al fine di ottenere composizioni diverse in ciascuno stadio di reazione per la realizzazione di polimeri particolari (ad esempio: polipropilene a larga distribuzione pesi molecolari, copolimeri eterofasici ad elevata resistenza all'impatto). Nella sua accezione più semplice (due reattori in serie) il processo ora descritto può essere rappresentato come da Figura 1. Per ottenere differenti composizioni, i due reattori operano a diverse condizioni di pressione, temperatura, concentrazione di monomero (monomeri), concentrazione di solido, concentrazione del terminatore di catena (H_2), tempo di residenza medio ecc. I vari tipi di reattore comunemente utilizzati possono essere considerati, dal punto di vista del tempo di residenza, come reattori continui miscelati, o CSTR (dall'inglese: Continuous Stirred Tank Reactors); quindi le particelle solide rimangono in ciascuno stadio in accordo con la funzione RTD del singolo reattore CSTR:

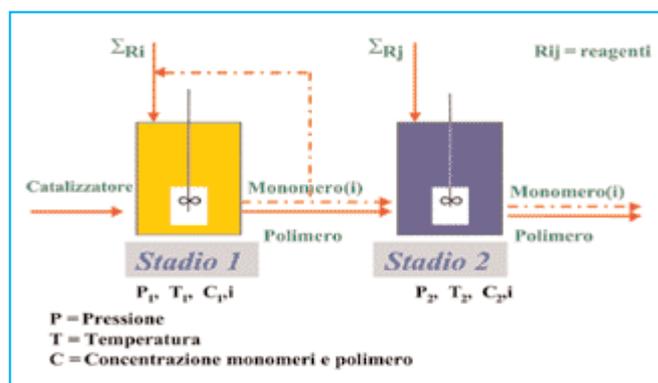


Figura 1 - Processo in due stadi (modello CSTR)

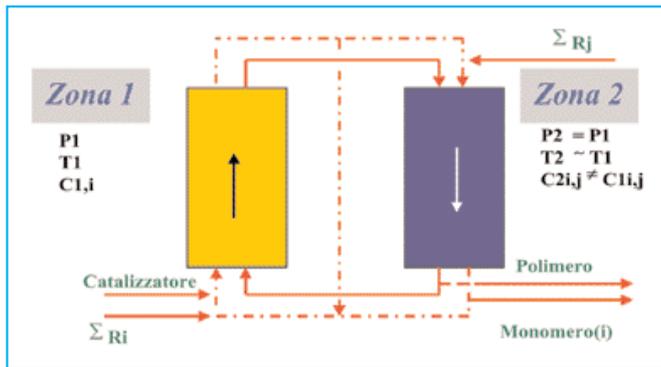


Figura 2 - Approccio MZCR

$$f(t) = \frac{1}{\tau_m} \exp\left(-\frac{t}{\tau_m}\right) \int_0^t f(t) dt = 1$$

Nel caso di due reattori in serie la funzione sarà:

$$f(t) = \frac{4t}{\tau_m^2} \exp\left(-\frac{2t}{\tau_m}\right)$$

essendo τ_m il tempo di residenza medio del solido. Ciò significa che all'uscita di ciascuno stadio possiamo trovare particelle che hanno trascorso tempi differenti all'interno del reattore; di conseguenza le particelle all'uscita del secondo reattore contengono valori difforni dell'elemento polimerico prodotto in ciascun ambiente di reazione. Il risultato è che la disomogeneità strutturale dovuta ai differenti centri attivi delle particelle catalitiche è esaltata.

Nella messa a punto della tecnologia *Spherizone* la Basell ha impiegato per la prima volta nel campo delle poliolefine un approccio tecnico differente. Il cuore della nuova tecnologia di polimerizzazione Basell è il reattore principale, denominato Multi-Zone Circulating Reactor (MZCR) [6]: in questo tipo di reattore le particelle circolano continuamente attraverso due o più ambienti di reazione. Lo schema semplificato di questo nuovo modello di reazione è rappresentato in Figura 2. Nel caso descritto, le due zone del reattore possono operare in condizioni di composizione del gas (concentrazione di comonomero e di idrogeno) differenti, in modo da produrre polimeri diversi. Il materiale solido è mantenuto in circolazione attraverso le due zone, con un tempo di residenza per ciascun

