



di Massimo Covezzi
Basell Poliolefine - Ferrara. massimo.covezzi@basell.com

SVILUPPI DI RICERCA E NUOVE TECNOLOGIE nel settore dei materiali polimerici

Ci vollero solo tre anni per industrializzare a Ferrara la scoperta di base del prof. Natta.

Nel 1957, infatti, il primo impianto al mondo di polipropilene fu avviato nell'area del petrolchimico ferrarese preceduto da un periodo di ricerca e sviluppo, circa 36 mesi, che nel campo delle poliolefine, fa ancora oggi da benchmark storico per molti progetti di innovazione. Di quell'impianto, che produceva omopolimeri e copolimeri a basso contenuto di gomma, è rimasto oggi un solo reattore, restaurato, come monumento a testimoniare quella brillante iniziativa.

La produzione annua mondiale di polipropilene è stimata oggi essere di oltre 33 milioni di t/a, e continua a crescere ad un tasso medio di almeno il 5% annuo, ben al di sopra degli attuali Pil dei Paesi industrializzati. La ricerca industriale, a valle di quelle scoperte di base, è stata determinante per questo enorme sviluppo, ed il Centro Ricerche Basell di Ferrara, dedicato al Prof. Natta, è stato e continua ad esserne il riferimento ed il promotore principale. I processi, e quindi i prodotti, degli anni Sessanta e Settanta hanno avuto una lenta evoluzione che aveva origine *in primis* dall'evoluzione dei sistemi catalitici che di generazione in generazione migliorarono resa e indice isotattico del materiale. In particolare il secondo è stato alla base dell'evoluzione primaria, se così la possiamo chiamare, del polipropilene in quanto sia il modulo, sia l'impatto del polipropilene e dei suoi copolimeri con l'etilene dipendono dalle prestazioni del catalizzatore in questo senso.

Non solo: l'impianto non poteva essere semplificato e quindi i suoi costi non potevano essere ridotti poiché il sottoprodotto generato, l'atattico, era troppo elevato. Il salto avvenne alla fine degli anni Settanta con i catalizzatori di 4° generazione che consentirono di pensare ad un processo di nuova concezione.

Il processo Spheripol

Prestazioni di resa e indice isotattico consentirono di eliminare il solvente utilizzato per l'estrazione dell'atattico e quindi tutti i costi relativi. La morfologia del catalizzatore sferico e quindi del polimero

divenne un parametro determinante per il design vantaggioso delle singole operazioni unitarie del processo. Il processo che nacque sulla base di queste prestazioni è il processo *Spheripol*. Dal 1982 il successo commerciale di questa tecnologia non ha confronti: oltre 90 impianti sono stati costruiti che producono il 49% del volume mondiale di polipropilene. Le ragioni di questo successo inizialmente furono basate sull'abbattimento dei costi.

Tutte le sezioni di recupero e separazione dei sottoprodotti sono state eliminate assieme al solvente, sostituito dal monomero stesso e con esse i relativi costi di investimento ed esercizio. Il progredire clamoroso dell'espansione del polipropilene fu in realtà dovuto al fatto che finalmente furono a disposizione gli strumenti, catalizzatori e processo, per sfruttare la versatilità di questo materiale descritta dalla sua struttura e dalle sue proprietà che sono state indirizzate ad un numero crescente di applicazioni ed in sostituzione di altri materiali.

Il processo Catalloy

Mentre ancora lo sviluppo del processo *Spheripol* era in fase ascendente, all'inizio degli anni Novanta, si è iniziato lo sviluppo del processo *Catalloy*: un sistema di tre reattori in cascata che consente l'inserimento anche di matrici polimeriche diverse al fine di ottenere delle leghe polimeriche "in situ". Tre reattori fase gas completamente separati generano in serie sulla stessa particella diverse

Relazione presentata in occasione del Convegno "Omaggio a Giulio Natta", Politecnico di Milano, 6 ottobre 2003.

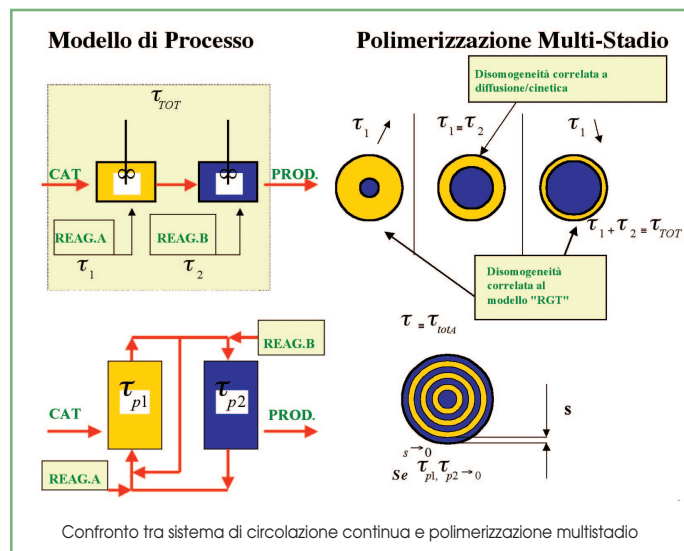
composizioni polimeriche per target di proprietà estremamente sofisticati. In particolare, l'Automotive, segmento di mercato ad elevatissimo contenuto tecnologico, ha beneficiato dei potenziali di questa tecnologia, portando progressivamente l'utilizzo del polipropilene ben oltre i 40 kg per auto prodotta.

