



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

Sede Amministrativa: Università degli Studi di Padova

Dipartimento di Principi e Impianti di Ingegneria Chimica "I. Sorgato"

DOTTORATO DI RICERCA IN INGEGNERIA PER L'AMBIENTE ED IL TERRITORIO

XIX CICLO

FEEDSTOCK RECYCLING DI PLASTICHE:
RECUPERO DI MONOMERO DA POLIETILENE E POLISTIRENE
MEDIANTE TRATTAMENTI TERMICI

Coordinatore: Ch.mo Prof. Luigi D'AlPaos

Supervisore: Ch.mo Prof. Paolo Canu

Dottoranda: Micol Della Zassa

31 dicembre 2007

SIATE IL MEGLIO

Se non potete essere un pino sulla vetta del monte,
siate un cespuglio nella valle,
ma siate il miglior cespuglio sulla sponda del ruscello.
Siate un cespuglio, se non potete essere un albero.

Se non potete essere cespuglio,
siate bell'erba
ed allietate di voi la via maestra.

Se non potete essere via,
siate sentiero tra il verde.
Se non potete essere il sole,
siate una stella.

Non con la mole vincete o fallite.
Siate dunque il meglio di qualunque cosa siate.
Cercate di scoprire a che cosa siete chiamati,
e poi mettetevi a farlo appassionatamente.

(M.L. King)

A Stefano e Lorenzo

INDICE

<u>CAPITOLO 1. IL MERCATO DELLE MATERIE PLASTICHE</u>	6
1.1 LA NORMATIVA ITALIANA	6
1.2 DATI SU PRODUZIONE/CONSUMO/RECUPERO DI MATERIE PLASTICHE IN EUROPA	8
1.3 BIBLIOGRAFIA	16
<u>CAPITOLO 2. TECNICHE DI RECUPERO E STATO DELL'ARTE</u>	17
2.1 LE TECNOLOGIE DI RECUPERO: GENERALITA'	17
2.2 IL RICICLO MECCANICO	19
2.3 IL FEEDSTOCK RECYCLING (IL RICICLO CHIMICO)	20
2.3.1 LA DEPOLIMERIZZAZIONE CHIMICA	22
2.3.2 LA GASSIFICAZIONE	23
2.3.3 I PROCESSI TERMICI	25
2.3.3.1 IL POLIETILENE (PE)	27
2.3.3.2 IL POLIPROPILENE (PP)	32
2.3.3.3 IL POLISTIRENE (PS)	33
2.3.3.4 IL POLIVINILCLORURO (PVC)	36
2.3.3.5 ALTRE PLASTICHE	39
2.3.3.6 MISCELE DI PLASTICHE	41
2.3.3.7 LA DEGRADAZIONE TERMICA DI MISCELE PLASTICHE SU SCALA PILOTA E SEMI-INDUSTRIALE	43
2.3.3.8 ALTRI BREVETTI	49
2.3.3.9 RECUPERO DI OLI DALLA PIROLISI DI PE, PS E PP (STUDI RECENTI 1996-2004)	52
2.3.4 CRACKING CATALITICO E REFORMING	64
2.3.5 L'IDROGENAZIONE	67
2.4 BIBLIOGRAFIA	68
<u>CAPITOLO 3. OBIETTIVI DEL PROGETTO</u>	72
3.1 GENERALITA'	72
3.2 ORGANIZZAZIONE DELLA RICERCA NEL CORSO DEI 3 ANNI DI DOTTORATO	74

CAPITOLO 4. CRACKING DI PE	76
4.1 INTRODUZIONE	76
4.2 IL REATTORE A POLVERE DI PE IN GAS	77
4.3 IL REATTORE A FUSIONE CON FILO LIBERO	79
4.4 IL REATTORE A FUSIONE IN TUBO	85
4.4.1 REATTORE A FUSIONE IN TUBO: RISULTATI SPERIMENTALI	87
4.5 CONCLUSIONI	102
4.6 BIBLIOGRAFIA	104
CAPITOLO 5. IMPIANTO A 2 STADI PER PIROLISI E CRACKING DI PE	105
5.1 INTRODUZIONE	105
5.2 IMPIANTO DI DEGRADAZIONE TERMICA A DOPPIO STADIO	106
5.3 PROVE SPERIMENTALI E RISULTATI OTTENUTI	108
5.3.1 VARIAZIONE DELLE STORIE TERMICHE T(T) AL FORNO DI PIROLISI	116
5.3.2 VARIAZIONE DELLA TEMPERATURA DI CRACKING	122
5.3.3 VARIAZIONE DEL TEMPO DI ATTRAVERSAMENTO DELL'IMPIANTO	125
5.4 CONCLUSIONI	133
5.5 BIBLIOGRAFIA	134
CAPITOLO 6. PIROLISI DI POLIETILENE E POLISTIRENE	135
6.1 INTRODUZIONE	135
6.2 DEGRADAZIONE TERMICA DI LLDPE IN OLIO COMBUSTIBILE	135
6.2.1 VARIAZIONE DEI PROFILI DI RISCALDAMENTO DEL FORNO DI PIROLISI	138
6.2.2 VARIAZIONE DELLE TEMPERATURE DI CONDENSAZIONE ALLE CELLE	142
6.2.3 VARIAZIONE DEI TEMPI DI ATTRAVERSAMENTO DELL'IMPIANTO	143
6.2.4 ANALISI DEGLI OLI CONDENSATI, DALLA PIROLISI DI PE	148
6.3 DEGRADAZIONE TERMICA DI PS IN MONOMERO STIRENE	153
6.3.1 VARIAZIONE DELLA TEMPERATURA FINALE DI REAZIONE E DEL SUO TEMPO DI MANTENIMENTO	155
6.3.2 VARIAZIONE DELLA MASSA DI PLASTICA CARICATA	163
6.3.3 VARIAZIONE DELLA PORTATA DI INERTE	165
6.3.4 VARIAZIONE DELLA TEMPERATURA DI CONDENSAZIONE	167
6.3.5 ANALISI DEGLI OLI CONDENSATI, DALLA PIROLISI DI PS	168
6.4 CONCLUSIONI	171

6.5 BIBLIOGRAFIA	174
<u>CAPITOLO 7. CONCLUSIONI</u>	<u>175</u>
7.1 PROGETTO ALLO STUDIO	175
7.2 RISULTATI CONSEGUITI NEI 3 ANNI DI DOTTORATO	176
APPENDICE A. Risultati delle prove sperimentali ottenuti con il reattore a fusione in tubo	182
APPENDICE B. Impianto a 2 stadi per pirolisi e cracking di PE	192
APPENDICE C. Impianto a 2 stadi per pirolisi e cracking di PE	203
APPENDICE D. Impianto a 2 stadi per pirolisi e cracking di PE	210
APPENDICE E. Prove di condensazione oli, da pirolisi di LLDPE	221
APPENDICE F. Prove di condensazione oli, da pirolisi di PS	241
APPENDICE G. Strumenti di analisi	260
APPENDICE H. Determinazione del tempo di permanenza nel forno di cracking	277
APPENDICE I. Calcolo dei bilanci di massa	283

CAPITOLO 1. IL MERCATO DELLE MATERIE PLASTICHE

1.1 LA NORMATIVA ITALIANA

Lo sviluppo industriale è stato il principale artefice del cambiamento delle abitudini dei cittadini europei e, più in generale, della popolazione appartenente al Nord del mondo: questo tipo di sviluppo, sotto la spinta della conquista del mercato, ha portato al limite lo sfruttamento delle risorse naturali, il cui consumo è stato, fino a qualche anno fa, considerato a costo nullo.

Inoltre, nel corso degli ultimi decenni, le condizioni di acuto degrado dell'ambiente naturale, sia a livello locale, che a livello planetario, causate dall'industrializzazione incontrollata, hanno sollevato, da parte dei cittadini, una forte domanda di protezione e salvaguardia dell'ambiente: proprio con questo obiettivo, in Italia, sono state emanate leggi e sono stati creati Consorzi.

Dal punto di vista della produzione e del trattamento dei rifiuti, si possono rintracciare alcune date fondamentali. La prima si colloca alla fine degli anni '80, quando ci si comincia a porre il problema dello smaltimento dei rifiuti di materie plastiche: nel 1988 si ha la pubblicazione del decreto legge che prevede la creazione di un "Consorzio per il recupero ed il riciclo dei contenitori in plastica", dal quale prende vita, l'anno dopo, Replastic (Consorzio nazionale per il riciclo dei contenitori in plastica) che, in breve tempo, coinvolge più di 4000 Comuni e ricicla oltre 110.000 tonnellate di contenitori in plastica l'anno [1].

Il 1997 è l'anno di nascita del decreto Ronchi, la normativa di riferimento per il recupero degli imballaggi usati, che stabilisce l'istituzione del Consorzio Nazionale Imballaggi (Conai) e dei consorzi per singolo materiale.

Nel 1998 Conai diventa operativo; nello stesso anno, Assoplast, insieme all'associazione dei trasformatori (Unionplast), si impegna per la creazione del "Consorzio Nazionale per la Raccolta, il Riciclo e il Recupero dei rifiuti di Imballaggi in plastica" (Corepla), che ingloba Replastic e diviene il più grande Consorzio di recupero italiano ed il secondo in Europa. Tra i compiti di Corepla, lavorare per uniformare gli imballaggi in plastica, in modo da agevolarne il trattamento e la valorizzazione.

Sempre nel 1998, nasce il "Consorzio obbligatorio per il riciclaggio dei rifiuti di beni in polietilene" (Polieco), che riunisce produttori, importatori, trasformatori, associazioni nazionali di categoria di imprese di raccolta, trasporto, stoccaggio, riciclo e recupero di polietilene.

Nel frattempo, Assorimap confluisce nel settore recupero di Fise-Assoambiente.

Nel 1999, primo fra tutti i Consorzi, Corepla sottoscrive (nell'ambito dell'accordo Anci-Conai) contratti con i gestori dei rifiuti o direttamente con i Comuni. L'accordo prevede, per le materie plastiche, un impegno economico pari a 70 miliardi di lire annui. L'anno dopo, Corepla raggiunge i 2.021 aderenti, che coprono il 90% del mondo imprenditoriale di riferimento e impegnano 200 miliardi annui di risorse (oltre il 60% dell'intero sistema Conai). Dispone di 47 centri di conferimento e 17 centri di selezione. Il recupero coinvolge 380.000 tonnellate di rifiuti di imballaggi plastici (20,6% dell'immesso al consumo); di queste, 137.000 tonnellate (pari al 7,4%) sono avviate al recupero energetico [1].

Nel 2004 Corepla, con l'obiettivo di raccogliere, riciclare e recuperare il 50% degli imballaggi primari, secondari e terziari (pari a circa 1 milione di tonnellate) e riciclare 410.000 tonnellate di imballaggi (pari al 20% dell'immesso), ha sottoscritto 1.150 convenzioni con i Comuni o gli operatori da questi delegati (in base a quanto prescritto dall'accordo Anci-Conai, appena rinnovato fino al 2008) [1].

Recentemente, è entrato in vigore il “Sesto programma di azione per l'ambiente” della Comunità Europea, che ha come riferimento temporale il 2000-2010, con lo scopo di finalizzare l'attività di tutti gli attori sociali al raggiungimento dello sviluppo sostenibile, anche attraverso l'ampliamento degli strumenti per la tutela dell'ambiente. Le aree prioritarie sono quattro, l'ultima delle quali si riferisce all' “uso sostenibile delle risorse naturali e gestione dei rifiuti”. In ordine a quest'area, il programma sottolinea che uno degli aspetti più problematici della politica ambientale dell'UE è proprio l'inesorabile accumulo di rifiuti.

La produzione di una grande quantità di rifiuti, da un lato è la spia di procedimenti industriali e commerciali che impiegano una quantità eccessiva di risorse, rispetto al prodotto finale, dall'altro fa sì che lo smaltimento dei rifiuti impieghi territorio e risorse con discariche ed inceneritori. La raccolta differenziata, il riciclaggio e il riuso sono facili accorgimenti che si possono adottare comodamente nella vita di tutti i giorni: sono i metodi più praticati per ridurre i rifiuti alla fonte [2].

1.2 DATI SU PRODUZIONE/CONSUMO/RECUPERO DI MATERIE PLASTICHE IN EUROPA

E' ampiamente accettato come indirizzare i rifiuti a qualche forma di riciclo, anziché alla discarica, sia la misura più efficace a livello ambientale. Infatti, l'uso efficiente delle risorse e la minimizzazione dell'impatto ambientale, attraverso il recupero e la prevenzione, costituiscono i mezzi per raggiungere gli obiettivi presenti nell' "EU Landfill Directive" (1999), che obbliga gli stati membri dell'unione europea a ridurre la quantità di rifiuto biodegradabile destinato alla discarica del 35%, rispetto al 1995, entro il 2010 [3].

L'industria europea della plastica si è fatta promotrice del recupero e della minimizzazione dei rifiuti, attraverso una gestione integrata delle modalità di riciclo: è chiaro, infatti, come né il riciclo, né il recupero energetico, presi singolarmente, siano sufficienti, mentre una loro combinazione sia necessaria per ottenere una soluzione ecologicamente efficiente. La sfida principale per il recupero dei rifiuti è mantenere il passo con l'incessante crescita dei consumi: il rifiuto plastico post-consumo è cresciuto del 5,9% dal 2001 al 2003, fino a raggiungere 21,5 milioni di tonnellate, mentre i progressi nel riciclaggio hanno contribuito all'aumento dell'11,2%, tra il 2001 ed il 2003, ed all'aumento del 2%, nel 2003, del recupero del rifiuto plastico. In definitiva, la quantità di plastica, destinata alla discarica, rispetto al totale rifiuto plastico raccolto, è stata del 61% nel 2003 (63% nel 2001) [3].

Nonostante la crescente domanda di plastica, da parte di tutti i settori industriali, i rifiuti plastici rappresentano meno dell'1% in peso, rispetto ai rifiuti totali prodotti: su un totale di 2722 milioni di tonnellate di rifiuti, la plastica post-consumo contribuisce con 20,6 milioni di tonnellate, ma al contempo rappresenta una quantità significativa come risorsa di materiale e di energia [3].

La quantità totale di rifiuto plastico recuperata, rispetto al totale della plastica raccolta, è aumentato fino al 37,9% (+0,9% rispetto al 2001), il che significa che il riciclo ha fatto di più che tenere il passo dell'incremento dei consumi [3].

Secondo quanto dichiarato dalla "Commissione per la prevenzione ed il riciclo dei rifiuti", in data 27 maggio 2003, ogni cittadino dell'Unione Europea produce una media di 550 kg di rifiuti urbani all'anno [4].

Questo dato, però, fa riferimento solo ed esclusivamente ai rifiuti solidi urbani (RSU), perché, se si dovesse tenere conto dell'intera produzione di rifiuti dell'Unione Europea (pari a circa 1,3 miliardi di tonnellate annui), la media pro capite salirebbe fino a 3500 kg [4].

Sulla base delle informazioni pubblicate dall' "Agenzia Europea dell'Ambiente", la maggior parte dei rifiuti prodotti nell'UE rientra in cinque grandi flussi: rifiuti produttivi (26%), rifiuti

di cava e di miniera (29%), rifiuti da costruzione e demolizione (22%), rifiuti solidi urbani (14%) e rifiuti agricoli e forestali, di cui è particolarmente difficile stimare la quantità [4].

Queste cifre, che già oggi ci appaiono preoccupanti, sono destinate ad aumentare: l'OCSE (Organizzazione per la Cooperazione e lo Sviluppo Economico) ha stimato che la sola produzione di rifiuti solidi urbani aumenterà del 43% entro il 2020 e raggiungerà i 640 kg annui pro capite [4].

All'interno degli RSU, vi è una quantità considerevole di rifiuti plastici, circa l'11% in peso, ma ben il 25% in volume [5].

Alla produzione di materie plastiche è destinato circa il 4% del petrolio prodotto in tutto il mondo. A fare la parte del leone, nell'impiego delle materie plastiche, è il settore degli imballaggi: in Italia, questo settore assorbe oltre il 45% (nel mondo il 43,5%); seguono l'edilizia (11% in Italia e 13,2% nel mondo), le comunicazioni (6% in Italia, 7% nel mondo), l'arredamento (6%), i trasporti (4% in Italia, 7% nel mondo), l'agricoltura (oltre il 3%), farmaci, sport, tempo libero, spazio (per il restante 25% circa) [1].