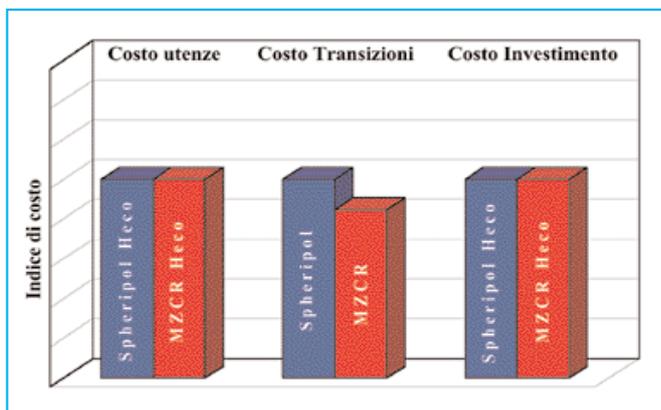


Figura 4 - Confronto tra i costi delle tecnologie *Spherizone* e *Spheripol*

passaggio inferiore di un ordine di grandezza rispetto al tempo di residenza medio all'interno del reattore stesso. Confrontando il modello di polimerizzazione in serie con il sistema a circolazione continua e utilizzando il modello di reazione denominato RGT (Reactor Granule Technology) [5], si evidenzia (vedi Figura 3) che nel secondo caso il meccanismo di crescita della particella polimerica minimizza le cause di disomogeneità tipiche dei processi multi-stadio.

Nel caso del modello a circolazione continua, detto τ_{tot} il tempo medio di residenza nel reattore e τ_p il tempo di ciascuna circolazione completa del solido all'interno dell'intero sistema, ne deriva che ogni particella attraverserà, statisticamente, $n = \tau_{tot}/\tau_p$ volte attraverso ciascun ambiente di reazione, eliminando dal punto di vista pratico la disomogeneità della particella. La nuova tecnologia *Spherizone* consente, grazie al reattore principale MZCR, di ottenere polimeri dalle migliorate prestazioni, se confrontati con le tecnologie tradizionali; ciò grazie ad

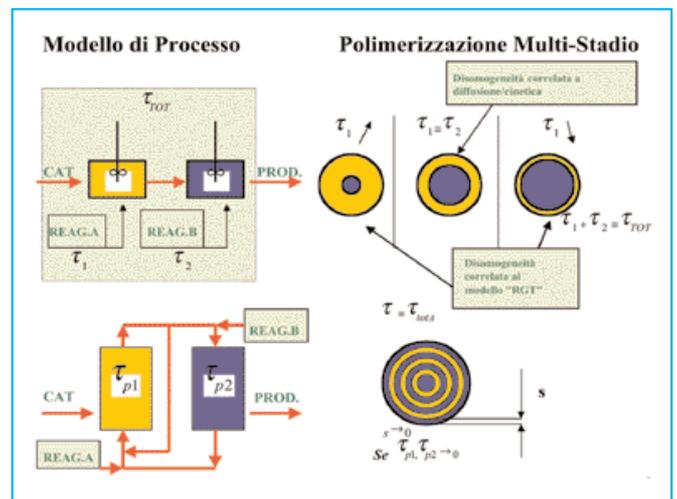


Figura 3 - Confronto tra sistema di circolazione continua e polimerizzazione multistadio

una maggiore omogeneità intrinseca e ad una più ampia variabilità dei componenti resi in tal modo compatibili. Inoltre, il suo profilo economico è sicuramente competitivo sia dal punto di vista dei costi di investimento, sia operativi, essendo l'obiettivo della tecnologia *Spherizone* la creazione di un nuovo standard produttivo. I costi indicativi della tecnologia *Spherizone*, confrontati con quella *Spheripol*, sono riportati in Figura 4.

Descrizione del reattore principale (MZCR)

Nella sua realizzazione pratica, il reattore MZCR consente la polimerizzazione in fase gas [3] in due zone costituite da due "gambe" cilindriche verticali connesse tra loro (rispettivamente: "riser" e "downcomer" o "downer") (Figura 5). All'interno del reattore il polimero è mantenuto costantemente in circolazione:

- verso l'alto nel riser, mediante un flusso di gas, in condizioni di fluidizzazione rapida [1];
- verso il basso nel downer, semplicemente per effetto della gravità.

