

# Omaggio a Giulio Natta: chimica e industria

## "Sviluppi di ricerca e nuove tecnologie nel settore dei materiali polimerici"

Politecnico di Milano - 6 ottobre 2003  
M. Covezzi

Ci vollero solo 3 anni per industrializzare a Ferrara la scoperta di base del prof. G. 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 tonnellate/anno, 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 60 e 70 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, che 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 '70 con i catalizzatori di 4° generazione che consentirono di pensare ad un processo di nuova concezione.

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 sotto prodotti 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.

Mentre ancora lo sviluppo del processo *Spheripol* era in fase ascendente, all'inizio degli anni '90, 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 composizioni polimeriche per target di proprietà estremamente sofisticati.

Il vantaggio tecnologico ottenibile è evidenziato da questa slide che mostra l'allargamento delle proprietà dei polimeri ottenuti rispetto ai processi tradizionali. 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.

Nella seconda metà degli anni '90 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 '90 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/anno.

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.

La slide mette in evidenza l'attuale range di espansione del polipropilene che può essere realizzata con questa tecnologia: 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 20 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*. Vedete come abbia più che raddoppiato la sua presenza percentuale nei segmenti principali di mercato.

Le successive trasparenze dimostrano come il polipropilene nei segmenti principali sia 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.

**Omaggio a Giulio Natta - Milano, 6 ottobre 2003**

---

**“Sviluppi di ricerca e nuove tecnologie  
nel settore dei materiali polimerici”**

**Ing. Massimo Covezzi, Basell Poliolefine Italia S.p.A.**

## Il Polipropilene (PP)

---

**Polipropilene (PP)** -- resina termoplastica ottenuta dalla polimerizzazione del propilene. Il PP ha una vasta gamma di proprietà e viene utilizzato nei settori dell'imballaggio, degli accessori per la casa, delle fibre e del film, ma anche per le applicazioni nell'industria automobilistica ed elettrica.

Le tre principali famiglie di PP sono:

- **Omopolimeri**, hanno un'alta resistenza al calore e una buona rigidità, caratteristiche che li rendono adatti per una vasta gamma di applicazioni.
- **Copolimeri eterofasici**, ottenuti dall'incorporazione di diversi comonomeri, sono materiali altamente resistenti all'urto e dall'aspetto opaco.
- **Copolimeri random**, ottenuti introducendo legami di etilene nelle catene del polimero, generalmente hanno migliori proprietà ottiche tali da renderli ideali per applicazioni che richiedono trasparenza come nell'imballaggio.

# Gamma dei Prodotti di Polipropilene (PP)

## *Moplen, Pro-fax*

- Polipropilene omopolimero, copolimero random e copolimero ad alto impatto basati su catalizzatori Ziegler-Natta.

## *Metocene*

- Famiglia di resine di prodotti basati su catalizzatori a base metallocene "single-site".

## *Adstif*

- Polipropilene ad alta cristallinità ed elevata rigidità.

## *Clyrell*

- Resine poliolefiniche dotate di un'eccezionale combinazione di trasparenza e resistenza all'impatto.

## *Pro-fax Ultra*

- Resine polipropileniche ad elevate prestazioni.



## Le Poliolefine Avanzate (APO)

---

**Poliolefine Avanzate (APO)** -- famiglia di poliolefine avanzate Basell tecnologicamente all'avanguardia che possono essere modellate sulle esigenze del cliente grazie ad una vasta gamma di proprietà che permette un'ampia gamma di applicazioni.

Le due principali famiglie di APO sono:

- **Compounds:** ottenuti con additivi che vanno dalle gomme che forniscono morbidezza ed elasticità, al talco e alle cariche minerali che conferiscono rigidità, alle fibre di vetro che danno stabilità e resistenza al calore.
- **Resine da processo Catalloy:** ottenute direttamente nel reattore, sono leghe polimeriche e non miscele, in modo da renderle più omogenee dei *compounds*. In questo modo si possono ottenere prestazioni migliori, più facile processabilità e riciclaggio.

# Gamma delle Poliolefine Avanzate (APO)

---

## Resine da processo *Catalloy*

- Disponibili con la denominazione commerciale *Adflex*, poliolefine molto morbide e flessibili, e *Adsyl*, resine saldanti a bassa temperatura. Possono essere molto morbide e flessibili, ma anche resistenti e rigide.

## *Hifax*

- Materiali con alta resistenza all'impatto. Materiali per applicazioni esterne su autoveicoli, compresi materiali ad alta resistenza per paraurti (HSBM). Materiali per cavi e fili e altre applicazioni che richiedono proprietà ignifughe.

## *Hostacom*

- Materiali rinforzati con fibra di vetro e cariche minerali. Materiali progettati per elettrodomestici. Materiali per uso automobilistico in generale e per applicazioni da interni e sotto cofano.