Secondo un recente studio sul consumo e il recupero di plastiche in Europa, pubblicato da Plastics Europe [3], nel periodo 2001-2003, l'industria europea delle materie plastiche ha visto crescere i consumi del 5,6%, un valore notevole, considerando la bassa crescita economica a livello mondiale, le tensioni politiche nelle relazioni internazionali e l'impennata dei costi del petrolio e delle materie prime petrolchimiche. Più precisamente, i consumi di materie plastiche in Europa hanno raggiunto 39,7 milioni di tonnellate nel 2003, in crescita dell'1,9%, rispetto al 2002, una dinamica inferiore a quella registrata tra il 2002 e il 2001 (+ 3,7%), ma comunque migliore di quanto ha fatto l'Italia nello stesso periodo (+0,6%). Il consumo di plastiche vergini pro capite, in Europa, è salito a 98,1 kg, contro i 96,6 kg del 2002 (vedi Figura 1-1) [3].

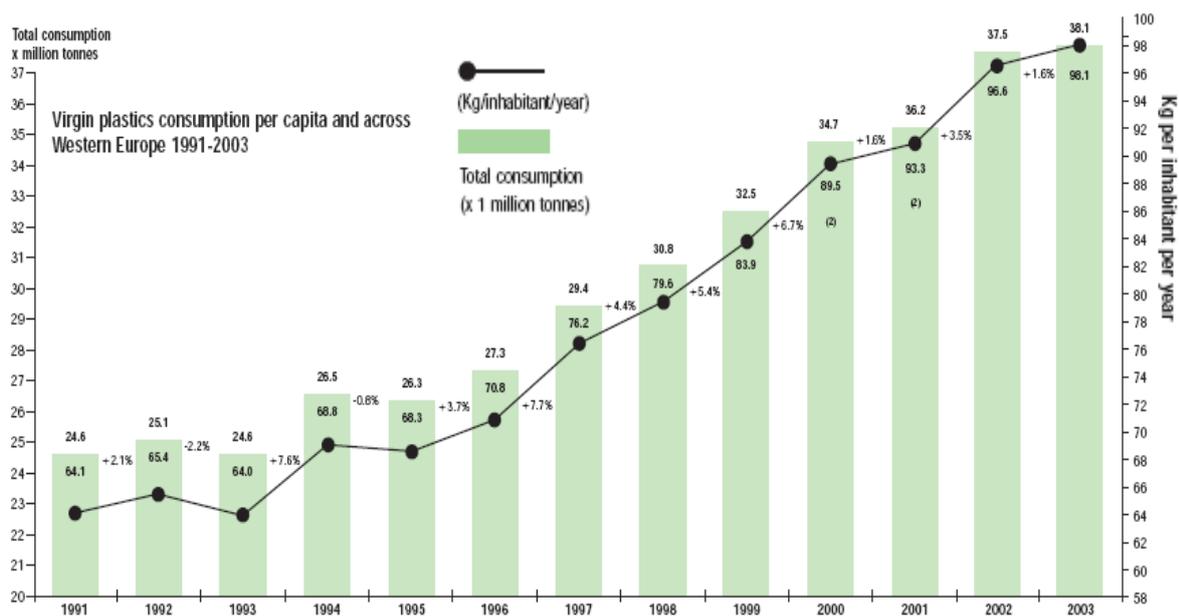


Figura 1-1: Andamento del consumo di plastiche vergini pro-capite in Europa [3].

Per quanto riguarda i materiali termoplastici, la domanda globale è aumentata del 5,5%, nel biennio 2001-2003, assestandosi su 38,1 milioni di tonnellate nel 2003. Vengono utilizzati non solo nel packaging, ma anche in settori non propriamente delle materie plastiche, come quello delle fibre tessili o dei rivestimenti, che rappresentano il 12,9% della domanda totale delle materie termoplastiche [3].

Nel 2003, i polimeri termoplastici (polietilene PE, polipropilene PP, polivinilcloruro PVC, polistirene PS & EPS e polietilentereftalato PET) hanno rappresentato il 68% del consumo totale, nelle tipiche applicazioni delle materie plastiche. Alcuni di questi polimeri hanno registrato crescite sostanziali, in particolare il PE, con un aumento dei volumi dell'11%, nel biennio 2001-2003 (vedi Figura 1-2) [3].



Figura 1-2: Andamento dei consumi dei principali polimeri termoplastici nel biennio 2001-2003 (rettangolo scuro = applicazioni plastiche; rettangolo bianco = applicazioni non plastiche) [3].

La richiesta di termoindurenti, invece, nel 2002 è scesa dello 0,2% (10,503 milioni di tonnellate), mentre, nel 2003, si è registrata una crescita complessiva dell'1,3% (10,640 milioni di tonnellate) [3].

La richiesta di questi polimeri, per applicazioni non-plastiche, come ad esempio il settore degli adesivi, è rimasta pressoché stabile nel biennio 2001-2003 (+0.3%), mentre è salita dell'1% la richiesta per le applicazioni tipicamente plastiche. I polimeri termoindurenti, utilizzati in queste applicazioni, tipicamente plastiche, sono rimasti costanti al 61% (vedi Figura 1-3) [3].

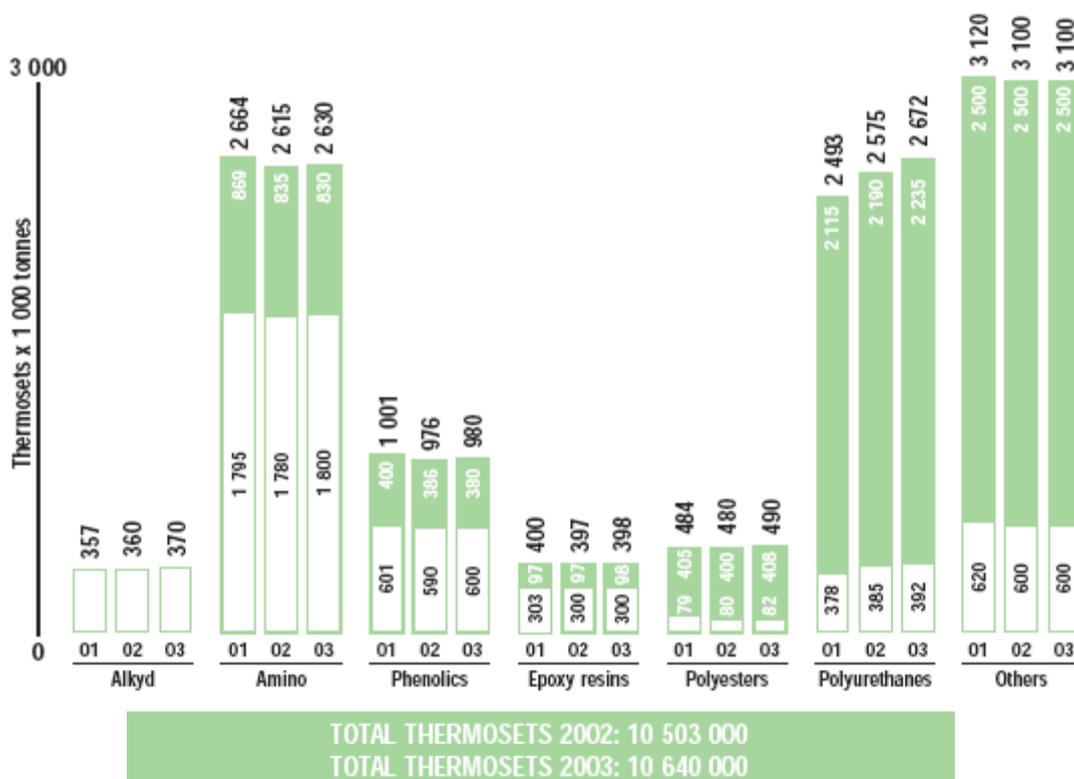


Figura 1-3: Andamento dei consumi dei principali polimeri termoindurenti nel biennio 2001-2003 (rettangolo scuro = applicazioni plastiche; rettangolo bianco = applicazioni non plastiche) [3].

La richiesta di plastiche è rimasta considerevole in tutti i settori industriali, sia nel 2002 che nel 2003. Si evidenzia il trend positivo dell'automobile, che nel 2003 ha visto crescere i consumi del 5,7%, a 3.170.000 tonnellate; nel complesso, questa industria rappresenta oggi circa l'8% della domanda europea di materiali plastici. L'imballaggio si conferma, anche nel 2003, il principale consumatore di materie plastiche, con 14.764.000 tonnellate, pari al 37,2% della domanda totale. Approssimativamente, il 60% di questo valore è costituito da sales packaging, quindi soprattutto da protezioni per cibi, per articoli domestici e beni di consumo; il rimanente è rappresentato dal transport packaging, ossia da ceste per imballaggio ed involucri. Una crescita del 2%, per complessive 7.350.000 tonnellate (20,1% del totale), è il risultato segnato dal settore edilizia e costruzioni, che ha scontato, nel 2003, la difficile congiuntura economica, soprattutto sul fronte dei consumi privati. La situazione è stabile per l'agricoltura con 744.000 tonnellate nel 2003 (1,9%), mentre le applicazioni elettriche ed elettroniche mostrano una crescita del 3,4%, a 3.360.000 tonnellate (8,5%) (vedi Figura 1-4) [3].

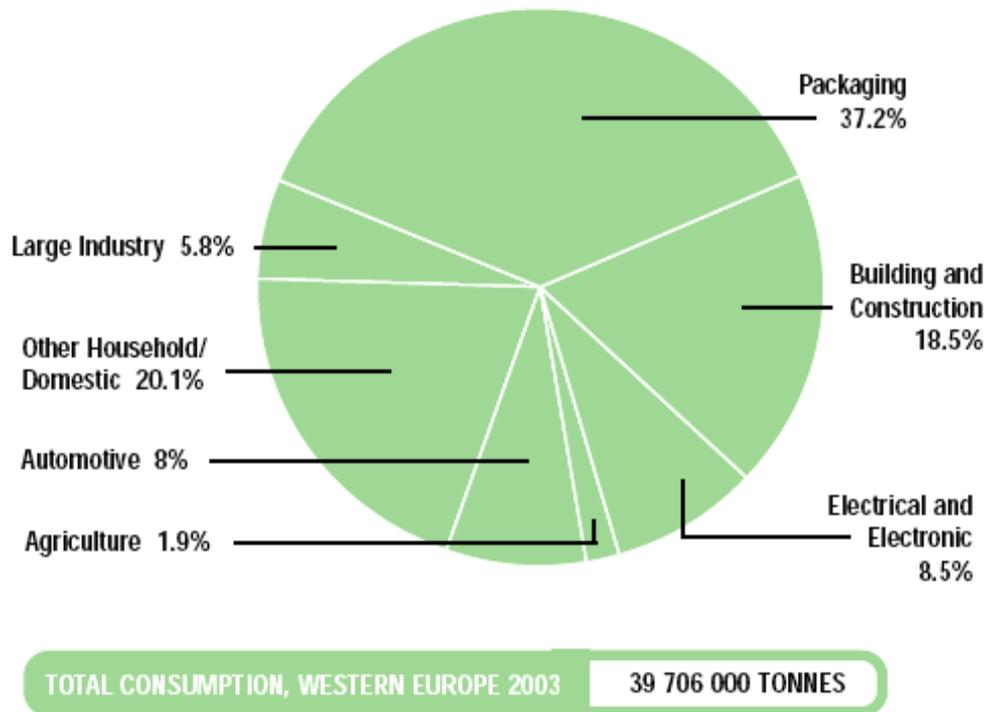


Figura 1-4: Consumo di materie plastiche, per settore industriale, nell'Europa occidentale per l'anno 2003 [3].

L'analisi del biennio 2001-2003 ha evidenziato come il recupero dei rifiuti plastici sia cresciuto parallelamente all'aumento dei consumi. Sebbene rimangano notevoli differenze tra i vari paesi (vedi Figura 1-5), sono stati fatti grandi progressi sia per il riciclo meccanico e chimico, che per il recupero energetico.

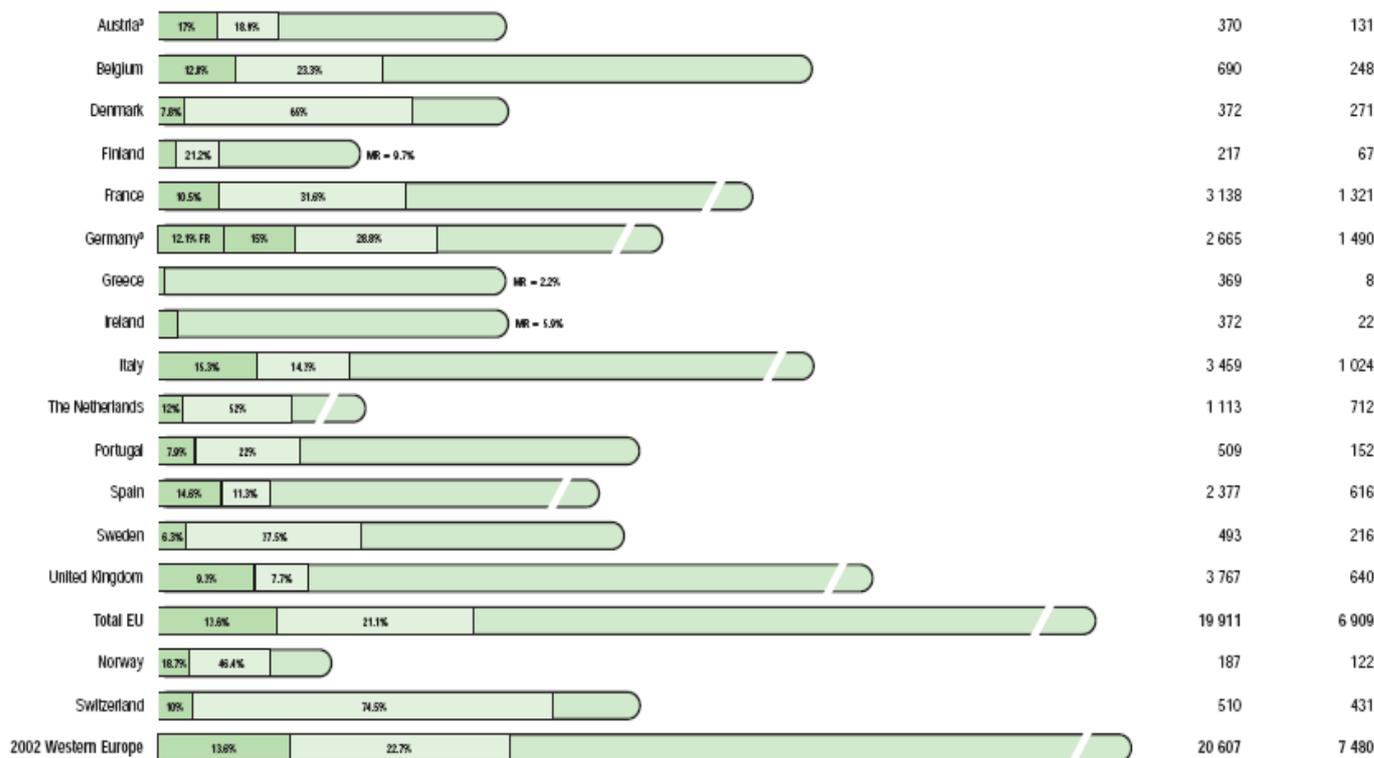


Figura 1-5: Rifiuto plastico totale raccolto e recuperato nel 2002, dai vari paesi europei [3].

Vediamo, più in dettaglio, le percentuali relative alle 3 principali tecnologie di recupero dei materiali plastici: il riciclo meccanico è la seconda tecnica di recupero, dopo quello energetico, con il 13,6% nel 2002 e con il 14,8% nel 2003. Tra il 2001 ed il 2003, l'aumento della plastica post-consumo, riciclata meccanicamente, è stato del 24%, passando dai 2,52 milioni di tonnellate del 2002, ai 3,13 milioni di tonnellate del 2003. Questa crescita è stata stimolata dal riciclo degli imballaggi. Francia, Italia e Spagna hanno migliorato i loro sistemi di trattamento dei rifiuti, soprattutto nell'attività di raccolta degli imballaggi [3].