Il polimero è trasferito dal fondo del downer al fondo del riser mediante una valvola ad "L". Il gas è mosso da un compressore centrifugo ed il polimero dalla cima del riser, grazie ad

un separatore centrifugo, finisce nella cima del downer. Il concetto RGT (Reactor Granule Technology) [5], in particolare il concetto di catalizzatore a morfologia controllata, gioca un ruolo determinante anche nella fluidodinamica del reattore.

Lo scorrimento del polimero (ottimale nel caso di morfologia sferica), la dimensione del polimero e sua densità apparente sono parametri molto importanti per il corretto funzionamento di questo reattore. Nel riser e nel downer la densità apparente del polimero consente di massimizzare l'hold-up di impianto (definito come peso del polimero/volume del reattore). Valori di densità apparente raggiungibili sono rispettivamente del 90% nel downer e 40% nel riser.

Nel downer, poiché il polimero si muove per gravità immerso in gas ad alta densità, la densità apparente, la forma e la dimensione del polimero stesso contribuiscono alla velocità di ricircolazione. Nel separatore centrifugo l'efficienza di separazione è funzione della distribuzione dimensionale delle particelle, che deve essere sotto stretto controllo. La circolazione ad anello è realizzata e definita dal bilancio di pressioni esistente tra le due zone di polimerizzazione.

In particolare il downer corrisponde ad un modello di flusso addensato [2], dove la velocità del gas e la velocità del solido hanno la stessa direzione (Figura 6). Il materiale solido si muove verso il basso per gravità, mentre il gas si muove in accordo all'equazione di Ergun:

$$(P_2 - P_1)/H = k_1 \mu_g v_r + k_2 \rho_g v_r^2$$

essendo $v_r = (v_g - v_s)$ la velocità relativa gas/solido. La condizione operativa del downer è con il gas che si muove verso il basso, senza fluidizzazione. Il polimero è scaricato dal downer dove la densità è la massima possibile, per minimizzare il consumo di energia necessario per il recupero dei gas che non hanno reagito e che fuoriescono con il polimero. Riguardo al raffreddamento del reattore occorre fare le seguenti considerazioni:

- Riser: il raffreddamento è realizzato parzialmente o totalmente nel riser, sia mediante il sotto-raffreddamento dei gas di trasporto, sia condensando parzialmente i gas stessi. Nel primo caso (calore sensibile) può essere facilmente dimostrato che la rimozione di calore a livello locale è di circa il 30% più efficiente, che nel caso convenzionale di

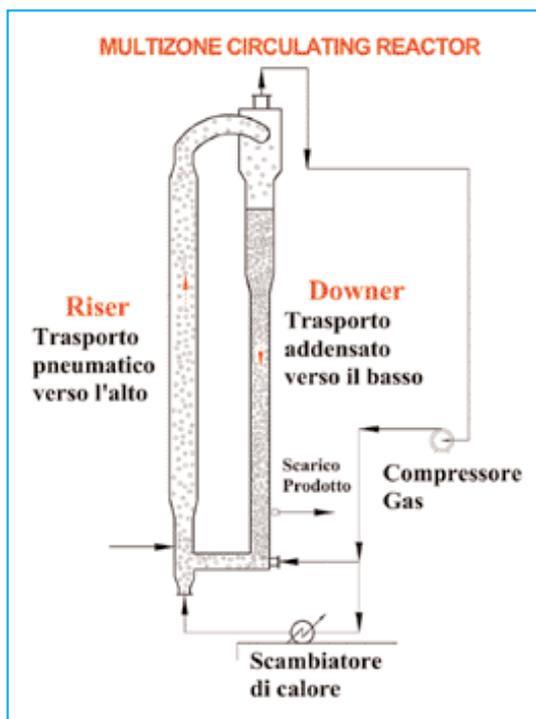


Figura 5 - Il reattore MZCR

gas fluidizzato operante sul medesimo polimero. Infatti un reattore a letto fluido opera con velocità del gas nell'intervallo v_{mf} (minima fluidizzazione) e v_t (trasporto), mentre il riser del reattore MZCR opera costantemente al di sopra delle condizioni di trasporto; quindi il rapporto tra la velocità relativa gas/solido nel riser (v_{riser}) e la velocità effettiva del letto fluido v_{FB} è sempre superiore a 1.