# Gamma delle Poliolefine Avanzate (APO)

## *Hostalen PP*

- Materiali basati su polipropilene ad alto peso molecolare usato per tubi e applicazioni in lastre.

## **Polibutene-1 (PB-1)**

- Resine "seal-peel" (pelabili), per la modifica di film, per adesivi a caldo e in generale per la modifica delle poliolefine. Tali resine sono usate anche per applicazioni nel settore dei tubi. (\*)

## *Moplen*

- Prodotti adatti al rivestimento per estrusione.

\* Basell non vende PB-1 per applicazione nel settore tubi in Nord America e chiede ai suoi clienti di non vendere prodotti con PB-1 per applicazioni nel settore tubi in Nord America.

# Gamma dei Prodotti di *Licensing & Catalysts*

## Tecnologie di processo

### *Spheripol*

- Processo per la produzione di polipropilene omopolimero, copolimero random e copolimero eterofasico.

### *Spherilene*

- Processo in fase gas per la produzione di LLDPE e HDPE.

### *Hostalen*

- Processo "slurry" a bassa pressione per la produzione di HDPE monomodale e bimodale.

### *Lupotech T*

- Processo su reattori tubolari ad alta pressione per la produzione di LDPE omopolimero e copolimero EVA.

### *Lupotech G*

- Processo a letto fluido in fase gas per la produzione di LLDPE e HDPE.

# **Gamma dei Prodotti di *Licensing & Catalysts***

## **Catalizzatori**

### ***Avant ZN***

- Catalizzatori Ziegler-Natta al titanio ad alta resa per la produzione di polipropilene a elevata stereospecificità.

### ***Avant Z***

- Catalizzatori Ziegler al titanio ad alta resa per la produzione di polietilene lineare a bassa e alta densità e ad ampia/stretta distribuzione di peso molecolare.