La quantità di rifiuto plastico post consumo riciclata chimicamente è cresciuta del 17,4%, tra il 2001 ed il 2003, arrivando alle 300 ktonn. Il potenziale del feedstock recycling è tuttora inespresso, anche se recentemente si è rinnovato l'interesse verso questa tecnica, grazie ai successi ottenuti nella depolimerizzazione del PET o nel trattamento del PVC, che hanno permesso di ottenere chemicals da utilizzare nella produzione di nuova plastica vergine [3].

Osservando specificatamente gli obiettivi fissati dall' "European Packaging Directive", è stato riciclato meccanicamente e chimicamente, nell'Europa occidentale, in media il 23,8% di rifiuto plastico post consumo, durante il 2002, contro il 23,3% del 2001 (vedi Figura 1-6). Austria, Belgio, Germania, Italia e Norvegia hanno già superato il limite minimo del 22,5%,

fissato per il 2008; altri paesi, invece, devono ancora raggiungere l'obiettivo del 2001, fissato al 15% (Grecia, Irlanda e Portogallo) [3].

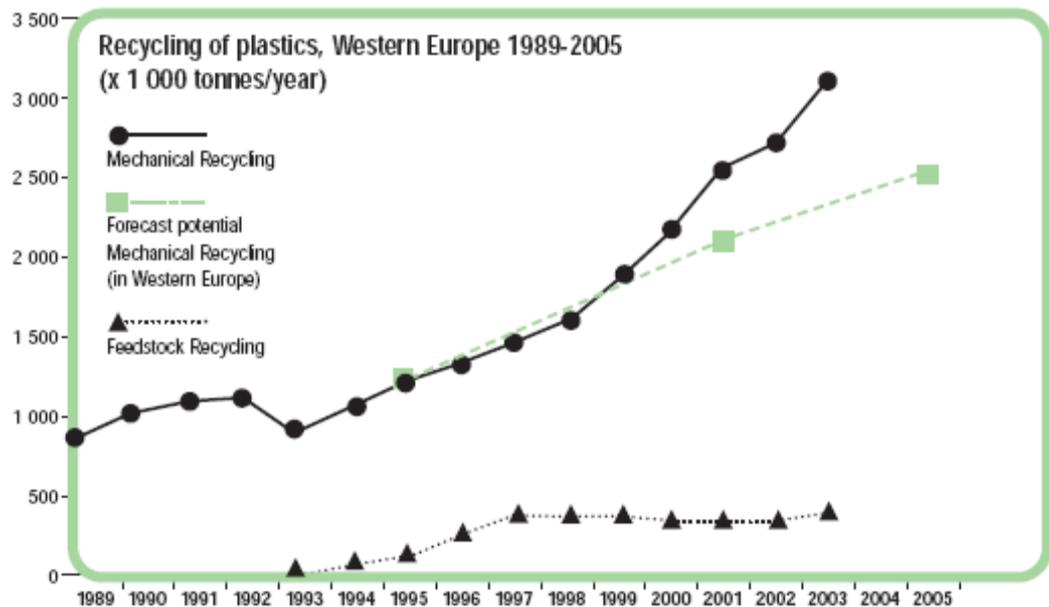


Figura 1-6: Andamento del riciclo meccanico e chimico nell'Europa occidentale. Viene riportata la previsione potenziale, prevista nel periodo 1995-2005 [3].

Nel 2003, 4,75 milioni di tonnellate di plastica post-consumo, raccolta nell'Europa occidentale, sono stati destinati al recupero energetico, in aumento dell'1,5%, rispetto al 2002. Questo rappresenta il 22,5% del rifiuto plastico raccolto, che fa del recupero energetico ancora il leader indiscusso tra le tecniche di recupero, nell'Europa occidentale (vedi Tabella 1-1). A causa delle emissioni e della scarsa efficienza ambientale dei vecchi inceneritori, questa tecnica, nel passato, è stata malvista ed affrontata con opposizione. Oggi, invece, una legislazione restrittiva, unitamente al progresso scientifico e tecnologico, ha reso il recupero energetico un'alternativa "eco-compatibile". Nel 2002, Germania, Svezia, Italia, Svizzera e Danimarca hanno riciclato, in media, il 70% della plastica con il recupero energetico [3].

Completing the recovery picture 1993-2003 (x 1 000 tonnes)

	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003
Total plastics waste	16 211	17 505	16 056	16 871	16 975	18 457	19 166	19 341	19 980	20 607	21 150
Mechanical recycling	915	1 057	1 222	1 320	1 455	1 614	1 888	2 213	2 521	2 808	3 130
Feedstock recycling	0	51	99	251	334	361	346	329	298	330	350
Energy recovery	2 425	2 348	2 698	2 496	2 575	3 834	3 949	4 411	4 583	4 678	4 750
Total plastics waste recovered	21%	20%	26%	25%	26%	31%	32%	36%	37%	38%	39%

Tabella 1-1: Quantità di plastica riciclata meccanicamente, chimicamente e con il recupero energetico nell'Europa Occidentale (1993-2003) [3].

1.3 BIBLIOGRAFIA

- [1] www.ecosportello.org: Newsletter Anno 4 N. 8 – 14/11/2005.
- [2] www.sportelloecoquo.comune.firenze.it: “Differenziazione, riduzione, riuso e riciclaggio dei rifiuti”.
- [3] www.plasticseurope.org: “[An analysis of plastics consumption and recovery in Western Europe 2002 & 2003](#)”.
- [4] www.regione.vda.it: “L'Europa ricicla” di Mario Calchera.
- [5] www.greenpeace.it: “Campagna inquinamento”.

Altre fonti:

- An analysis of plastic consumption and recovery in Europe (2004) - PlasticsEurope.
- An analysis of plastics production, demand and recovery in Europe (2006) - PlasticsEurope.
- 2004 national post-consumer plastics recycling report - American plastics council.
- Relazione sulla gestione 2005 - Conai.
- Risultati 2005 e nuovi piani di sviluppo (2006) - Conai.
- 2005 national post-consumer plastics bottle recycling report - American chemistry council.

CAPITOLO 2. TECNICHE DI RECUPERO E STATO DELL'ARTE

2.1 LE TECNOLOGIE DI RECUPERO: GENERALITA'

Le diffuse preoccupazioni circa la conservazione delle risorse e la protezione dell'ambiente, hanno condotto allo sviluppo di una varietà di tecniche di gestione dei rifiuti solidi, per ridurre sia l'impatto ambientale dei differenti tipi di rifiuto, sia l'impovertimento delle risorse naturali. La gestione dei rifiuti plastici non deve essere trattata come un problema individuale, ma deve piuttosto essere considerata come parte integrante del globale sistema di gestione dei rifiuti. Al giorno d'oggi, tale gestione è basata su un approccio costituito da 4 opzioni:

- **Riduzione:** minimizzare il consumo delle materie prime, attraverso il miglioramento del design dei prodotti (per esempio, diminuendone il peso), può consentire una notevole diminuzione della quantità dei rifiuti generati alla fine del loro ciclo di vita.
- **Riutilizzo:** si applica principalmente agli imballaggi delle merci, specialmente per contenitori come bottiglie, sacchetti, etc.
- **Riciclo:** consente che i rifiuti vengano reintrodotti nel ciclo di consumo, generalmente in applicazioni secondarie, poiché, in molti casi, i prodotti riciclati hanno una qualità inferiore rispetto a quelli vergini. Il riciclo deve essere applicato solo quando la quantità di energia consumata nel processo di riciclo stesso, è più bassa dell'energia richiesta per la produzione di nuovi materiali. Le plastiche possono essere riciclate utilizzando due differenti approcci:
 - **il riciclo meccanico**
 - **il feedstock recycling** (riciclo chimico).

Nel primo caso, le plastiche sono riciclate come polimeri, mentre, nel secondo caso, i rifiuti plastici sono trasformati in *chemicals* o *fuels*.

- **Recupero di energia:** quando il riciclo dei rifiuti non è fattibile, o non c'è mercato per il prodotto riciclato, l'incenerimento può essere utilizzato per produrre energia dal calore di combustione del rifiuto. Il recupero energetico prevede di riutilizzare l'energia contenuta nei rifiuti plastici, che deriva loro dal petrolio, e che è interamente sfruttabile: la plastica possiede, infatti, un potere calorifico uguale a quello del carbone. L'energia recuperata dal rifiuto è una delle poche alternative, al momento disponibili, alle risorse energetiche tradizionali.

Un elemento a favore di questo metodo di impiego dei rifiuti plastici, è che non richiede particolari pretrattamenti di pulizia o di selezione, aspetto che spesso non consente un riciclo (meccanico o chimico) economicamente conveniente.

Il recupero di questa energia, ed il suo utilizzo a fini civili e industriali, può essere attuato secondo due modalità:

- tramite combustione diretta dei rifiuti: in Europa si bruciano attualmente circa 27 milioni di rifiuti (il 16% del totale), producendo così energia per riscaldamento e illuminazione. Se nel nostro continente tutti i rifiuti fossero utilizzati per generare energia, si coprirebbe quasi il 4% del fabbisogno europeo di elettricità domestica¹.
- tramite Package Derived Fuel (PDF): si tratta del combustibile derivato dagli imballaggi, contenuti nei rifiuti solidi urbani (RSU), che può trovare impiego in numerose applicazioni: centrali elettriche, forni industriali, fornaci per cementi, etc. Alcuni studi, condotti in Scandinavia, hanno dimostrato che il PDF può sostituire l'equivalente di 14 milioni di tonnellate di combustibile industriale all'anno, negli impianti che producono energia¹.

D'altra parte, il recupero energetico mediante incenerimento, nonostante sia un'alternativa efficiente per l'eliminazione dei rifiuti plastici, è argomento di grande interesse pubblico, a causa del contributo dei gas di combustione all'inquinamento atmosferico. C'è stata in passato una certa polemica circa la possibile relazione tra la formazione di diossina e la presenza di Cl, contenuto nel rifiuto plastico. Tuttavia, la relazione tra il PVC, contenuto nei rifiuti, e la concentrazione di diossina, non è chiaramente dimostrata. Infatti, sembra che la formazione di diossine dipenda principalmente delle condizioni di incenerimento, piuttosto che dalla composizione del rifiuto [1].

Sulla base di questo approccio gerarchico, solo i rifiuti non riciclabili, ed energeticamente non convenienti, devono essere disposti nelle discariche (*landfills*).

¹ www.ecosportello.org: Newsletter Anno 4 N. 8 – 14/11/2005.

2.2 IL RICICLO MECCANICO

Il riciclo meccanico prevede la trasformazione da materia a materia: ciò significa che la plastica dismessa diviene il punto di partenza per nuovi prodotti.

Come mostra la Figura 2-1, il riciclo meccanico (o riciclo materiale) delle plastiche coinvolge numerosi trattamenti ed operazioni: separazione delle plastiche dalla resina, lavaggio per rimuovere sporco e contaminanti, taglio e frantumazione per ridurre la dimensione della plastica, estrusione a caldo e ri-lavorazione nel nuovo prodotto plastico. Poiché le *plastiche termoindurenti* non possono essere rimodellate per effetto del calore, questo tipo di riciclo è principalmente ristretto alle *termoplastiche*. Il riciclo meccanico è limitato dalla compatibilità tra i differenti tipi di polimeri che vengono mescolati, così come dal fatto che la presenza di piccole quantità di un certo polimero, disperso nella matrice di un secondo polimero, può cambiare completamente le proprietà di quest'ultimo, ostacolando il suo possibile uso nelle usuali applicazioni. Inoltre, la maggior parte dei polimeri subisce delle degradazioni, durante l'utilizzo, dovute all'effetto di alcuni fattori, come la temperatura, gli ultravioletti, l'ossigeno e l'ozono.

Quindi, i polimeri riciclati usualmente hanno proprietà e performance inferiori, rispetto al corrispondente materiale vergine, e sono utilizzati solo per applicazioni con poche esigenze.

In questi ultimi anni, uno sviluppo alternativo per promuovere l'uso della plastica riciclata, è la preparazione di contenitori con pareti costituite da 3 strati. Lo strato centrale è costituito da polimero riciclato, mentre gli strati esterni ed interni sono fatti di materiale vergine. Con questo approccio, il contatto diretto tra il polimero riciclato e, contemporaneamente, il consumatore ed il prodotto nel contenitore, è evitato.

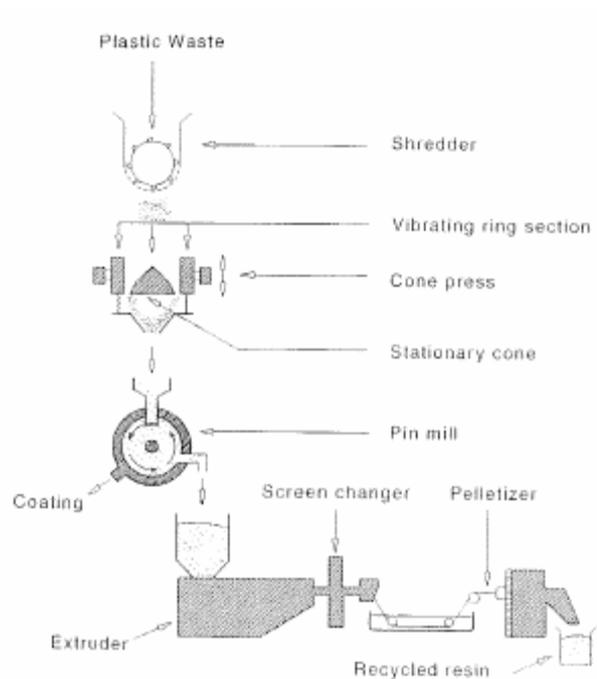


Figura 2-1: Processo per il riciclo meccanico delle plastiche [1].

2.3 IL FEEDSTOCK RECYCLING (IL RICICLO CHIMICO)

Le severe limitazioni del riciclo meccanico dei rifiuti plastici mettono in luce l'interesse ed il potenziale del feedstock recycling, detto anche riciclo chimico o terziario.

Questa tecnologia si basa sulla decomposizione dei polimeri, per mezzo del calore, di agenti chimici e catalizzatori, per ottenere una varietà di prodotti, variabili dai monomeri di partenza alle miscele di composti, principalmente idrocarburi, con possibili applicazioni come fonti di *chemicals* o *fuels*.

I prodotti derivati dalla decomposizione della plastica hanno proprietà e qualità simili a quelle dei corrispondenti prodotti preparati con metodi convenzionali.

Un'ampia varietà di procedure e trattamenti sono utilizzati per il feedstock recycling dei rifiuti plastici e delle gomme. Questi metodi sono classificati nelle seguenti categorie (vedi Figura 2-2):

- **Depolimerizzazione chimica** per mezzo di reazioni con alcuni agenti, per ottenere i monomeri di partenza;
- **Gassificazione** con ossigeno e/o vapore, per produrre gas di sintesi;
- **Decomposizione termica** dei polimeri, tramite riscaldamento in atmosfera inerte;
- **Cracking catalitico e Reforming**: la catena polimerica è scissa sotto l'effetto di un catalizzatore, che promuove le reazioni di rottura;

- **Idrogenazione:** il polimero è degradato da azioni combinate di calore, idrogeno e, in alcuni casi, di catalizzatori.

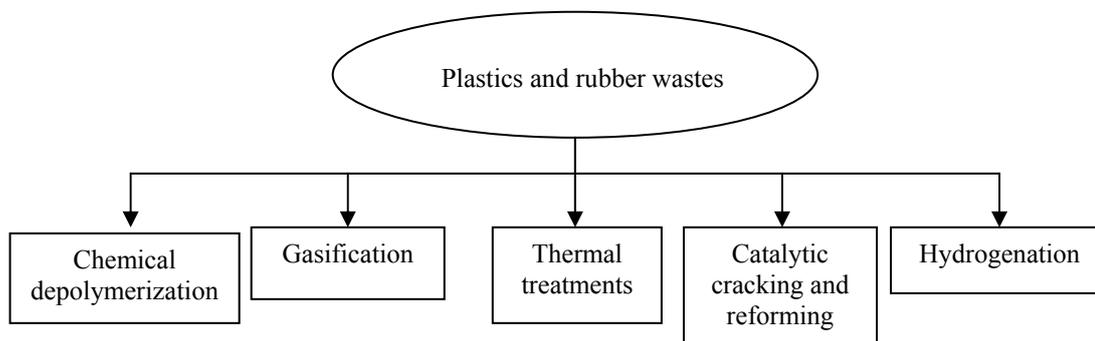


Figura 2-2: Alternative per il riciclo chimico delle plastiche e delle gomme di scarto [1].