Il processo Spherizone

Nella seconda metà degli anni Novanta la ricerca di base sui catalizzatori, mai interrotta nonostante i successi e la leadership ottenuta tramite quelli di 4° generazione, ha espanso il campo di strutture ottenibili individuando due ulteriori classi di sistemi catalitici, dieteri e succinati, che sono in sviluppo ed industrializzazione proprio in questi anni. La ricerca sui catalizzatori continua ad essere, infatti, dopo quasi 50 anni, motore di sviluppo di questo materiale. In parallelo allo sviluppo dei nuovi catalizzatori, o meglio traendone vantaggio, nella seconda metà degli anni Novanta la ricerca di processo si è data un target estremamente ambizioso ma necessario: superare il processo *Spheripol*. Venne preso in considerazione un modello di reattore non utilizzato nel campo delle poliolefine: a letto ricircolante in fase gas. Questo sposava esigenze di base, semplicità meccanica e basso consumo energetico, al fatto di riuscire a costruire il materiale con un principio nuovo: anziché in due reattori in serie, facendo ricircolare il polimero in due zone dello stesso apparecchio a diversa composizione di reazione. Lo schema supera concettualmente la generazione di alcuni tipi di materiali in due

reattori in serie riducendo i domini di materiale generato per passaggio e favorendo quindi l'omogeneità del prodotto. Le 2 zone connesse tra loro sono il riser e il downcomer (o downer). Ogni zona ha un diverso regime di fluidodinamica. Attraverso un fluido barriera si possono avere diverse composizioni di gas, che generano materiali differenti. La frequenza crescente di oscillazione delle particelle attraverso i 2 ambienti facilita la produzione di polimeri più uniformi e omogenei con migliori proprietà. Il nuovo processo è stato chiamato *Spherizone*.

Oggi il processo *Spherizone* è già nel suo assetto più completo che prevede anche reattori fase gas a valle del reattore principale; una realtà industriale a Brindisi dove il primo *Spheripol* al mondo, costruito nell'ormai lontano 1982, è stato retrofittato con questa tecnologia con una capacità di 160 kt/a. La driving force per questo percorso innovativo è stata ancora l'espansione di proprietà. Combinando la tecnologia *Spherizone*, infatti, con i nuovi sistemi catalitici si possono notevolmente migliorare le proprietà di rigidità, il rapporto impatto/rigidità, il creep e la melt strength del materiale, per citare le principali. La nuova tecnologia *Spherizone* ha il potenziale per consentire un ulteriore sviluppo del mercato delle resine di polipropilene all'interno di diversi segmenti di mercato inclusi un ringiovanimento di applicazioni più tradizionali come BOPP e fibre. Con questa tecnologia si può conseguire un notevole range di espansione del polipropilene: nuove gamme di prodotti, così come lo sfruttamento di resine già sviluppate con le precedenti tecnologie disponibili: una varietà e combinazione di proprietà in continua crescita non immaginabili anche solo vent'anni fa. L'evoluzione tecnologica infatti è stata ed è motrice di sviluppo del polipropilene in maniera più che evidente, come mostra l'incremento dell'impiego di questo materiale ad esempio in Europa nelle ultime due decadi a valle di breakthrough di ricerca come il processo *Spheripol* e successivamente il processo *Catalloy*: ha più che raddoppiato la sua presenza percentuale nei segmenti principali di mercato. Il polipropilene nei segmenti principali è anche il materiale più usato in confronto al frazionamento delle altre plastiche. Questo testimonia la sua versatilità cioè la capacità di soddisfare le esigenze di base per un materiale: economicità, prestazioni, facilità di lavorazione. Vorrei concludere mostrando il lungo percorso di milestones che il Centro Ricerche di Ferrara, dedicato a Giulio Natta, ha tracciato nel campo delle poliolefine con grande continuità a partire dagli anni della scoperta di base: credo l'omaggio migliore da parte dei ricercatori di Ferrara alla sua memoria.



Research Developments and New Technologies in Polymeric Materials Field

ABSTRACT

Only three years were necessary to industrialize at Ferrara Natta's discovery. In fact, in 1957, the first world plant of polypropylene was started up in the petrochemical area, after a R&S period of about 36 months, that, in polyolefines field, is still an historical benchmark for a lot of innovation projects. Of that plant, producing homo- and mono-polymers at a low content in rubber, there is today an old restored reactor, to remember that brilliant discovery.