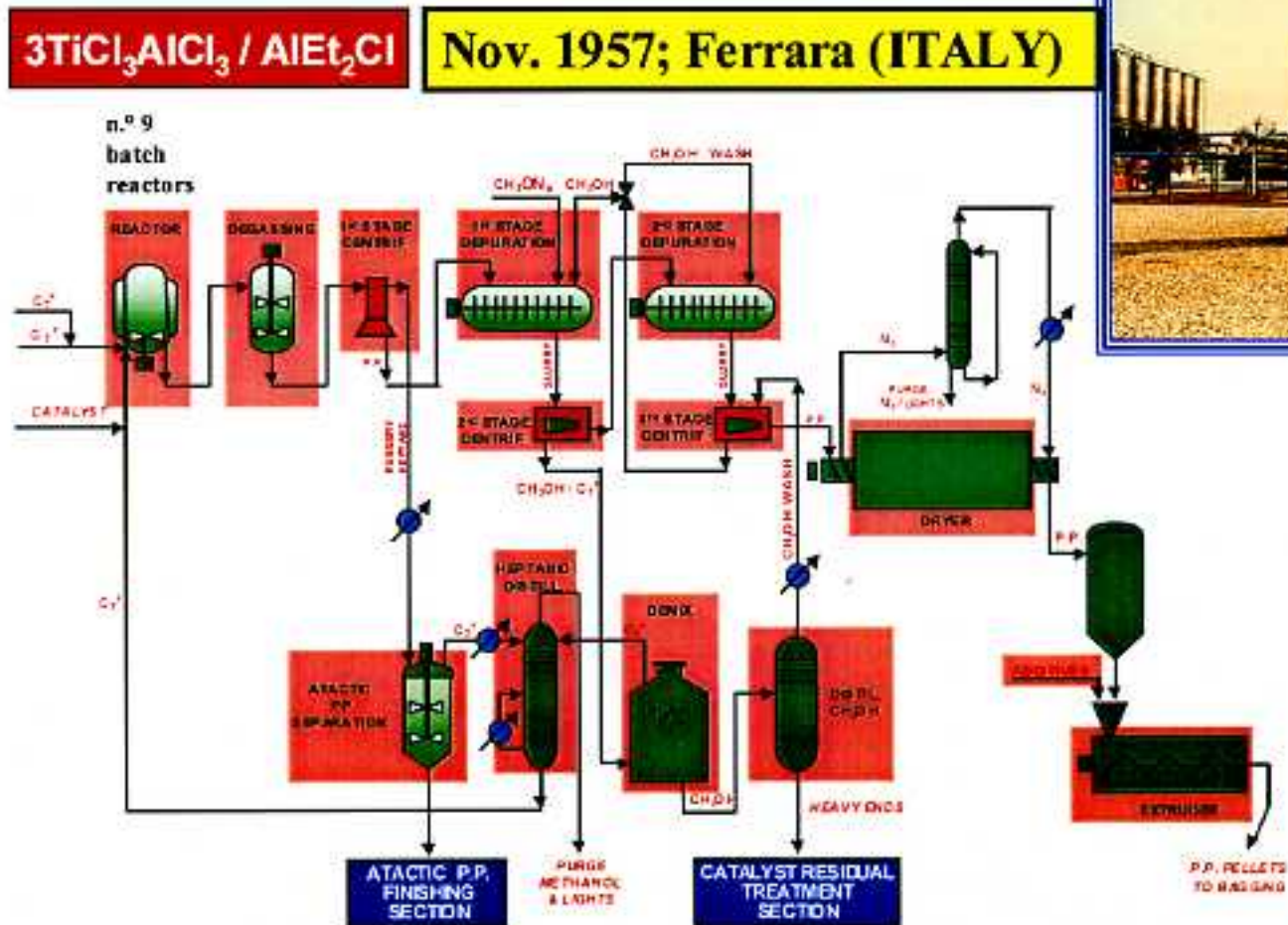
### ***Avant C***

- Catalizzatori al cromo per la produzione di polietilene alta e media densità.

### ***Avant M***

- Catalizzatori metallocenici a base di zirconio per la produzione di polipropilene e polietilene.

# The Very First Polypropylene Plant





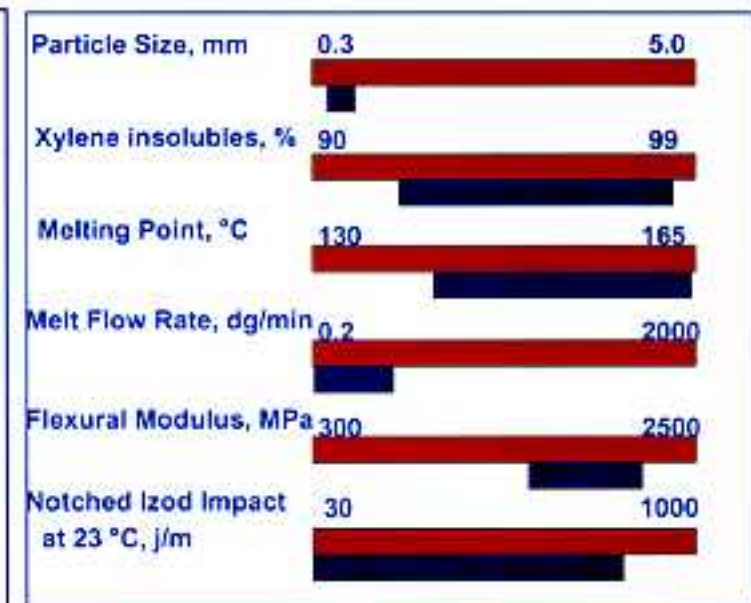
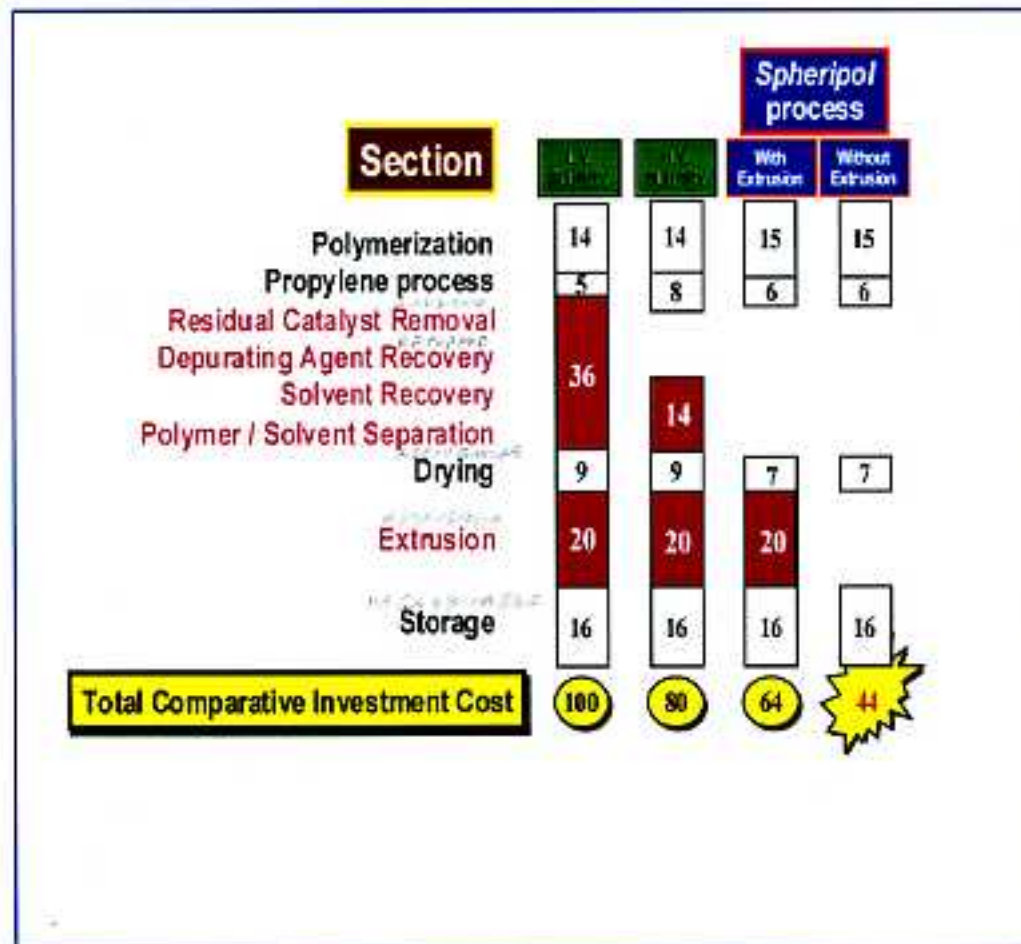
## Performance of different catalysts generations