Applicando la correlazione di Ranz-Marshall per valutare lo scambio di calore gas/particella:

$$h \propto Nu = 2 + 0,6 Re^{0,5} Pr^{0,33}$$

si ottiene il rapporto tra i coefficienti di scambio calorico del riser dell'MZCR e del reattore a letto fluido standard:

$$h_{riser}/h_{FB} = [1 + A(v_{riser})^{0,5}]/(1 + A)$$

dove:

$$A = 0,3[(\rho v_{FB} dp)/\mu]^{0,5} (\mu Cp/k)^{0,33}$$

Per esempio, considerando propilene puro a 30 barg e 80 °C, con un rapporto $v_{riser}/v_{FB} = 1,8$ si ottiene $h_{riser}/h_{FB} = 1,34$. Nel secondo caso (parziale condensazione del fluido di trasporto)

la dispersione del liquido nel reattore non è legata a nessuno sistema meccanico, ma è ottenuta grazie alla elevata turbolenza del letto di trasporto.

- Downer: Questa sezione può operare in condizioni adiabatiche, controllando la temperatura grazie ad un'appropriata circolazione del solido, oppure il calore di reazione può essere rimosso alimentando monomero liquido oppure inerte in ogni posizione del downer. La distribuzione del liquido nel polimero impaccato ed in movimento è facilitata dall'elevata ricircolazione del materiale solido.

È importante notare che, in base alle considerazioni di cui sopra circa i rapporti di velocità adottati nel reattore MZCR, è possibile indicare un risparmio energetico dell'ordine del 40% dell'MZCR rispetto ad un reattore fase gas a letto fluido (FBR), operante nelle medesime condizioni e con la stessa dimensione polimerica.