Al giorno d'oggi, il feedstock recycling è limitato da motivi economici, piuttosto che da ragioni tecniche. Tre sono i principali fattori che determinano il vantaggio di queste alternative: il grado di separazione richiesto nei rifiuti grezzi, il valore dei prodotti ottenuti e l'investimento di capitali nelle apparecchiature del processo. Nella maggior parte dei metodi sopra citati, alcuni pretrattamenti e operazioni di separazione devono essere effettuati sui rifiuti plastici, prima del feedstock recycling, operazioni che comportano un aumento dei costi di riciclo. Secondo le fasi di separazioni richieste, i differenti metodi di feedstock recycling possono essere ordinati come segue: gassificazione < trattamenti termici \approx idrogenazione < cracking catalitico < depolimerizzazione chimica.

Molti dei progetti sul riciclo chimico dei rifiuti plastici sono falliti in passato a causa del relativamente basso prezzo dei prodotti derivati. Negli ultimi anni, c'è stato un trend positivo verso la produzione di composti di valore come gas olefinici, paraffine, carboni attivi, etc. In termini generali, il valore commerciale dei prodotti ottenuti nei differenti trattamenti, può essere ordinato così: oli termici² \approx gas sintesi < oli di idrogenazione \approx oli catalitici³ < monomeri.

E' interessante notare che i pretrattamenti richiesti e il valore dei prodotti seguono circa ordini inversi. Tuttavia, molti altri fattori dovrebbero essere inclusi per un'adeguata comparazione di queste alternative.

I principali problemi, implicati nella maggior parte dei metodi di riciclo chimico, sono:

² Oli derivanti da decomposizione termica.

³ Oli derivanti da cracking catalitico.

- alte spese per gli investimenti, specialmente negli impianti di idrogenazione;
- assenza di un volume di scarto plastico a livello regionale, per supportare il processo continuo degli impianti su larga scala. Per la gassificazione, è necessaria una capacità minima di circa 400.000-500.000 tonnellate all'anno;
- pirolisi ed idrogenazione portano ad un ampio range di prodotti finali, che devono, quindi, essere ulteriormente migliorati e processati, principalmente nelle raffinerie.

Molte compagnie petrolchimiche hanno considerato possibile realizzare il feedstock recycling dei rifiuti plastici, nelle esistenti apparecchiature di raffineria, cosa che eviterebbe la necessità di investire e costruire nuovi impianti di processo. Questa alternativa è basata sulla somiglianza della composizione elementare delle plastiche e del petrolio.

D'altronde, considerando le differenze nella produzione delle plastiche e dei prodotti derivati dal petrolio, il rifiuto plastico potrebbe essere incorporato nella produzione delle raffinerie in relativamente piccole quantità. Il principale problema associato a questo approccio è la possibile presenza di elementi e composti indesiderati (Cl, N, metalli, etc.) nel rifiuto plastico, che verrebbero così introdotti nella raffineria. In questi casi, persino un piccolo calo nel rendimento o nell'efficienza, moltiplicato per centinaia di tonnellate, avrebbe drammatici effetti sull'economia della raffineria. Di conseguenza, i rifiuti plastici dovrebbero essere intensivamente pretrattati e condizionati, prima di essere aggiunti alle frazioni del petrolio.

2.3.1 LA DEPOLIMERIZZAZIONE CHIMICA

Il riciclo chimico delle plastiche, mediante depolimerizzazione chimica, è un metodo ben affermato di recupero di monomeri originari e di sintesi di polimeri freschi, con proprietà ed applicazioni simili a quelle delle resine vergini. Tuttavia, in molti casi, il prodotto della degradazione polimerica deve essere sottoposto ad operazioni di purificazione intensive per rimuovere completamente i vari contaminanti, presenti nei rifiuti plastici. Parecchi processi commerciali sono attualmente in funzione per la depolimerizzazione chimica di **poliesteri (PET soprattutto, vedi Figura 2-3), poliuretani, poliammidi, policarbonati e poliacetati**. Queste catene polimeriche vengono spezzate mediante reazioni, che coinvolgono un certo numero di agenti chimici:

- acqua o vapore (**idrolisi**);
- glicole (**glicolisi**);
- metanolo (**metanolisi**);
- ammoniaca (**ammonolisi**);

- ammine (**amminolisi**).

In alcuni casi, condizioni supercritiche vengono usate per favorire le reazioni di depolimerizzazione. In questi ultimi anni, sono stati brevettati nuovi processi per il riciclo chimico, processi che non possono essere classificati in nessuno dei metodi sopra citati, in quanto usano più di un agente chimico, per promuovere la depolimerizzazione. Solitamente, questi metodi consistono di 2 o più steps che combinano differenti tipi di trattamento: glicolisi-idrolisi, metanolisi-idrolisi, glicolisi-metanolisi. Il principale obiettivo di questi trattamenti combinati è quello di trarre beneficio dai vantaggi di ciascun processo individuale.

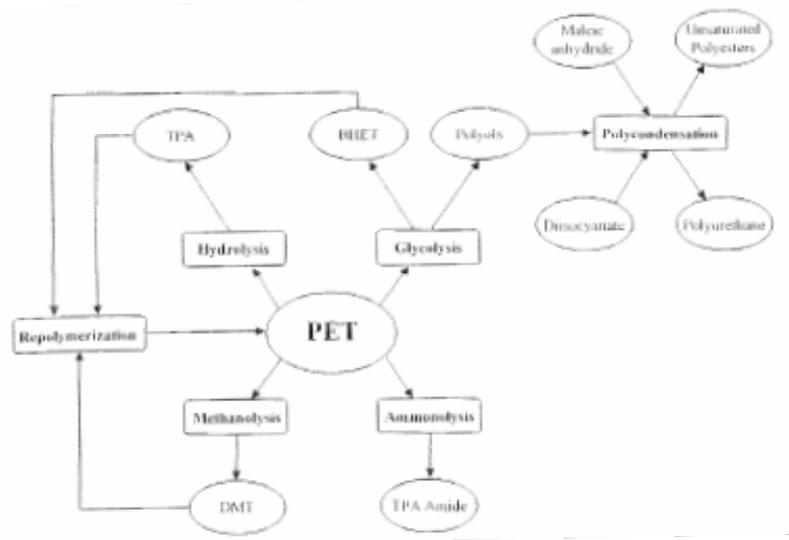


Figura 2-3: Principali alternative per la depolimerizzazione chimica del PET [1].

2.3.2 LA GASSIFICAZIONE

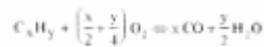
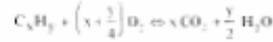
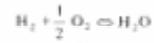
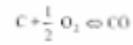
La gassificazione può essere considerata un processo di ossidazione parziale di materiali a base di carbonio, che porta alla formazione di una miscela, principalmente costituita da monossido di carbonio e idrogeno, conosciuta come *gas di sintesi* o *syngas*, poichè trova applicazione in una gran varietà di sintesi chimiche.

La gassificazione prevede la reazione dei materiali grezzi contenenti carbonio con ossigeno, aria, vapore o miscele di vapore/ossigeno e vapore/aria. La reazione si innesca in un ampio range di temperature (700-1600°C) e di pressioni (10-90 atm) (vedi Figura 2-4).

• Raw material decomposition



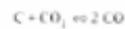
• Reactions with oxygen



• Reactions with water



• Reactions with CO₂



• Methanation reactions



Figura 2-4: Reazioni di base che avvengono durante la gassificazione dei materiali contenenti carbonio [1].

La gassificazione si era inizialmente sviluppata per la conversione in carbone, ma era stata anche applicata al trattamento di frazioni di petrolio pesanti e di gas naturale. In queste ultime 2 decenni, la gassificazione è stata anche investigata come metodo per ottenere *chemicals* di valore, da prodotti derivati da biomasse e residui solidi organici. Oggi, la gassificazione può essere considerata un efficace trattamento per la degradazione e la conversione dei rifiuti polimerici. Uno dei maggiori vantaggi di questo processo è che non è necessario separare i differenti polimeri, presenti nei rifiuti plastici. Inoltre, in molti casi, i rifiuti plastici sono gassificati dopo essere stati mescolati con altri componenti provenienti dai rifiuti solidi. Tuttavia, la convenienza economica del processo di gassificazione dipende fortemente dal valore delle possibili applicazioni dei gas di sintesi, come fonte energetica attraverso la combustione, oppure per la sintesi di vari *chemicals* (metanolo, ammoniaca, idrocarburi, acido acetico, etc.). Solo in quest'ultimo caso, la gassificazione è un metodo di feedstock recycling, per i materiali plastici.

Oltre alla gassificazione, esistono altri trattamenti di ossidazione dei rifiuti plastici e delle gomme, escludendo la combustione totale. Questi metodi, benché siano relativamente

sconosciuti, possono essere di grande interesse, nel futuro, per la degradazione chimica dei rifiuti polimerici.

2.3.3 I PROCESSI TERMICI

Esistono differenti metodi e processi per scindere le catene polimeriche, semplicemente mediante trattamenti ad alta temperatura, in atmosfera inerte. E' a partire dal 1970 che la degradazione termica delle plastiche e della gomma inizia ad essere considerata un'alternativa interessante per il feedstock recycling di tali rifiuti.

La decomposizione termica dei polimeri può essere considerata un processo di depolimerizzazione solo in pochi casi. Così, il polistirene (PS) e il polimetilmetacrilato (PMMA) sono esempi di polimeri che possono essere termicamente degradati, con la formazione di alte rese nel monomero corrispondente. Tuttavia, per la maggior parte dei polimeri, la decomposizione termica porta a complesse miscele di prodotti, contenenti basse concentrazioni di monomero. Il tipo e la distribuzione dei prodotti, derivanti dalla degradazione termica di ciascun polimero, dipende da un certo numero di fattori: dal polimero stesso, dalle condizioni di reazione, dal tipo e dalle condizioni del reattore, etc.

Tra le variabili di reazione, è ovvio che la temperatura è parecchio importante, poiché influenza sia la conversione del polimero, sia la distribuzione dei prodotti. In termini generali, fino a 4 frazioni di prodotti si possono ottenere dalla decomposizione termica dei materiali plastici: gas, oli, cere e un residuo solido. Al crescere della temperatura, anche la frazione di gas aumenta e il residuo solido appare come un solido tipo carbone, a causa dell'aumento delle reazioni che trasformano gli idrocarburi in coke.

Sono stati sviluppati numerosi processi a temperatura elevata (>600°C), puntando sulla produzione di grandi quantità di gas, ricchi in idrocarburi olefinici e, in misura inferiore, su oli aromatici.

Si è ottenuta una maggior produzione di etilene e di propilene, lavorando con sistemi ad alte velocità di riscaldamento e a bassi tempi di residenza. Inoltre, il rendimento in olefine può essere significativamente aumentato, qualora il cracking della plastica avvenga in presenza di vapore.

D'altro canto, parecchi processi sono stati recentemente sviluppati lavorando a basse temperature, solitamente attorno ai 500°C. In questo caso, il principale prodotto è una frazione oleosa comprendente una miscela di paraffine lineari e di α -olefine, con un basso

contenuto in idrocarburi aromatici. Spesso, questi liquidi sono ulteriormente migliorati mediante idrogenazione, preferenzialmente nelle raffinerie.

In altri casi, gli oli prodotti, mediante degradazione delle plastiche a bassa temperatura, sono stati impiegati come fonte di paraffine, con una gran varietà di potenziali applicazioni.

Alcuni studi sono recentemente apparsi sul processo termico combinato di rifiuti plastici con carbone e materiali ligneocellulosici, tentando di aumentare il contenuto in idrogeno.

Quindi, una gran varietà di prodotti e di applicazioni può essere prevista dalla decomposizione termica dei materiali polimerici: fuel gas, gas olefinici da utilizzare nelle sintesi chimiche, nafta e distillati intermedi, frazioni di oli, paraffine ed olefine a lunga catena, coke, etc.

I processi termici sono principalmente utilizzati per il feedstock recycling dei *polimeri di addizione*, mentre i *polimeri di condensazione* sono preferibilmente depolimerizzati mediante reazioni con alcuni agenti chimici.

I polimeri di addizione sono: polietilene (PE), polipropilene (PP), polistirene (PS) e polivinilcloruro (PVC), che sono anche i principali componenti dei rifiuti plastici; i polimeri di condensazione, invece, sono polimeri come i poliammidi, i poliesteri (per esempio il PET) e i poliuretani.

E' ampiamente accettato che la degradazione termica avviene attraverso meccanismi radicalici, principalmente secondo 2 modalità, ossia:

- cracking *end-chain*, dove si forma una molecola piccola e un frammento polimerico a lunga catena;
- scissione *random-chain*, che avviene in un punto qualunque del polimero di base, portando alla formazione di frammenti polimerici più piccoli dei prodotti primari, che alternativamente possono essere soggetti ad ulteriori reazioni di random cracking.

Nel primo caso, si ottengono alte concentrazioni del monomero di partenza, ma questo meccanismo è predominante solo nella degradazione termica di pochi polimeri, come il PS e il PMMA.

Per gli altri polimeri, la scissione random-chain è la modalità principale, che porta alla formazione di miscele di prodotti molto complesse.

Quanto le poliolefine si decompongano termicamente, dipende dalla presenza di ramificazioni e di sostituzioni laterali nel polimero di base. Di conseguenza, è solitamente osservato il seguente ordine di degradazione termica: HDPE < LDPE < PP < PS.

Durante il processo su miscele di plastiche e di rifiuti plastici reali, un aspetto cruciale è l'esistenza di interazioni tra i differenti componenti, che può causare cambiamenti nella distribuzione dei prodotti, rispetto alla degradazione del polimero preso individualmente.

Un ampio numero di processi e reattori è stato sviluppato per la conversione termica dei rifiuti plastici e della gomma: serbatoi mescolati, forni rotanti, letti fluidizzati, reattori a letto circolante, estrusori a vite, etc. Molti studi, condotti negli ultimi anni, sono stati fatti su reattori a sabbia fluidizzata o reattori a letto circolante. Inoltre, parecchi lavori sono recentemente apparsi sulla degradazione di plastiche in presenza di solventi.

2.3.3.1 IL POLIETILENE (PE)

Il PE è il polimero presente in maggiori quantità nei rifiuti plastici. Sia il PE a bassa densità, che quello ad alta densità si trovano in grandi quantità nei rifiuti plastici. Il comportamento termico e la stabilità di queste 2 poliolefine sono differenti. La Figura 2-5 confronta la TGA di un HDPE e di un LDPE, in atmosfera di azoto. Si osserva che la degradazione dell'LDPE inizia a temperature minori rispetto all'HDPE, cosa probabilmente dovuta al più alto grado di ramificazioni presenti nell'LDPE, in quanto vengono forniti un maggior numero di carboni terziari, attivi per lo step iniziale di degradazione. In entrambi i casi, le poliolefine si volatilizzano completamente al di sotto dei 500°C.

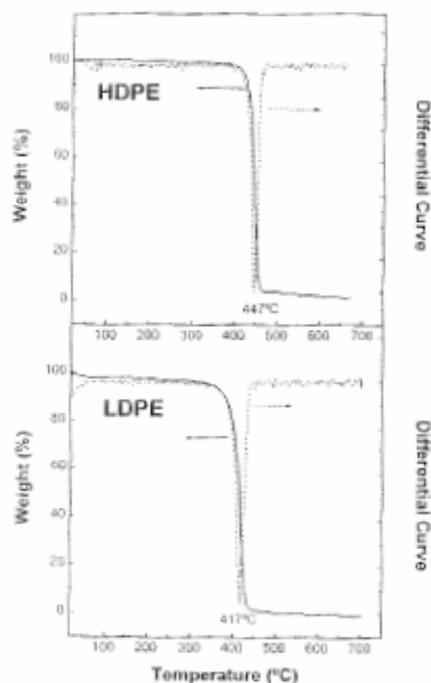


Figura 2-5: TGA dell'HDPE e dell'LDPE in atmosfera di azoto.

I prodotti ottenuti dalla decomposizione termica del PE dipendono fortemente dalla temperatura di degradazione e dal tipo di reattore. La maggior parte degli studi presenti in letteratura sulla decomposizione termica del PE, si focalizza sul cracking della poliolefina, mediante trattamenti ad alte temperature (usualmente sopra i 600°C); solo pochi articoli trattano la pirolisi di PE a minori temperature.