CATALYST SYSTEM	CATALYST PERFORMANCE Polymerization in Hexane, 70°C, 7 Bars, 4 hours			PROCESS ENTAILMENTS
	Activity (KG PP/g cat.)	Isotactic Index (% Wt)	Polymer Morphology	
1st Generation TiCl <sub>3</sub> AlEt <sub>2</sub> Cl	0.8 : 1.2	88 - 91	Irregular powder	Need of purification & atactic removal
2nd Generation TiCl <sub>3</sub> AlEt <sub>2</sub> Cl	3 : 5	95	Regular powder	Need of purification No atactic removal
3rd Generation TiCl <sub>4</sub> ,ED,MgCl <sub>2</sub> / AlR <sub>3</sub>	5	92	Irregular Powder	No purification, need of atactic removal
Super active 3rd generation TiCl <sub>4</sub> ,ED,MgCl <sub>2</sub> / AlR <sub>3</sub>	15	98	Particles with regular shape & adjustable size and PSD	No purification, no atactic removal, no pelletization

ED = Electron Donor



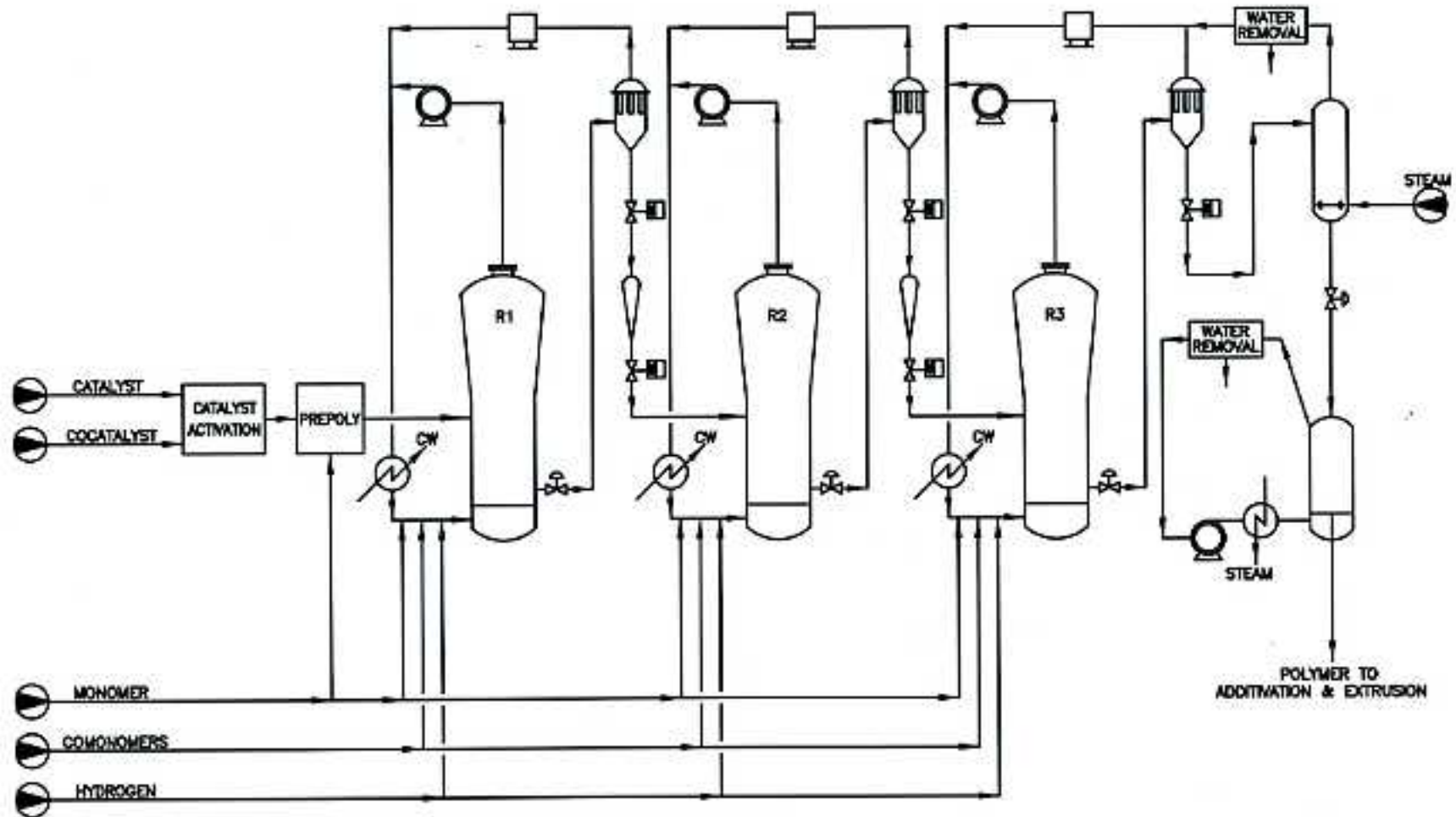
# Polypropylene Process / Products Evolution and Investment Comparison