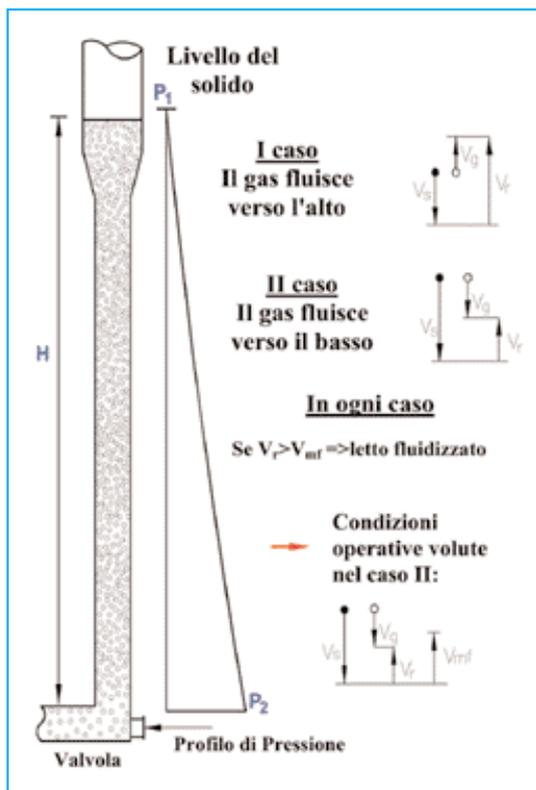


Figura 6 - Il downer del reattore MZCR

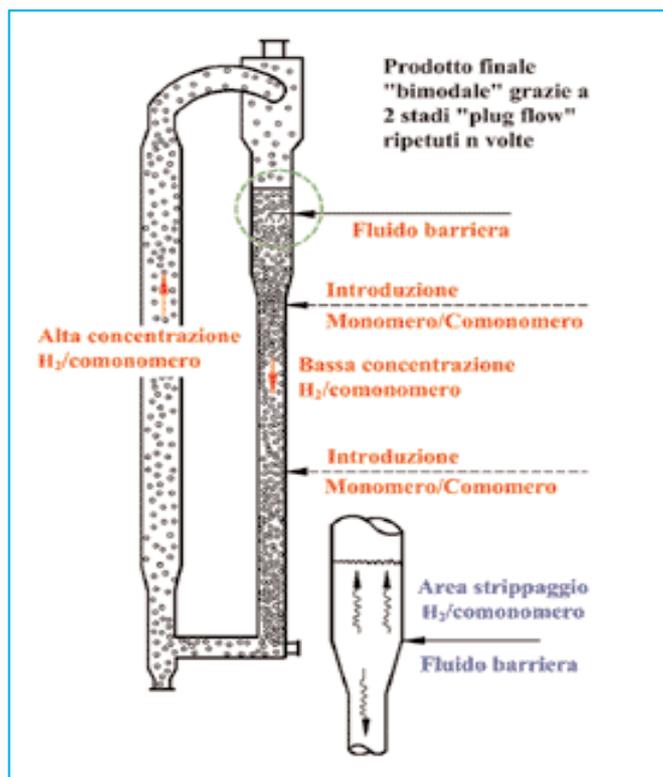


Figura 7 - Sistema per creare due zone distinte di polimerizzazione in un unico reattore

Il funzionamento "multimodale"

La novità principale del reattore MZCR è costituita dalla possibilità di operare in modo multimodale in un singolo reattore [4]. È noto che il polipropilene ottenuto polimerizzando più pesi molecolari in un'unica resina finale ha proprietà affatto diverse del polipropilene cosiddetto monomodale: risultano aumentati la rigidità, la consistenza allo stato fuso e la processabilità, caratteristiche fondamentali in settori primari di applicazione. Come già spiegato precedentemente, nel downer il polimero si muove verso il basso, sotto forma di letto solido ed il gas disperso nello spazio libero tra i granuli si muove nella medesima direzione del solido. Tale gas dovrebbe avere la medesima composizione del gas nel riser; supponiamo ricco in H₂. Nel reattore MZCR è possibile avere una composizione del gas presente nel downer assai povera in H₂, grazie all'introduzione, in cima al downer ed appena al di sotto del livello del poli-

Approccio Spherizone

- Miscela in reazione

Modello Strutturale

- Intima dispersione della miscela in reazione
- Distribuzione dei pesi molecolari bimodale
- Elevata cristallinità
 - proprietà tensili di barriera del film
- Elevato livello di stereoblocchi
 - migliorata processabilità

Figura 9 - Il processo Spherizone ed il film BOPP

mero solido, di un flusso di propilene allo stato liquido, che funziona da barriera. Tale propilene può essere fresco oppure condensato dal gas di riciclo. Il flusso di propilene, povero in H₂, è alimentato e facilmente distribuito nella massa solida grazie alla turbolenza del polimero.

Il rapporto tra la massa della barriera e quella del solido può essere assai basso (<0,1). Il calore di reazione ed il calore sensibile del solido vaporizzano il liquido della cosiddetta barriera, che è alimentato leggermente in eccesso rispetto alla quantità di gas disperso tra i granuli della massa polimerica, in modo da creare nella parte alta del downer un flusso netto di

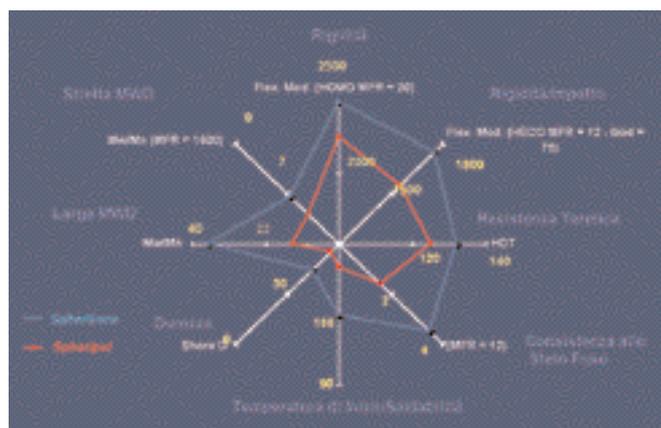


Figura 8 - Espansione delle proprietà del polipropilene mediante tecnologia Spherizone

gas verso l'alto (Figura 7). Questa tecnica permette di avere nel downer delle concentrazioni di H₂ di quattro ordini di grandezza inferiori a quelle del riser. Ciò consente una "modellazione" del polimero in base alle reali esigenze applicative, senza doversi preoccupare di problemi di omogeneità delle due fasi polimeriche (vedi anche Figura 3). Parlando sempre di polipropilene, tale tecnica è applicabile non solo agli omopolimeri, ma anche a miscele di omopolimero e copolimero random, nonché a miscele di copolimeri random di diversa composizione.