Darivakis et al. [2] hanno condotto il cracking del PE in un campionario riscaldato elettricamente, sotto un flusso d'elio. La perdita in peso del polimero risulta praticamente completa a 700°C, recuperando 2 frazioni di prodotti: gas e condensabili, questi ultimi formati da oli e da prodotti volatili, con un maggior peso molecolare. Con una velocità di riscaldamento di 1000°C/s, il PE volatilizza al 100% in circa 0,7-0,8 s.

Kaminsky [3] ha studiato il cracking del PE usando un reattore a letto di sabbia fluidizzato. La Figura 2-6 mostra l'evoluzione dei principali prodotti, ottenuti al variare della temperatura, nel range 650-810°C.

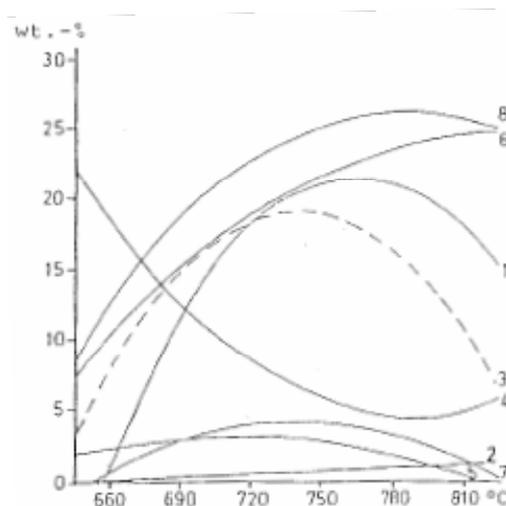


Figura 2-6: Distribuzione dei prodotti ottenuta nella pirolisi del PE, a differenti temperature: metano (1); idrogeno (2); etilene (3); propilene (4); ciclopentadiene (5); benzene (6); toluene (7); benzene+toluene (8) [3].

Questi prodotti sono idrocarburi leggeri, con un'alta quantità di olefine e di aromatici. Anche metano e idrogeno libero sono rilevati in quantità significative. I cambiamenti maggiori nella distribuzione dei prodotti si osservano quando la temperatura aumenta: il propilene diminuisce, l'etilene passa per un punto di massima produzione e il benzene aumenta fino a raggiungere un valore massimo del 25% in peso. Si osserva anche la formazione di un evidente picco di massimo nella produzione di metano, con un 20% in peso di rendimento, attorno ai 760°C.

Il cracking in un reattore a letto fluidizzato è stato investigato anche da *Scott et al.* [4]. I maggiori prodotti sono idrocarburi gassosi, con un rendimento attorno al 60%, alle temperature di 730 e 790°C, nonostante si ottengano anche significative quantità di condensabili (circa il 30%). La frazione gassosa è ricca in olefine, specialmente in etilene. Inoltre, si ricava una selettività del 31,1% in peso del monomero, a 790°C.

Conesa et al. [5] hanno investigato la distribuzione dei prodotti ottenuti dal cracking di 2 tipi di polietilene, con differenti gradi di ramificazioni, anche in questo caso usando un reattore a letto fluido, a temperature comprese tra i 500 e i 900°C e differenti tempi di residenza. I principali prodotti osservati nei gas, uscenti dal reattore di pirolisi, sono metano, etano, etilene, propano, propilene, acetilene, butano, butene, pentano, benzene, toluene, xilene e stirene. Alle minori temperature studiate (500 e 600°C), si rilevano significative quantità di oli e cere, in aggiunta ai prodotti gassosi. Si è osservato che più il polietilene è ramificato, maggiore è la resa in prodotti aromatici. Quindi, si ottengono rese in benzene, al di sopra del 20%, dalla pirolisi del PE ramificato, a 800°C. Gli autori suggeriscono che la formazione di alte quantità di composti aromatici può derivare dalla sottrazione intramolecolare di un atomo di idrogeno, dando origine ad un anello aromatico più stabile.

Williams e Williams [6] hanno studiato il cracking di HDPE e LDPE in un reattore a letto fisso. In ciascun esperimento, la temperatura è stata variata tra i 25 e i 700°C. I prodotti sono spazzati via dal fondo del reattore da un flusso di azoto e separati in differenti frazioni, mediante condensazione a diverse temperature. Si recuperano principalmente 2 frazioni di prodotti, dal cracking dell'HDPE e dell'LDPE: gas, con un rendimento del 15-17% e oli, con una resa variabile tra 80-84% in peso. I gas sono ricchi in etilene, propilene e butene, con basse quantità di idrocarburi saturi (metano, etano, propano e butano). Gli oli prodotti sono analizzati con un FTIR e un GPC e sono essenzialmente formati da idrocarburi alifatici, con una certa quantità di gruppi olefinici, con punti di ebollizione compresi tra i 100 e i 500°C. Dal confronto con precedenti studi di pirolisi, in reattori a letto fluido, si deduce che l'alta quantità di oli, ottenuta nel reattore a letto fisso, è probabilmente dovuta alle notevoli differenze nel tipo di contatto polimero-azoto e alla quantità di calore trasferito nei 2 diversi tipi di reattori di pirolisi.

La composizione degli oli, formati dalla degradazione del PE, è stata investigata da numerosi autori.

La Figura 2-7 illustra un gascromatogramma, corrispondente alla frazione oleosa ottenuta dalla pirolisi di un LDPE a 420°C. La maggior parte dei prodotti presenti in questa frazione appartiene al range C5-C22. Il segnale di ciascun numero di atomi di carbonio si risolve in 2

picchi, che corrispondono all'alcano lineare e all'1-alchene. In alcuni casi, si osserva anche un piccolo terzo picco, che indica la presenza del diene corrispondente.

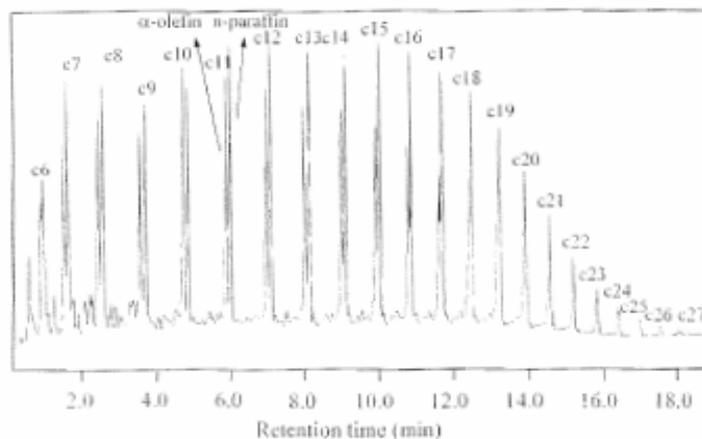


Figura 2-7: Analisi al GC degli oli ottenuti dal cracking di LDPE a 420°C, 90 min [7].

In accordo con *Wampler* [8], il rapporto diene/alcano cresce all'aumentare della temperatura di cracking, a causa dell'aumento della rottura dei legami C-H, che genera idrogeni elementari e favorisce la formazione di carbone.

Recentemente, la pirolisi del PE è stata sperimentata a temperature comprese tra i 650 e gli 850°C, in un nuovo tipo di reattore, detto reattore a cono rotante ([9], [10]). A 725°C, usando un reattore bench-scale, l'80% delle poliolefine è convertito in gas, mentre il restante 20% è una frazione liquida, composta da prodotti tipo cere e composti aromatici. I gas, in questo caso, sono ricchi in metano e in olefine C1-C4.

Inoltre, usando un impianto pilota, si ottiene un optimum nella resa in gas alcheni a 750°C, poiché a temperature inferiori il prodotto liquido intermedio non viene convertito, mentre alte quantità di metano e aromatici compaiono a temperature maggiori.

Condizioni di ultrapirolisi (alte temperature e bassi tempi di reazione) sono state applicate da *Lovett et al.* [11] per la decomposizione di LDPE, usando un reattore a letto fluidizzato internamente circolante, costituito da sabbia calda. Il tempo di residenza della poliolefina è di 600 ms. Operando in un range di temperatura di 780-860°C, questo reattore permette di aumentare la resa in gas a valori attorno al 90% in peso. Questi gas sono soprattutto etilene, metano e propilene e, in minori quantità, butene, butadiene ed etano. Si è osservata una resa in etilene oltre il 37% in peso a 865°C, dimostrando che con l'ultrapirolisi del PE è possibile tornare al monomero di partenza. Gli autori hanno attribuito gli alti rendimenti in gas, ottenuti in questo reattore, all'utilizzo di tempi di residenza molto bassi, che evitano reazioni

secondarie dei prodotti primari di pirolisi, che portano alla formazione di aromatici e alla produzione di condensabili.

Anche *Cozzani et al.* [12] hanno studiato la pirolisi del PE in un reattore a letto fisso, variando sia la temperatura (500-800°C) che il tempo di residenza. In contrasto con gli studi precedentemente descritti, questi autori osservano la formazione di 3 frazioni di prodotti: gas e oli, che sono spazzati fuori dal reattore da un flusso di azoto, e carbone (o coke), che rimane nel reattore come residuo solido. La resa in coke aumenta con la temperatura di pirolisi. Quindi, mentre a 500°C la formazione di carbone è trascurabile, a temperature di 700-800°C il rendimento in coke raggiunge valori superiori al 20%. In accordo con gli autori, il carbone proviene da un processo secondario che coinvolge il cracking degli oli precedentemente formati. Questa è la ragione dell'assenza di residuo solido, dopo la completa conversione di PE, quando la pirolisi è condotta in sistemi che non permettono che abbiano luogo le reazioni di cracking degli oli, come nel caso delle reazioni sotto vuoto o della flash pirolisi. Ulteriori studi si sono focalizzati sulla determinazione delle proprietà e delle possibili applicazioni del coke, ottenuto dalla pirolisi del PE.

Un altro fattore che influenza fortemente la pirolisi del PE è la presenza di vapor d'acqua.

Sinn et al. [13] hanno osservato variazioni nella distribuzione dei prodotti, ottenuti dal cracking del PE a 800°C, in un reattore a letto fluido, all'aumentare della concentrazione del vapore. Significativi miglioramenti si ottengono nelle rese in etilene e propilene, mediante cracking in presenza di vapore, mentre la resa nei composti aromatici è fortemente ridotta e la formazione di carbone annullata. Inoltre, si sono rilevati alcuni ossidi di carbonio nei gas, cosa che indica che il vapore non è chimicamente inerte, ma che hanno luogo anche alcune reazioni di gassificazione. Questi effetti positivi della presenza del vapore, nella degradazione termica delle poliolefine, ha portato allo sviluppo di processi per la produzione di olefine, mediante il cosiddetto steam-cracking ([14], [15]).

In contrasto con questi studi di pirolisi, che tentano di massimizzare la resa in gas, il cracking termico di PE, a basse temperature, è usualmente orientato verso la produzione della frazione oleosa/cerosa.

Recentemente, sono stati proposti molti processi per la produzione di cere paraffiniche, mediante pirolisi di rifiuti, contenenti PE.

Gli autori propongono molte possibili applicazioni per queste cere: il mescolamento con petroli commerciali, isolamenti elettrici, carta carbone, inchiostri, grassi, lubrificanti, etc.

2.3.3.2 IL POLIPROPILENE (PP)

Il polipropilene è una poliolefina che si trova in alte concentrazioni nei rifiuti plastici. Dei differenti tipi di PP, quello isotattico è il più largamente utilizzato su scala commerciale e per questo è il tipo predominante nei rifiuti plastici. Rispetto al PE, le molecole di base del PP sono caratterizzate dalla presenza di gruppi metilici laterali, con ciascuno un carbonio secondario. Questo fatto implica che la metà dei carboni, in una catena di PP, sono carboni terziari e così, in conseguenza della loro maggiore reattività, il PP è degradato termicamente ad una velocità maggiore del PE. Quindi, come mostra la Figura 2-8, la perdita di peso di un PP, visibile in una TGA, inizia ad una temperatura inferiore rispetto ad un HDPE o ad un LDPE.

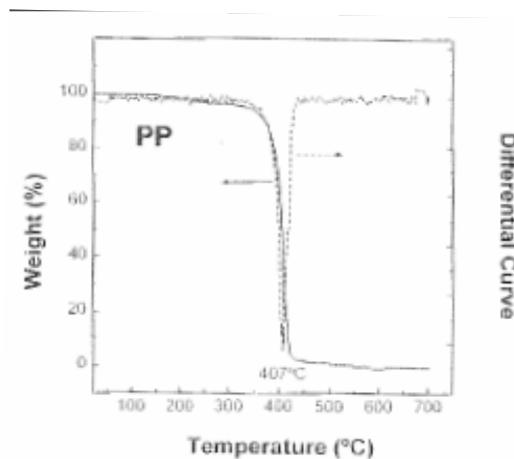


Figura 2-8: TGA di un PP in atmosfera di azoto.

Una dettagliata descrizione del meccanismo di decomposizione termica del PP è stata data da *Kiran e Gillham* [17]. Anche *Westerhout et al.* [18] hanno recentemente rivisto i modelli cinetici e i parametri riportati in letteratura, per descrivere la degradazione termica del PP. In accordo con la Figura 2-8, si possono ottenere prodotti volatili dalla pirolisi del PP, a temperature al di sotto di 400°C.

Così, *Tsuchiya e Sumi* [19] conducono la degradazione termica del PP a temperature variabili tra i 360 e i 400°C, sotto vuoto. Ottengono gas con un alto contenuto in propilene, ma si producono anche idrocarburi più pesanti, soprattutto pentano.

Kiang et al. [20] hanno studiato il cracking termico di propilene isotattico e atattico, osservando che il PP isotattico degrada più velocemente di quello atattico. Si ottiene una conversione del PP isotattico al di sopra dell'80%, a 414°C, in meno di 20 minuti, e si ottiene una formazione di gas e liquidi in rapporto di 30/70% in peso circa. Mentre i gas contengono

un'elevata quantità di propilene, la frazione liquida consiste principalmente di olefine ramificate come 2-metil-1-pentene, 2,4-dimetil-1-eptene e 2,4,6-trimetil-1-nonene.

La pirolisi del PP, a temperature superiori ai 600°C, è stata condotta in reattori e sistemi, simili a quelli precedentemente descritti per la pirolisi del PE.

Usando un reattore a letto fluido per la decomposizione del PP, a 740°C, *Kaminsky et al.* [21] hanno ottenuto un rendimento del 57,3% in gas, contenente soprattutto metano, etilene e propilene. La frazione liquida, ottenuta con una resa del 40% in peso circa, è formata, in proporzioni simili, da composti alifatici e aromatici. Si sono ottenuti significanti rendimenti in benzene e toluene.

Westerhout et al. [9], [10] hanno studiato la pirolisi del PP in un reattore a cono rotante. A 750°C, si producono gas con una resa attorno al 95%, gas costituiti principalmente da propilene, etilene, butadiene e metano.

Al contrario, *Williams e Williams* [6], lavorando con un reattore a letto fisso, ad una temperatura di pirolisi di 700°C, hanno ottenuto una resa in gas soltanto del 15% in peso. Come nel caso del PE, alte quantità di oli, prodotte con questi sistemi, sono probabilmente dovute a velocità di riscaldamento della massa di reazione più basse e ad un più scadente contatto con la fase gas, rispetto alla pirolisi nei reattori a letto fluidizzato o circolante.

2.3.3.3 IL POLISTIRENE (PS)

Le plastiche polistireniche costituiscono una parte significativa dei rifiuti industriali e domestici. Come nel caso del polipropilene, metà dei carboni presenti nella catena del polistirene sono terziari, a causa della presenza di gruppi benzenici laterali. Quindi, anche la degradazione termica del PS avviene a temperature relativamente basse. La TGA del PS in atmosfera di azoto (Figura 2-9) mostra che il cracking termico di questo polimero inizia a temperature attorno ai 350°C, con la formazione di volatili.

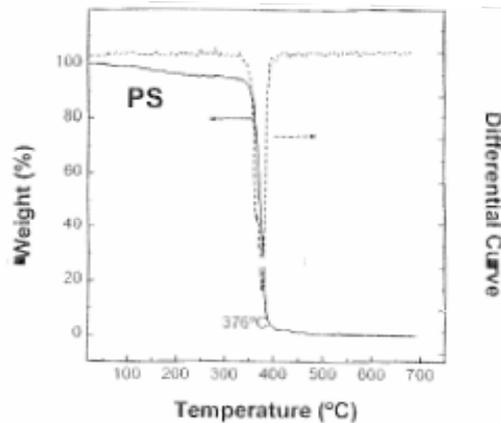


Figura 2-9: TGA di un PS in atmosfera di azoto.