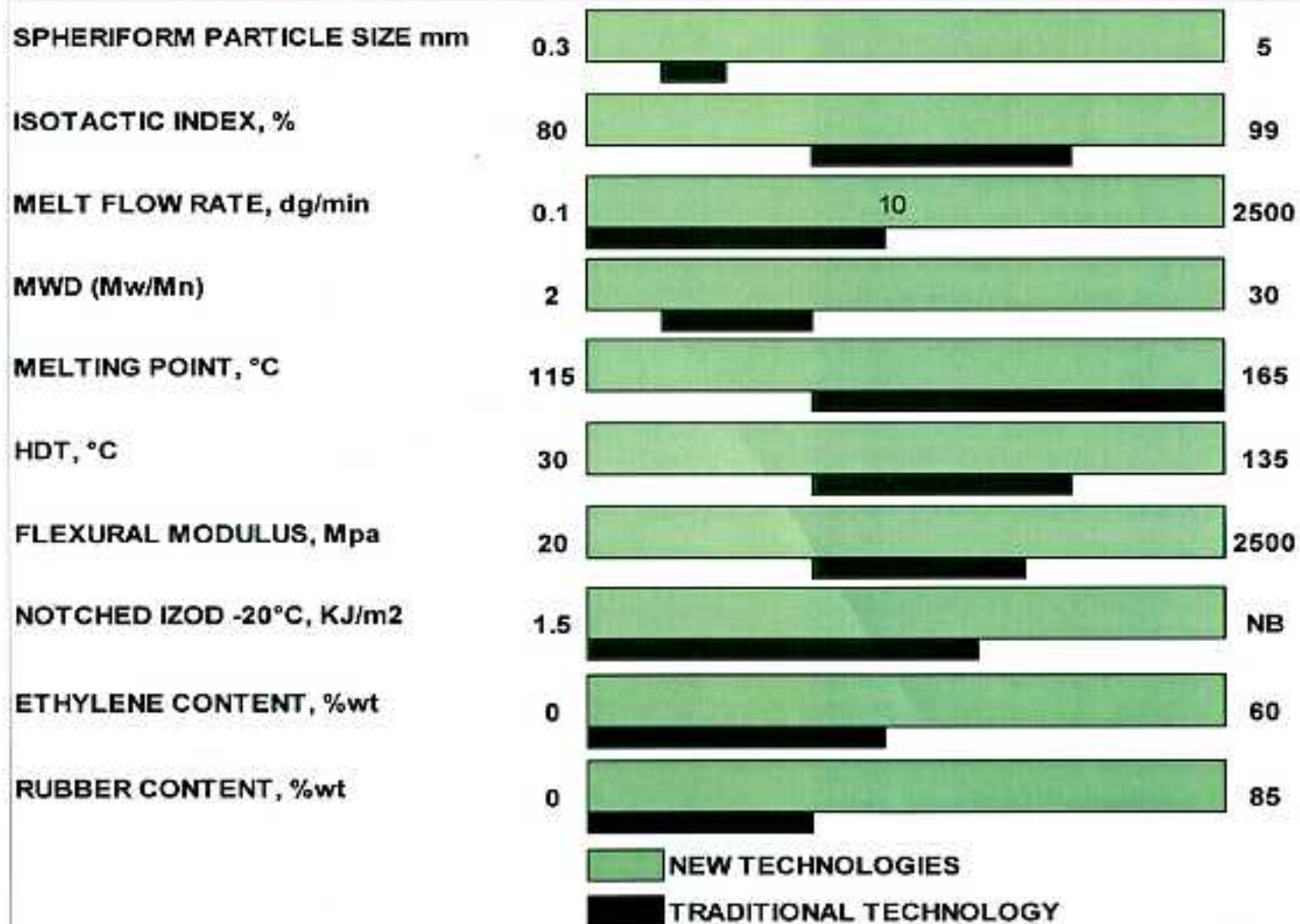
■ SPHERIPOL PROCESS
 ■ CONVENTIONAL PP PROPERTIES

# Basell *Catalloy* Process:

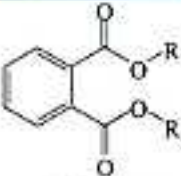
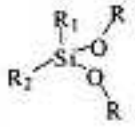
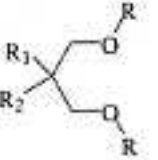
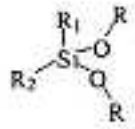