L'obiettivo fondamentale: l'espansione delle proprietà del polipropilene

La sempre maggiore competizione a livello mondiale nel campo delle resine polipropileniche, nonché delle tecnologie e dei catalizzatori atti a produrre tali resine, ha spinto la ricerca Basell al

Descrizione del prodotto

- Elevata rigidità della matrice + gomma

Proprietà del prodotto

- Modulo flessionale > 1800 Mpa
- Elevato peso molecolare
- Alta resistenza impatto a basse temperature
- Buona processabilità

Approccio Spherizone

- Alta cristallinità matrice + larga distribuzione pesi molecolari
- Impiego della nuova generazione di catalizzatori: Avant ZN
- Gomma ad elevato impatto (nel reattore Fase Gas)

Figura 10 - Il processo Spherizone e le nuove applicazioni industriali del polipropilene

miglioramento continuo della propria gamma di prodotti. Ora con la tecnologia *Spherizone* è possibile compiere un grande salto qualitativo, impossibile con il solo miglioramento continuo dell'esistente. Tale situazione è chiaramente illustrata nel grafico di Figura 8, dove sono riportate alcune delle proprietà fondamentali delle resine polipropilene ottenute utilizzando la tecnologia *Spherizone*, confrontate con quelle ottenibili mediante l'impiego della tecnologia *Spheripol* di ultima generazione. Si può notare come alcune tra le proprietà più importanti del polipropilene da un punto di vista applicativo (modulo elastico a flessione, bilancio rigidità/impatto, consistenza allo stato fuso, saldabilità, resistenza termica) beneficiano largamente dell'impiego della tecnologia *Spherizone*. È quindi possibile prevedere in un futuro assai prossimo l'impiego di resine polipropilene in applicazioni finora ad esse precluse; è altresì vero che la tecnologia *Spherizone*, essendo economicamente competitiva con le tecnologie pre-esistenti (vedi Figura 4), potrà rivolgersi anche ai mercati tradizionali del polipropilene, i quali potranno beneficiare di uno standard qualitativo elevatissimo, intrinsecamente ottenuto grazie al design rivoluzionario dell'impianto: elevata omogeneità di composizione, assenza di geli ed elevata purezza sono le caratteristiche di base di ogni resina ottenuta con la tecnologia *Spherizone*. A titolo esemplificativo citiamo due applicazioni, la prima assolutamente consolidata (il film biorientato di polipropilene), la seconda costituita da un mercato di nicchia (i tubi di scarico di grande diametro), dove la ricerca e sviluppo di Basell ha individuato grandi potenzialità di miglioramento delle prestazioni delle resine oggi esistenti sul mercato (Figure 9 e 10).

Conclusioni

Possiamo affermare che il lavoro iniziato nel lontano 1954 da Giulio Natta, con la sintesi del primo polipropilene isotattico, ha dato frutti allora impensabili, che hanno portato la resina da Lui inventata ad essere il materiale sintetico di più largo impiego in gran parte del mondo. Una nuova fase di sviluppo si annuncia ora con l'avvento della tecnologia di quinta generazione, denominata *Spherizone*, di cui è già stato realizzato il primo impianto industriale. Tale tecnologia è scaturita dall'ingegno dei ricercatori che operano nel centro ricerche di Ferrara di Basell, dove Giulio Natta lavorò e che è dedicato alla Sua memoria.

Bibliografia

- [1] D. Geldart, *Gas Fluidization Technology*, Wiley, New York, 1986.
- [2] D. Kunii, O. Levenspiel, *Fluidization Engineering*, 2nd Ed., Butterworth-Heinemann, 1991.
- [3] *EP-B-0,782,587 (USP 5,698,642)*.
- [4] *WO Pat. N. 00/02929*.
- [5] G. Cecchin, *Reactor Granule Technology: the Science of Structural Versatility*, paper presented at "Polypropylene, Past, Present and Future: The Challenge Continues", Ferrara, 19-20 ottobre 1998.
- [6] P. Galli *et al.*, *Multizone Circulating Reactor: the novel frontier of the Polyolefins Technology*, paper presented at 9th Jnt. Business Forum on Specialty Polyolefins (SPO 99), Houston, Oct. 12-13, 1999.