Descrizioni dettagliate sui meccanismi di degradazione termica del PS si possono trovare in letteratura. Numerosi studi sono stati effettuati sulle cinetiche di decomposizione termica del PS, basate principalmente sulle TGA, che sono state recentemente riassunte da *Westerhout et al.* [18].

Inoltre, è stato recentemente sviluppato un modello per descrivere l'evoluzione della distribuzione del peso molecolare, durante la degradazione termica del PS [22].

La formazione di radicali, durante la degradazione termica del PS, è stata confermata da *Carniti et al.* [23], attraverso misure ESR, all'interno di tubi sigillati.

Nella maggior parte dei lavori riportati, il prodotto ottenuto in maggior quantità è il monomero di partenza. Questo risultato è valido sia ad alte che a basse temperature di degradazione. Quindi, il PS è uno dei pochi polimeri che può essere depolimerizzato termicamente.

Schroder e Ebert [24] hanno studiato la degradazione termica del PS, a temperature di circa 300°C.

Dall'evoluzione della distribuzione dei prodotti nel tempo, gli autori hanno identificato 3 tipi di prodotti: prodotti primari, prodotti finali stabili e prodotti intermedi.

Zhang et al. [25] hanno riportato che la degradazione termica del PS, in un reattore a letto fisso, a 350°C, sotto un flusso di azoto, porta ad una selettività dello stirene pari al 70% in peso, con una conversione superiore all'80%. Altri prodotti identificati sono: lo stirene dimero, l' α -metilstirene, toluene ed etilbenzene.

Una differente distribuzione dei prodotti è stata osservata da *Carniti et al.* [26], a temperature comprese tra i 360 e i 420°C, all'interno di tubi in vetro, sigillati sotto vuoto. In questo caso, i prodotti principali osservati sono toluene ed etilbenzene, invece che stirene.

La diminuzione del rapporto stirene/etilbenzene, sia con il tempo di reazione, sia con l'aumento della temperatura, suggerisce che lo stirene si forma inizialmente e poi si converte ulteriormente in etilbenzene. Questa trasformazione secondaria avviene perché i tubi sigillati non consentono allo stirene ed ai composti volatili di abbandonare la zona di reazione, al contrario dei reattori aperti.

Williams et al. [27] hanno analizzato in dettaglio la composizione degli oli prodotti, durante la degradazione del PS a 500°C, in un reattore batch, con cracking secondario dei prodotti volatili a 500-600 e 700°C. I principali prodotti ottenuti sono stirene, benzene, xilene, toluene, oligomeri dello stirene ed un certo numero di derivati alchilici dello stirene. Inoltre, si sono rilevate anche significative concentrazioni di una varietà di idrocarburi policromatici (PAH): fenantreni, fluoranteni, benzopireni, crisene, etc. Molti di questi composti sono riconosciuti come agenti mutageni e/o cancerogeni, quindi la loro presenza può limitare la possibile applicazione degli oli della pirolisi del PS direttamente come fuel. La concentrazione dei PAH aumenta con la temperatura del cracking secondario.

Murakata et al. [28], [29] hanno studiato l'effetto di differenti solventi sulla degradazione termica del PS, in un range di temperatura variabile tra i 250 e i 450°C. Gli esperimenti sono stati condotti in un'autoclave miscelata. In accordo con gli autori, la degradazione termica dei polimeri in soluzione può essere vantaggiosa, perché non è ostacolata dai trasferimenti di massa e di calore, limitazioni presenti quando i polimeri sono trattati termicamente allo stato puro. La presenza del solvente influisce sia sulla conversione del PS, che sulla distribuzione del prodotto.

Le maggiori conversioni si sono ottenute con i solventi fenolici. Inoltre, in contrasto con la degradazione convenzionale del PS, si sono ottenute relativamente basse rese in stirene, mentre i principali prodotti osservati sono etilbenzene e toluene. Queste differenze sono probabilmente dovute al fatto che lo stirene, che si forma inizialmente, rimane nel reattore, e questo favorisce la sua ulteriore conversione nei prodotti finali osservati.

La degradazione in presenza di solventi è stata applicata anche alla conversione di altri polimeri stirenici. I risultati ottenuti indicano che l'effetto del solvente sulla degradazione di questi polimeri è fortemente influenzato dalla temperatura.

Un nuovo approccio alla degradazione termica del PS è stato recentemente sviluppato da *Beltrame et al.* [30], basato sulla conversione del PS in presenza di acqua. Gli esperimenti sono stati condotti a temperature comprese tra 300 e 350°C, in autoclavi chiuse, sotto pressione e in atmosfera di argon. Dalle variazioni nella distribuzione dei prodotti nel tempo, è stata confermata la natura intermedia dello stirene, che poi viene ulteriormente convertito in

toluene ed etilbenzene. Quindi, lo stirene può essere selettivamente ottenuto con questo tipo di sistemi, solo se si utilizzano bassi tempi di reazione.

La presenza dell'acqua causa un aumento nel rendimento sia dei prodotti leggeri, che nella selettività dello stirene. Gli autori propongono che l'acqua diminuisca la velocità delle reazioni di cracking secondario e le reazioni di crosslinking, portando alla formazione di residui solidi.

Ericsson [31] riporta che la degradazione del PS in un pirolizzatore commerciale porta ad un rendimento in stirene superiore al 60%. Un aumento della temperatura di pirolisi causa un abbassamento nella produzione del monomero. La maggior resa in stirene (circa pari all' 85% in peso) è stata ottenuta a 600°C.

Risultati simili sono stati ottenuti da *Audisio e Bertini* [32], durante lo studio della pirolisi del PS tra i 600 e i 750°C: essi hanno osservato una resa in stirene variabile tra il 70 e il 90%. In contrasto con la degradazione del PS a basse temperature, si sono rilevate significative quantità di benzene, nei prodotti di pirolisi. La resa in stirene risulta anche correlata con il peso molecolare del PS iniziale. Catene più lunghe di PS portano a maggiori quantità di stirene. L'alta selettività dello stirene, durante la pirolisi del PS, non sembra dipendere dal tipo di reattore utilizzato.

Così, *Sinn e al.* [13] riportano rese in stirene del 79,8 e del 71,6%, quando la pirolisi viene condotta in un reattore a letto di sabbia fluidizzato, a 640 e 740°C, rispettivamente.

Rese in stirene superiori al 92% sono state recentemente riportate da *Lovett e al.* [11], durante la pirolisi del PS, in un microreattore, ad alte temperature (965°C) e utilizzando tempi di residenza molto brevi (500ms).

2.3.3.4 IL POLIVINILCLORURO (PVC)

Il polivinilcloruro è un polimero con un ampio range di applicazioni commerciali. Tuttavia, il suo utilizzo è stato oggetto di accese controversie negli ultimi anni, a causa del suo alto contenuto in cloro. Approssimativamente il 56% del polimero è costituito da HCl, che viene rilasciato a temperature relativamente basse, creando condizioni tossiche e corrosive. Inoltre, per molte applicazioni del PVC, è necessario aggiungere significanti quantità di altri composti (plasticizzanti, stabilizzanti, antiossidanti, etc.), che saranno poi anche presenti nei rifiuti in PVC. L'interazione tra questi agenti e il PVC, durante la degradazione, è stata studiata in letteratura e può portare alla formazione di vari composti organici indesiderati, contenenti Cl. Quindi, il trattamento dei rifiuti contenenti PVC non è un'operazione facile.

Il PVC è un polimero caratterizzato da una bassa stabilità termica, quindi, numerosi studi hanno esaminato il suo comportamento termico. La presenza di differenti tipi di siti difettosi, all'interno delle catene polimeriche, è stata proposta per spiegare il rilascio di HCl dal PVC a basse temperature. Inoltre, la bassa stabilità termica del PVC è stata correlata alla presenza di residui di alcuni additivi, usati nella reazione di polimerizzazione. Il ruolo principale svolto dagli stabilizzatori, aggiunti al PVC, è quello di diminuire la velocità di deidroclorinazione.

Come conseguenza della bassa temperatura di rimozione dell'HCl, la decomposizione termica del PVC è un processo a 2 stadi: una deidroclorinazione del polimero, per formare una struttura macromolecolare polienica, seguita dal cracking e dalla decomposizione del poliene.

La figura 3.9 presenta una tipica TGA di un PVC, mostrando chiaramente 2 stadi di perdita di peso, che corrispondono a ciascuno dei 2 stadi di decomposizione. La prima trasformazione avviene in un range di temperatura di 200-360°C, con una perdita di peso del 58%, che è perfettamente correlabile con il teorico contenuto di HCl. Anche una piccola quantità di benzene e di altri idrocarburi sono stati rilevati nei gas generati in questo step. L'analisi chimica del residuo, dopo il trattamento a 375°C, non rileva la presenza di cloro elementare. Questo risultato indica che la maggior parte del Cl, presente nel polimero iniziale, può essere rimossa mediante un trattamento a bassa temperatura, tecnica che è alla base dei molti processi sviluppati per il trattamento dei rifiuti plastici contenenti PVC.

La seconda perdita di peso inizia alla temperatura di circa 380°C e si estende fino un po' sopra ai 500°C. I prodotti volatili, che si formano in questo stadio, sono una complessa miscela di idrocarburi alifatici, olefinici e aromatici. Sono stati identificati più di 170 prodotti nei gas che si formano durante il secondo step. La perdita in peso non va a completamento, ma si ottiene un residuo solido, dopo il riscaldamento a 600°C, valutabile in circa il 10% del PVC di partenza. La quantità di questo residuo dipende da alcuni fattori, come la temperatura finale e la velocità di riscaldamento, durante l'esperienza di TGA.

Anche informazioni di tipo meccanico, sulla degradazione termica del PVC, si possono derivare dalla curva DSC, mostrata in Figura 2-10. 2 larghi picchi endotermici si osservano a 286 e a 446°C. Il primo indica che lo step di deidroclorinazione, in cui avviene la rottura del legame C-Cl, è una reazione endotermica.

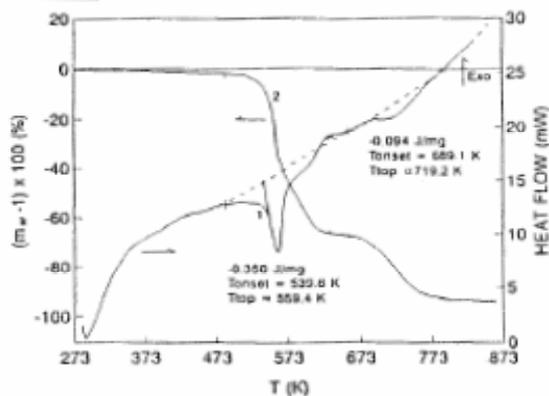


Figura 2-10: Curve DSC (1) e TGA (2) di un PVC, in atmosfera di azoto (5K/min) [33].

Molti autori hanno proposto che lo step di deidroclorinazione del PVC è una reazione autocatalizzata dal rilascio di HCl. Questo fenomeno è stato dimostrato da *Patel et al.* [34], che hanno studiato la degradazione di campioni di PVC, precedentemente trattati con gas di HCl, a differenti temperature. La deidroclorinazione di un PVC, trattato con HCl, avviene in quantità maggiore e ad una più alta velocità, rispetto al caso di un PVC non trattato. Confrontando i risultati a differenti temperature, gli autori hanno osservato che l'energia di attivazione di questo processo è del 20% inferiore per il PVC trattato, confermando il ruolo autocatalitico dell'HCl, durante la degradazione del PVC. Ulteriori esperimenti hanno dimostrato che l'autocatalisi avviene anche con la normale formazione dell'HCl, durante la degradazione.

Sinn et al. [13] hanno condotto la degradazione del PVC in un reattore a letto di sabbia fluidizzato a 740 e 845°C. Oltre a circa il 56% in peso di HCl, si sono ottenuti altri prodotti, come metano, etilene, benzene, toluene e naftaline. Si produce anche circa l'8,8% in peso di carbone residuo.

Oudhuis et al. [35] hanno studiato gli effetti di alcuni degli additivi tipici, aggiunti al PVC, sulla sua degradazione termica. Essi hanno utilizzato 3 differenti campioni di PVC, come materiali di partenza: un PVC puro vergine, un PVC rigido, che incorpora degli stabilizzanti metallici e un PVC flessibile, preparato con l'aggiunta di stabilizzanti metallici e un plasticizzante, partendo dal PVC vergine. Nel caso del PVC rigido, si osserva una certa influenza degli stabilizzanti metallici, in quanto la degradazione del PVC si sposta verso temperature maggiori. Questo comportamento era atteso, in quanto gli stabilizzanti sono aggiunti al PVC, per ritardare la deidroclorinazione. Per quanto riguarda il PVC flessibile, appare un nuovo picco a bassa temperatura, a causa dell'evaporazione del plasticizzante, benché non si osservi nessuna influenza sulla degradazione del PVC in sé. Poiché il

plasticizzante è rilasciato prima dell'inizio della degradazione del PVC, è possibile separare e riciclare il plasticizzante, durante il processo termico dei rifiuti in PVC. D'altra parte, sia con il PVC rigido che con quello flessibile, si osserva un aumento nella quantità di residuo solido finale, aspetto che è stato attribuito all'effetto di carbonizzazione, promosso dagli stabilizzanti.

In modo analogo, *Oudhuis et al.* [35] hanno investigato anche la formazione di HCl, a temperatura costante, per il PVC vergine, rigido e flessibile, concludendo che gli stabilizzanti, presenti in questi materiali, diminuiscono la velocità di formazione di HCl, specialmente alle temperature minori. Gli autori hanno anche studiato la possibile formazione di dibenzodiossine policlorinate (PCDD) e di dibenzofurani policlorinati (PCDF), durante il trattamento del PVC vergine e rigido, a 352°C, in atmosfera inerte. Gli oli prodotti sono costituiti principalmente da benzene, toluene, naftaline ed antracene, con un contenuto in cloro al di sotto dello 0,01% in peso, sotto forma di clorobenzene e clorotoluene, cosa che riduce chiaramente il valore commerciale di questi oli. Inoltre, le emissioni di PCDD e di PCDF, durante il trattamento isoterma a 352°C, sono al di sotto dei 200 ppt, per entrambi i tipi di PVC. Al contrario, quando questo trattamento è condotto in un'atmosfera ossidante, i livelli di emissione di questi composti aumentano di fattori compresi tra 10 e 1000. Questi risultati mostrano che non esistono problemi di emissioni di PCDD e di PCDF, nella degradazione del PVC a bassa temperatura.

2.3.3.5 ALTRE PLASTICHE

Altri tipi di plastiche, di cui può essere interessante studiare comportamento termico e conversioni, sono il polimetilmetacrilato (PMMA) e il polietilentereftalato (PET), entrambi polimeri di condensazione.

I polimeri di condensazione vengono depolimerizzati più efficacemente mediante chemiolisi. Tuttavia, la conoscenza della loro stabilità e dei prodotti derivanti dalla loro decomposizione termica è di grande interesse, poiché, in molti casi, essi sono presenti come contaminanti nei rifiuti, contenuti in aggiunta ai polimeri.

Il PMMA è una delle poche plastiche che può essere termicamente depolimerizzata, portando ad alti rendimenti nel monomero di partenza.

Kaminsky e Franck [36] hanno studiato la conversione termica del PMMA, in differenti tipi di reattori.

Essi hanno confrontato la distribuzione dei prodotti, che si ottiene in un reattore a letto fluido e in un sistema a bagno di sale fuso. Mentre la decomposizione del PMMA, nel bagno di sale

fuso, è solamente un po' selettiva nel monomero, si ottengono rendimenti del metilmetacrilato oltre il 90% nel reattore a letto fluido, in un ampio range di temperatura. Con ulteriori esperimenti, gli stessi autori hanno investigato la depolimerizzazione del PMMA, su larga scala, in un reattore a letto fluido, utilizzando alti tempi di residenza. Essi riportano rendimenti di MMA sopra il 98%, alle temperature di 450 e 490°C. Tuttavia, quando la temperatura sale oltre i 590°C, si osserva una drastica diminuzione del rendimento nel monomero, a causa della formazione di una gran varietà di prodotti, come il metil acrilato, metil isobutirato, metil acrilato dimero, metanolo, etc. Il prodotto liquido, ottenuto dalla decomposizione del PMMA, a bassa temperatura, può essere polimerizzato per ottenere PMMA fresco, senza ulteriori step di purificazione. L'alta selettività nel monomero, ottenuto dalla degradazione termica del PMMA, spiega perché questo trattamento sia correntemente applicato su scala commerciale, per la conversione dei rifiuti di PMMA.