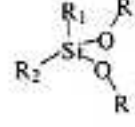
Three gas phase reactors for special copolymers and advanced polyolefins



# Spheripol and Catalloy Process Versatility Producer Perspective / Opportunity



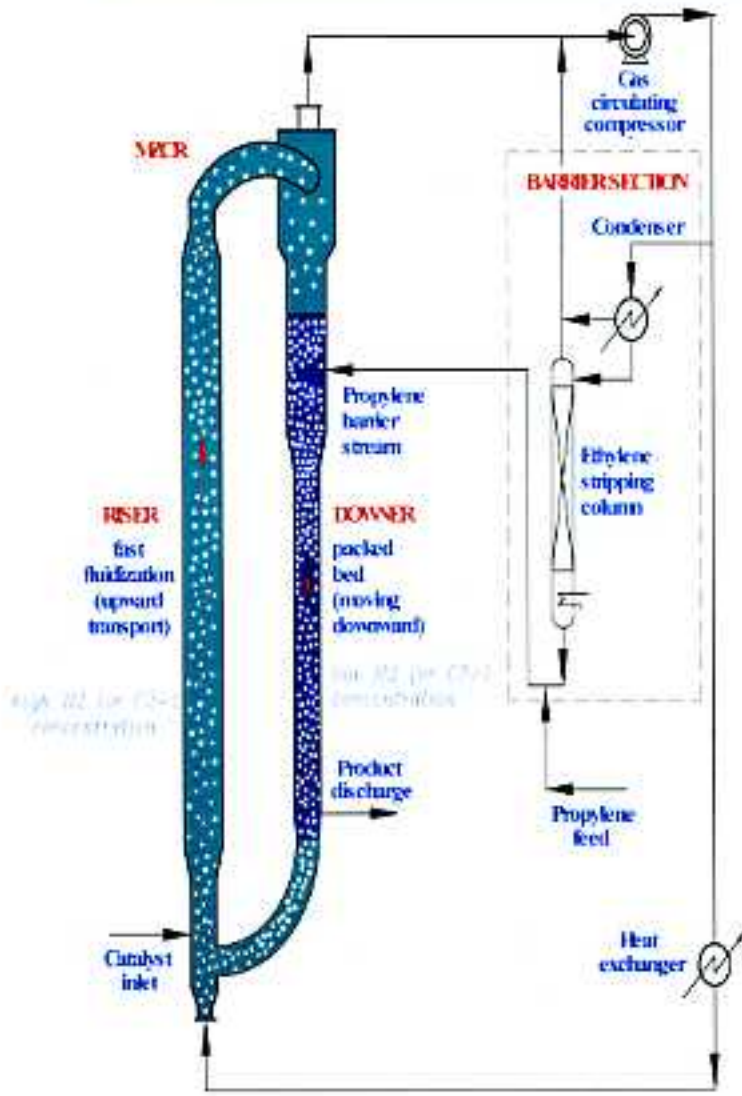
# Proprietary Basell Donors: Catalyst Performances

Z/N Cat. Generation	Internal Donor	External Donor	Yield <sup>(*)</sup> (KgPP/gCat)	X.I. <sup>(*)</sup> (%)	mmmm <sup>(*)</sup> (%)	Mw/Mn <sup>(*)</sup>	H <sub>2</sub> resp. <sup>(*)</sup>
4 <sup>th</sup>	 Phthalate		70 - 40	96 - 99	94 - 99	6.5 - 8	medium / low
5 <sup>th</sup>	 Diether	Absent	130 - 100	96 - 98	95 - 97	5 - 5.5	excellent
			100 - 70	98 - 99	97 - 99	4.5 - 5	excellent / high
	 Succinate		70 - 40	96 - 99	95 - 99	10 - 15	medium / low