Madras et al. [37] hanno investigato le cinetiche di degradazione del PMMA, in soluzione, a temperature comprese tra i 200 e i 300°C, con toluene come solvente. Essi hanno concluso che la depolimerizzazione del PMMA in MMA avviene per scissioni del tipo end-chain, senza rotture random.

La degradazione termica del PMMA è stata studiata anche da *Ericsson* [31], che compara la decomposizione di questo polimero con quella del polistirene e di un copolimero del metilmetacrilato e dello stirene (PMMAS). Si è osservato che il PMMA degrada più velocemente del PS e del copolimero. Per quest'ultimo, la velocità di formazione dei 2 monomeri (PS e MMA) è praticamente la stessa, cosa che suggerisce che la degradazione avviene mediante un cracking end-chain.

La degradazione termica del PET è stata studiata da *Oudhuis et al.* [35], usando esperimenti TGA. Le curve DTG del PET in argon mostrano un picco attorno ai 420°C, mentre l'82% della massa iniziale si volatilizza oltre i 500°C. I prodotti rilasciati sono una miscela complessa, composta principalmente da acetaldeide, acido benzoico, etilbenzoato e vinilbenzoato.

Inoltre, *Williams e Williams* [6] hanno investigato la pirolisi del PET, al di sopra dei 700°C, in un reattore a letto fisso, raccogliendo 3 frazioni di prodotti: gas, oli e residuo carbonioso. Gas e oli contano per circa l'80% della massa iniziale del polimero. I gas sono principalmente costituiti da anidride carbonica, a causa della presenza di ossigeno nelle macromolecole del PET, nonostante si siano anche rilevate minori quantità di metano ed etilene. L'analisi FTIR degli oli mostra la presenza di aldeidi, chetoni, acidi carbossilici, alcoli ed anelli aromatici.

Un'analisi elementare del carbone indica anche la presenza di notevoli quantità di ossigeno (6,73%) e di ceneri (5,86%).

Kaminsky [36], [38] ha riportato la distribuzione dei prodotti, ottenuta dalla pirolisi di differenti polimeri di condensazione (poliesteri, poliuretani, poliammidi, etc.), in un reattore a letto fluidizzato. La degradazione del poliestere porta al 51% di gas, con un'alta quantità di CO e di CO₂, e al 40% di oli ricchi in benzene, toluene e naftaline; si è rilevata anche la formazione di acqua. D'altra parte, la decomposizione del poliuretano e della poliammide porta alla formazione di circa il 40% di gas e il 55% di oli. In entrambi i casi, i gas ottenuti contengono una certa quantità di HCN.

2.3.3.6 MISCELE DI PLASTICHE

Solo pochi studi sono apparsi con l'obiettivo di determinare la possibile presenza di interazioni e di effetti sinergici, durante la degradazione di miscele di polimeri e rifiuti plastici reali. In alcuni casi, i risultati e le conclusioni di questi studi sono contraddittori.

Così, *Wu et al.* [39] non osservano alcun tipo di interazione tra i componenti, durante la pirolisi di una miscela di HDPE, LDPE, PP, PS, ABS e PVC; mentre altri autori hanno ottenuto risultati significativamente differenti, nella degradazione di plastiche miscelate, rispetto alla conversione dei polimeri individuali.

Williams e Williams [6] hanno investigato la pirolisi di una miscela di plastiche, in un reattore a letto fisso, riscaldando fino a 700°C. La miscela consiste di HDPE (31,25%), LDPE (31,25%), PP (7,29%), PS (13,5%), PVC (11,46%) e PET (5,21%), che simula le frazioni di plastica contenute nei rifiuti solidi municipali (MSW). La Figura 2-11 mostra le differenti frazioni, ottenute dalla degradazione di questa miscela, e le confronta con i prodotti derivati dalla pirolisi dei polimeri presi individualmente. La miscela delle plastiche si decompone principalmente in una frazione oleosa, con una resa di circa il 75%.

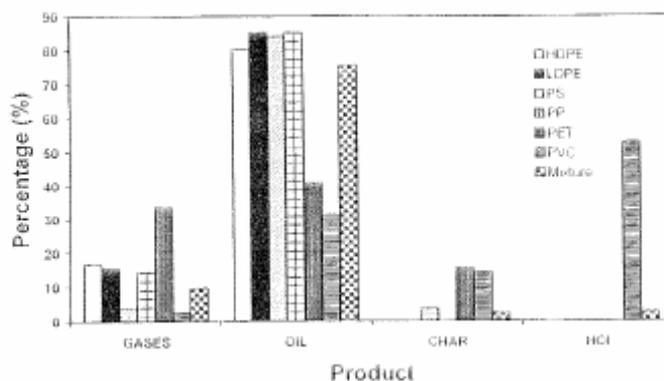


Figura 2-11: Confronto dei prodotti ottenuti dalla pirolisi a 700°C di HDPE, LDPE, PP, PS, PVC e PET, e la miscela delle stesse plastiche [6].

Confrontando i rendimenti reali e quelli teorici, si osservano alcune interessanti differenze. Così, l'HCl ottenuto dalla miscela è solo 1/3 di quello atteso, in base al suo contenuto nel PVC, cosa che può essere dovuta alla comparsa di composti organo-clorati nella frazione oleosa. Inoltre, quando si converte la miscela di polimeri, si osserva un significativo aumento nella quantità di residuo carbonioso.

L'analisi degli oli, derivanti dalla miscela di plastiche, mediante la tecnica FTIR, indica la presenza di gruppi aromatici e ossigenati, in quantità maggiori rispetto a quelle attese, mettendo semplicemente assieme le varie frazioni oleose derivanti da ciascun polimero. Tutti questi aspetti suggeriscono che i prodotti primari, formati dalla degradazione di ciascun polimero, possono reagire con i prodotti derivanti dalla decomposizione di altre plastiche, presenti nella miscela, e questo porta ad importanti modifiche nella distribuzione dei prodotti. *Sakata et al.* [40] hanno recentemente studiato la degradazione termica di miscele di PE + PVC e di PE + PET, usando un reattore batch, sotto atmosfera d'azoto.

Per la miscela PE + PVC, l'aggiunta del PVC al PE causa una diminuzione nella quantità dei prodotti pesanti, mentre nella miscela di PE + PET, l'aggiunta del PET provoca una diminuzione nel rendimento dei prodotti liquidi e un aumento della formazione di gas e residui. Per spiegare questi risultati, gli autori suggeriscono che l'interazione tra il PE e i radicali liberi, prodotti dalla decomposizione del PVC o del PET, possono favorire la degradazione del PE, portando alla formazione di prodotti più leggeri.

Inoltre, *Blaszò et al.* [41] hanno investigato la decomposizione termica del PE, in presenza di parecchi polimeri contenenti cloro: PVC, polivinilbenzilcloruro e policlorostirene. Significativi cambiamenti si sono osservati nelle rese dei prodotti della degradazione del PE, allorquando basse percentuali di questi polimeri venivano aggiunti al PE. Si osserva che il rendimento nei prodotti alifatici è fortemente ridotto a 600 e a 800°C, a causa della presenza

del PVC. Si osserva anche una diminuzione nella resa degli idrocarburi aromatici e poliaromatici, specialmente in presenza di PVC.

L'enorme varietà dei materiali, che si trovano nei rifiuti plastici, può portare ad inaspettati fenomeni, qualora i rifiuti vengano trattati termicamente.

Così, in un lavoro recente, *Sakata et al.* [42] hanno riportato che, durante la deidroclorinazione a bassa temperatura dei rifiuti plastici municipali, si è spesso osservata un'improvvisa produzione di una grande quantità di idrocarburi simili a cere. Questo è un aspetto indesiderato, in quanto può causare il bloccaggio delle linee di trasporto dei gas, che escono dal reattore di deidroclorinazione.

2.3.3.7 LA DEGRADAZIONE TERMICA DI MISCELE PLASTICHE SU SCALA PILOTA E SEMI-INDUSTRIALE

Una gran varietà di processi e reattori sono stati sviluppati per la degradazione termica dei rifiuti plastici, durante gli ultimi 30 anni, nonostante la maggior parte di questi sia solo su scala di laboratorio o pilota. Fattori importanti che determinano la distribuzione dei prodotti di pirolisi sono: la temperatura di reazione, la velocità di riscaldamento, il tempo di residenza medio ed il tipo di reattore. Sia la velocità di trasferimento del calore, che il tempo di residenza, sono strettamente correlati al tipo e al design del reattore. I reattori seguenti sono quelli più comunemente utilizzati per la decomposizione termica dei materiali plastici: serbatoi miscelati, fornaci rotanti, reattori a letto fisso, fluidizzato, ricircolante ed estrusori a vite.

A partire da 1970, *Kaminsky et al.* [3], [13], [36], [38], [43], [44], con l'Università di Amburgo, hanno costruito e testato parecchi impianti, su differenti scale (di laboratorio, pilota e semi-industriale).

La Figura 2-12 mostra un diagramma schematico di un impianto pilota, diviso in 4 zone [43]: alimentazione e regolazione del gas di fluidizzazione, reattore a letto fluido, separazione delle frazioni prodotte e purificazione dei prodotti.

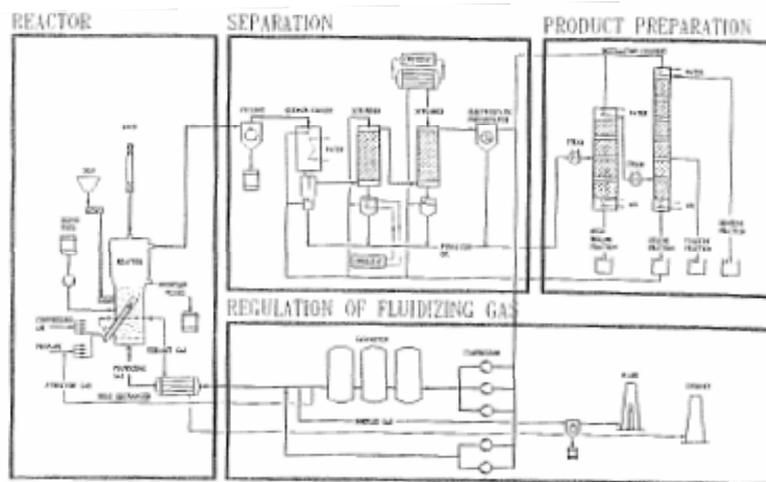


Figura 2-12: Diagramma schematico del processo sviluppato dall'Università di Amburgo, per la pirolisi dei rifiuti plastici, in un reattore a letto fluido [43].

La Figura 2-13 mostra in dettaglio il reattore, che comprende il letto di sabbia fluidizzato, riscaldato da molti tubi.

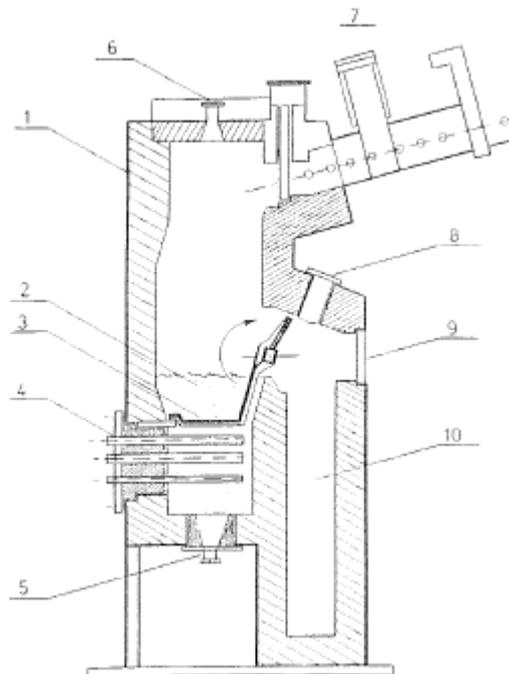


Figura 2-13: Reattore a letto di sabbia fluidizzato, sviluppato dall'Università di Amburgo [3].

Questi tubi sono internamente riscaldati dalla combustione di propano o di gas di pirolisi. Un gas inerte o, preferibilmente, lo stesso gas di pirolisi, viene utilizzato come agente fluidizzante, previo riscaldamento a 400°C. Le plastiche possono essere introdotte nel reattore, attraverso una doppia porta a deflettore o per mezzo di una vite. Uno dei molti vantaggi di questo sistema è la possibilità di alimentare grandi pezzature dei rifiuti di

partenza, cosa che elimina la necessità di effettuare operazioni costose, per ridurre le dimensioni delle plastiche grezze. Usualmente, viene aggiunta della calce ai rifiuti plastici, per catturare l'HCl che si forma dal PVC. I prodotti gassosi che escono dal letto fluido sono dapprima separati, in un ciclone, dal carbone residuo e dalle polveri sottili e poi sono raffreddati, per ottenere i gas e le frazioni di oli finali.

Gli impianti a letto fluido, sviluppati da *Kaminsky et al.*, sono stati usati per la conversione di una gran varietà di miscele di plastiche. In un lavoro recente [43], vengono riportati i risultati ottenuti dalla conversione di 2 differenti tipi di rifiuti plastici, alle temperature di 638, 690 e 735°C. La miscela grezza consiste principalmente in poliolefine (65-79%), polistirene (4-30%) e PVC (4-5%).

Le frazioni seguenti si sono ottenute dalla pirolisi di questi materiali: gas (35-42,9%), oli (41-51,8%), residuo (5,8-14,3%) e fuliggine (2,2-5,4%). I gas sono soprattutto metano, etilene e propilene, con una certa quantità di CO e CO₂, a causa della presenza di ossigeno nel materiale alimentato. Alle più basse temperature di pirolisi, gli oli prodotti contengono alte percentuali di idrocarburi alifatici, mentre alle temperature maggiori, la quantità di aromatici, soprattutto BTX, aumenta drasticamente. La concentrazione di stirene negli oli è direttamente collegata al PS contenuto nella miscela di plastiche grezze. Lo stesso trend si osserva per il tipo di residuo, che cambia da alifatico ad aromatico, con l'aumento della temperatura di reazione. Il contenuto di Cl negli oli è di 20 ppm, ancora piuttosto alto per il limite superiore, pari a 10 ppm, imposto negli impianti petrolchimici, per il processo di materiali grezzi. Tuttavia, non si sono trovate tracce di dibenzodiossine clorate. In un lavoro ulteriore [45], gli autori hanno dimostrato che il contenuto in Cl degli oli può essere ridotto al di sotto dei 10 ppm, usando, come materiale grezzo, una miscela di plastiche preventivamente privata del PVC e mediante la distillazione degli oli prodotti. Il Cl è, infatti, concentrato soprattutto nei residui della pirolisi e della distillazione.

Anche *Paisley e Litt* [46] hanno sviluppato un processo per la degradazione termica di miscele di plastiche, in un reattore a letto di sabbia fluidizzato (impianto brevettato), così come *Williams e Williams* [47], che hanno investigato gli effetti della temperatura sulla reazione, suggerendo possibili utilizzi per le differenti frazioni ottenute.

Lovett et al. [11] hanno proposto l'utilizzo di un reattore a letto fluidizzato, internamente circolante, per condurre il cracking dei rifiuti plastici. Il reattore è progettato per operare a temperature comprese tra i 600 e i 950°C, con tempi di residenza molto brevi, dell'ordine delle centinaia di millisecondi, e si raggiungono velocità di riscaldamento estremamente elevate (>50000°C/s).

La Figura 2-14 mostra un diagramma schematico dell'impianto pilota, compreso in questo reattore.