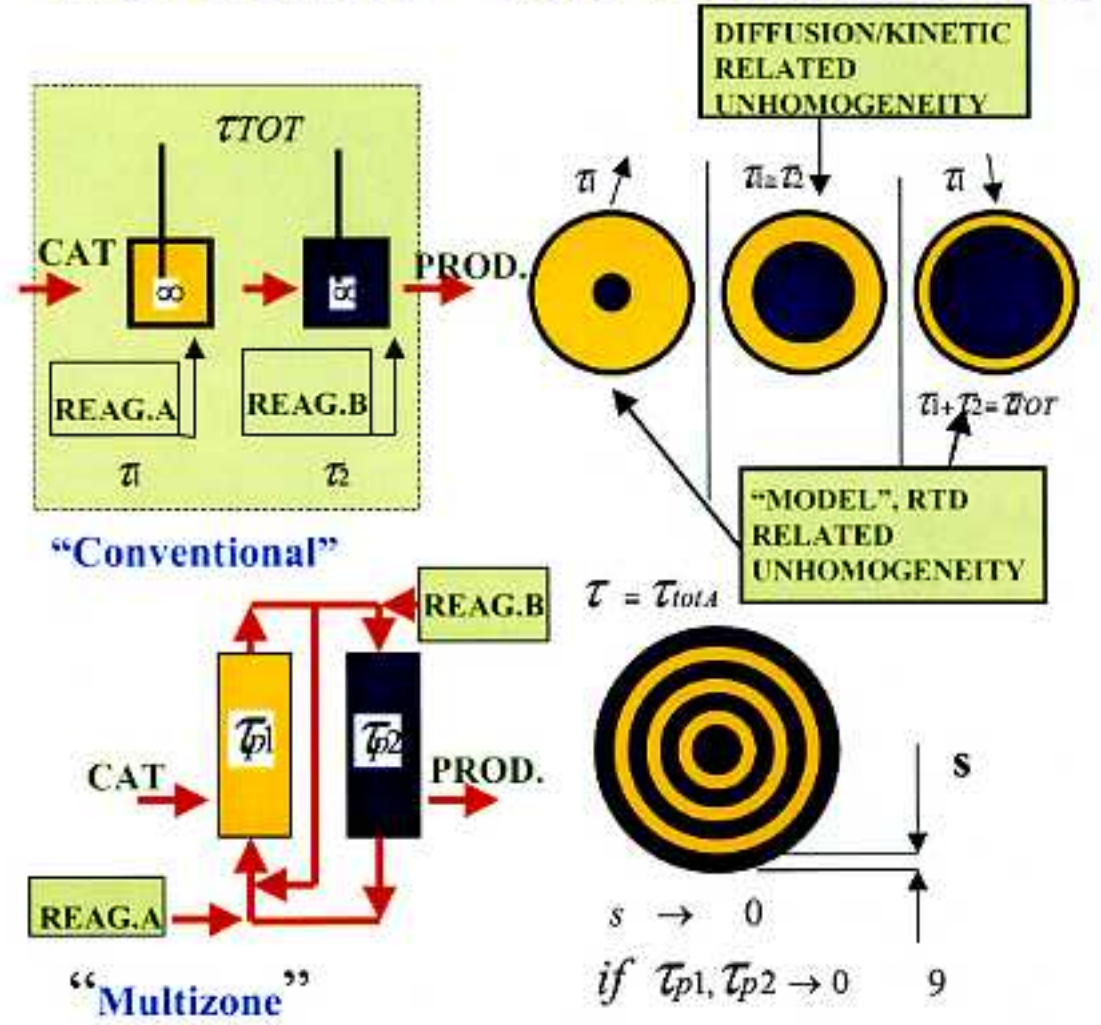
(\*): Function of E.D. type and conc., hydrogen conc., polymerisation temperature



# Spherizone Technology: the basic characteristics



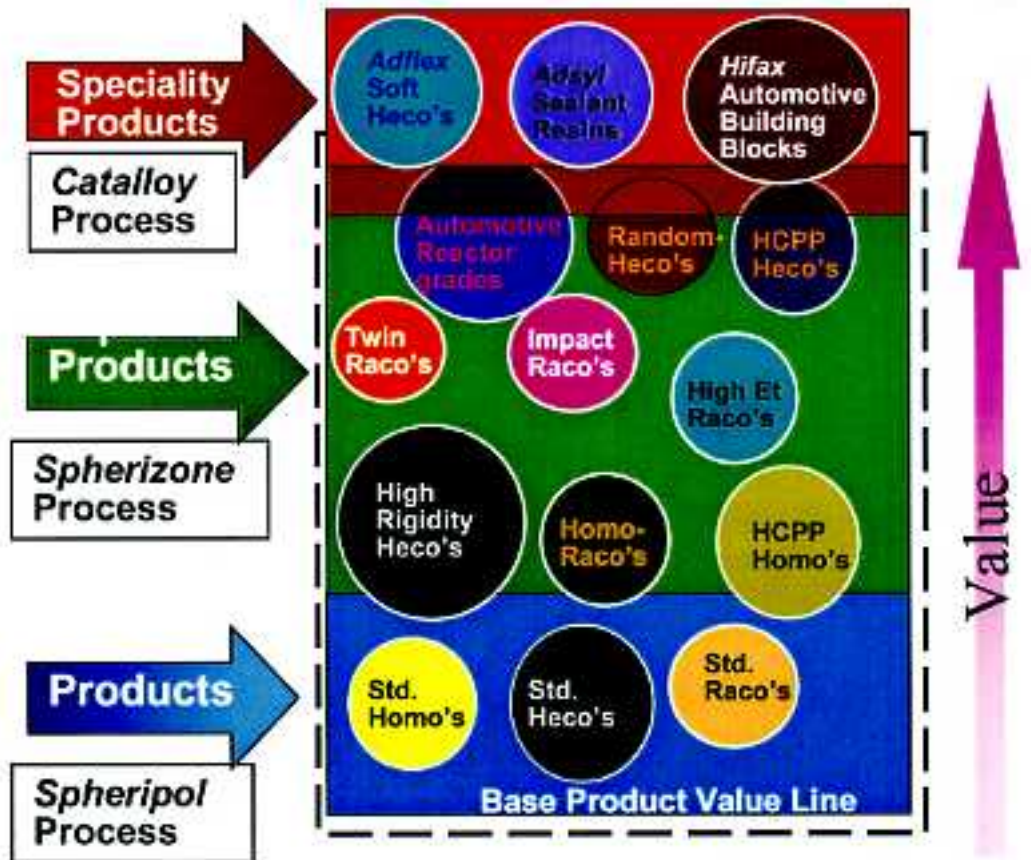
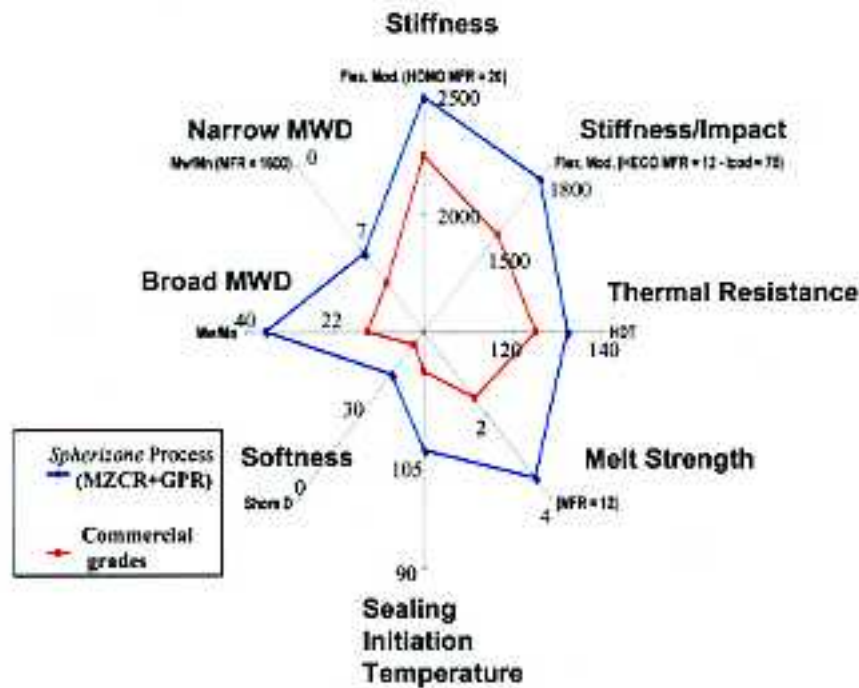
## PROCESS MODEL STAGED POLYMERIZATION





# Basell Polypropylene Technology Portfolio

## Property Balance of Products made by Spherizone Process



## Evolution of PP Positioning vs. Other Plastics Western Europe

SEGMENTS	PP MARKET SHARE (%)	
	BEFORE 1982/1983	CURRENT
AUTOMOTIVE	21	33
FIBRES	25	55
CONSUMER	13	30
PACKAGING	8	19



# Ferrara “Giulio Natta” Research Center

## POLYOLEFINS PROCESS DEVELOPMENT

- 1954** - **Ziegler-Natta catalyst discovery**
- 1957** - **PP - Slurry process**
- 1960** - **HDPE - Slurry process**
- 1962** - **Ethylene-Propylene rubber-Bulk**
- 1969** - **HY Catalyst for PE discovery**
- 1972** - **HY-HDPE - Slurry process**
- 1975** - **HY Catalyst for PP discovery**
- 1978** - **HY-PP - Slurry process**
- 1982** - **HY-HS PP ‘Spheripol’ process**
- 1984** - **Porous catalyst discovery**
- 1990** - **Special PO ‘Catalloy’ process**
- 1994** - **HY-LL/HDPE ‘Spherilene’ process**
- 1995** - **New catalysts (Mixed catalysis)**
- 2002** - **‘Spherizone’ PP process**
- 2003** - **HY Polybutene solution process**



Riproduzione autorizzata da LyondellBasell. L'utilizzo del logo Basell avviene con il consenso dell'avente diritto.