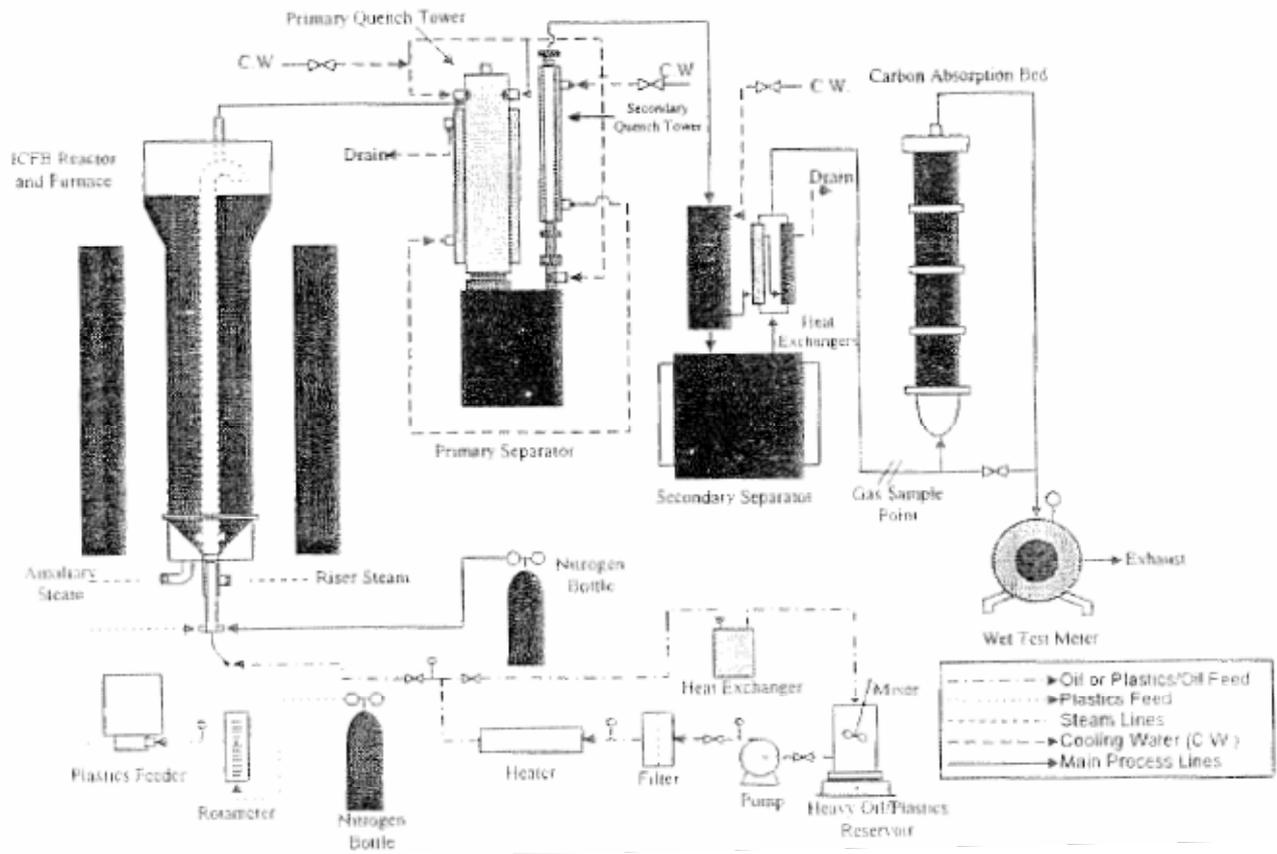


Figura 2-14: Diagramma schematico dell'impianto pilota per la conversione termica dei rifiuti plastici con il reattore a letto fluidizzato internamente circolante [11].

Un altro tipo di reattore di pirolisi, basato sull'utilizzo del letto di sabbia fluidizzato, è stato recentemente sviluppato da *Whetherhout et al.* [9], [10], per la pirolisi di materiali plastici. Per la conversione termica di poliolefine, sono stati utilizzati sia un reattore su scala da banco, che un reattore continuo a cono rotante. Un disegno schematico, che descrive le parti principali dell'impianto pilota, in continuo, è mostrato in Figura 2-15:

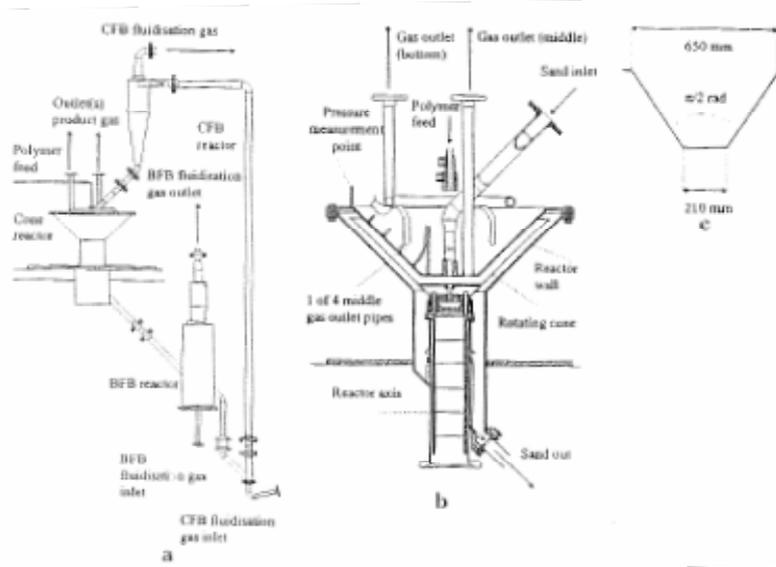


Figura 2-15: Diagramma schematico dell'impianto pilota per la conversione termica dei rifiuti plastici con un reattore in continuo a cono rotante [9].

Gli autori propongono anche delle soluzioni tecniche per il passaggio di questo impianto alla scala industriale.

Questo tipo di reattore ha degli importanti vantaggi, confrontato con i convenzionali sistemi di pirolisi: brevi tempi di residenza dei gas e del solido, una buona miscelazione polimero-sabbia e non è richiesto un ciclone per la separazione della sabbia dai prodotti gassosi. Questo sistema è stato impiegato per la pirolisi di miscele di PE + PP, con differenti proporzioni di questi polimeri. Confrontando i risultati ottenuti, con quelli derivanti dalla conversione del PE e del PP individualmente, gli autori non hanno osservato particolari effetti derivanti dal loro coprocesso, cosa che indica che nei reattori con basso tempo di residenza, le reazioni secondarie tra i prodotti risultanti dalla degradazione di ciascun polimero sono insignificanti.

Un reattore a letto di sabbia fluidizzato, per la conversione termica di rifiuti plastici, è stato utilizzato anche in un processo sviluppato da BP in collaborazione con l'Università di Amburgo e un gruppo di aziende affiliate ([48], [49], [50]) (impianto brevettato).

Si prevede che questo impianto verrà presto commercializzato, con un impianto dimostrativo da 25000 tonn/anno, operativo nel 2001.

La miscela di plastiche grezze iniziali, deve essere preferibilmente costituita da poliolefine, con limitate quantità di polimeri, contenenti elementi che non siano carbonio e idrogeno. La miscela di plastiche è dapprima ridotta in pezzi di 2-4 cm, che possono essere poi alimentati all'interno del reattore con una vite. La degradazione avviene a temperature relativamente basse, principalmente comprese tra i 500 e i 550°C. Sotto queste condizioni, si ottiene circa

solo il 10% di gas, che si utilizza soprattutto come fuel, per riscaldare il reattore a letto fluido. Inoltre, a queste basse temperature, la formazione di aromatici e carbone viene minimizzata e quindi i prodotti consistono essenzialmente di idrocarburi alifatici, che vengono separati in varie frazioni (cere pesanti, cere, cere leggere e oli), in base al loro punto di condensazione. La maggior applicazione prevista per questi prodotti cerosi è la loro alimentazione nelle unità delle raffinerie di steam-cracking, per produrre etilene e propilene, che possono essere usati come materie prime per la sintesi di polimeri freschi.

Il processo di pirolisi *Veba Oel* [51] (Germania) è basato sull'utilizzo di un reattore a forno rotante. La Figura 2-16 illustra le unità base di questo processo, che è stato usato per il trattamento di vari tipi di residui e materiali grezzi.

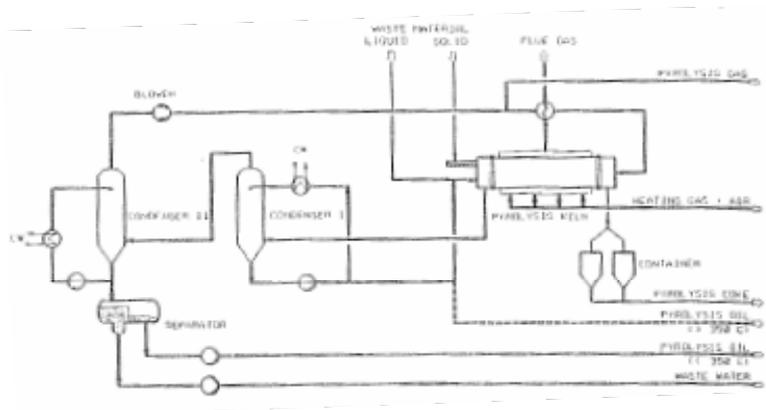


Figura 2-16: Processo Veba Oel per la pirolisi dei rifiuti [51].

La pirolisi è condotta a temperature comprese tra i 650 e gli 850°C. I prodotti volatili che si formano sono separati e recuperati in un sistema di condensazione a 2 stadi.

Gli oli ottenuti hanno un alto contenuto in idrocarburi insaturi e ciò suggerisce che l'olio venga ulteriormente raffinato in petrolio sintetico, mediante idrogenazione catalitica.

Un differente approccio è utilizzato nel processo *Parak* [52], che ha l'obiettivo di convertire gli scarti plastici, per decomposizione termica, in cere paraffiniche, comprese nel range C18-C50. Dopo essere stato pretrattato, il rifiuto solido viene degradato termicamente, mediante un processo a 2 stadi: un trattamento a bassa temperatura (320-350°C), in un reattore a serbatoio miscelato, seguito da un cracking ad alta temperatura. Si afferma che le cere prodotte sono di una qualità confrontabile con quelle dei prodotti standard commerciali e si suggerisce una varietà di possibili applicazioni: candele, anti-corrosivi, cosmetici, farmaceutici, etc. Questo processo verrà commercializzato mediante la costruzione di un impianto da 20000 tonn/anno.

Un altro interessante sistema, sviluppato per la decomposizione termica dei rifiuti plastici, comprende una degradazione tramite solvente ed un processo di estrusione.

Coenen e Hagen [53] hanno brevettato un processo per la produzione di idrocarburi liquidi dai rifiuti poliolefinici, mediante trattamento con un solvente organico a 310°C, sotto pressione. I solventi preferibili sono composti aromatici (benzene, toluene, xilene ed etilbenzene). In queste condizioni, si ottiene la degradazione praticamente completa di PE e di PP, dopo 4 ore di reazione. I prodotti sono una miscela di idrocarburi solubili, che si possono facilmente separare dal rimanente residuo solido.

2.3.3.8 ALTRI BREVETTI

Da quanto reperito in letteratura, risulta chiaro che, in questi ultimi anni, le tecniche della pirolisi e del cracking, applicate alle materie plastiche, hanno guadagnato una posizione di sempre maggior riguardo.

Si stanno ancora conducendo attualmente molti studi sperimentali, in molte parti del mondo, soprattutto in America, Cina, Giappone e Germania. Il fine è recuperare materie prime (feedstock, appunto) da prodotti polimerici, giunti alla fine del loro ciclo di vita.

Inoltre, sono numerosi i brevetti che hanno come oggetto invenzioni o modelli riguardanti il riciclo chimico delle materie plastiche: tutto questo conferma che la comunità tecnico-scientifica ha riconosciuto le potenzialità di questo metodo alternativo di riciclo e sta investendo molto in termini di risorse umane ed economiche.

Di seguito, si riportano alcuni brevetti riguardanti processi di “depolimerizzazione termica”.

Il *Midwest Research Institute* [63] (Kansas City) ha brevettato un sistema di depolimerizzazione termica selettiva, per il trattamento di miscele di materie plastiche di scarto, contenenti PET, PS e PA6 (poliammide 6), realizzando un impianto pilota di laboratorio con capacità di carico di 1 kg/h e prevedendo di realizzarne un altro in grado di trattare 50 Kg/h. Si ricava il monomero puro del PA6, il caprolattame, al 66%, con un costo di 0,3-0,6 \$/kg, mentre, per ricavare lo stesso monomero da idrocarburi, si spendono fino a 2 \$/kg: il processo risulta, quindi, economicamente conveniente.

Anche la *BAYER* [64] (Germania) ha realizzato un impianto per il recupero di caprolattame da PA6 vergine, mediante depolimerizzazione termica catalizzata, raggiungendo una resa del 95% nel monomero.

L'AECL Ltd [65] (Africa del Sud), da una miscela di PMMA, PS e PET, mediante un trattamento con microonde, arriva a recuperare il 31% di metilmetacrilato (MMA) e il 67% di stirene.

Molti altri brevetti sono apparsi sul recupero di MMA da PMMA: il processo *DU VERGIER* [66] (Regno Unito), per esempio, che arriva a recuperare fino al 93% di monomero, in un reattore a letto fluidizzato, sotto atmosfera d'azoto, ha avuto anche un seguito industriale.

Il professor *W. Kaminsky*, in collaborazione con l'Università di Amburgo, ha brevettato un impianto pilota di laboratorio con capacità di carico di 3 Kg/h, per il recupero di MMA, riuscendo ad ottenere rese nel monomero del 91% in peso, con una purezza del 98%, in un reattore a letto fluido.

Esiste poi una tecnica di depolimerizzazione del PMMA, che sfrutta il calore fornito al polimero da un bagno di metallo fuso: questo processo ha portato alla realizzazione di impianti su scala industriale, da parte di diversi gruppi di ricerca, in varie parti del mondo: in Austria, per esempio, la *PARACHEMIE*, filiale della ROHM, ha messo in attività una delle prime industrie di grande taglia, sulla depolimerizzazione di questo polimero; lo stesso hanno fatto compagnie come la *DU VERGIER* (per conto della ICI), l'*ATOGLAS*, e l'*AECI* [67].

DEGUSSA [68] (Germania) ha depositato il brevetto di un piccolo impianto da laboratorio, che recupera MMA da PMMA puro fino al 98% in peso, con una purezza del 99%, mediante un processo che utilizza, come inerte, una miscela di vapor d'acqua surriscaldato e di azoto.

E' stato brevettato anche un processo di depolimerizzazione termica di PMMA per distillazione a secco: ottenuto il monomero, dal polimero vergine, i vapori di MMA condensati vengono riscaldati a 100°C e, mediante un iniziatore di ri-polimerizzazione, si ricava una resina solida di PMMA in soli 15 minuti, chiudendo così completamente il ciclo di vita del polimero [69].

Sempre utilizzando questa tecnica, la *MITSUBISHI RAYON* [70] (Giappone) ha progettato un pilota industriale che può essere caricato con 2000 t/anno di PMMA.

Anche sulla depolimerizzazione termica del PS sono apparsi molti brevetti: su scala di laboratorio, la *BASF* [71] (Germania) ha realizzato un processo in continuo, in un reattore a letto fluido, dove si recupera un combustibile liquido, costituito essenzialmente da stirene, con un potere calorifico pari a 41 MJ/kg.

In Italia, l'*Università di Milano* ha progettato un piccolo impianto su scala di laboratorio, che funziona in discontinuo, in cui si tratta il PS in presenza di acqua subcritica (180 bar – 300/350°C), sotto atmosfera inerte di Argon: si recupera il 71% di stirene monomero.

Sempre su scala di laboratorio, la *PETROFINA* [72] (Belgio) ha scoperto un processo per separare il PS da una miscela di plastiche (PET, PVC, poliolefine in genere), mediante l'utilizzo di solventi (toluene, tricoloroetano), prima di ricavare il monomero stirene al 37% in peso.

In Canada, l'Università MCGill ha realizzato, su scala di laboratorio, un processo che riesce a recuperare il 70% di stirene da PS puro, in assenza di solventi e di catalizzatori, mediante termolisi a circa 400°C, a P ambiente, in atmosfera d'azoto.

T. e H. Ponsford [73] (Stati Uniti) hanno brevettato un sistema in continuo, su scala di laboratorio, per il recupero di stirene da PS, in presenza di un solvente, sotto azoto, a temperature comprese fra i 300 e i 400°C.

In Giappone, il processo *FURUKAWA* [74] prevede la depolimerizzazione termica del PS ad un unico stadio, in continuo, su scala di laboratorio, sotto azoto, a 350°C, con l'utilizzo di differenti catalizzatori (ossidi di calcio, magnesio, zinco, bario): si ottiene una resa dell'85% in peso in stirene monomero + dimero.

Sempre in Giappone, la *TOSHIBA* [75] ha depositato il brevetto di un pilota industriale, in cui si trattano, in continuo, 5-10 kg/h di PS: si ottiene il 70% di stirene, con una purezza del 99,7%; il rimanente 30% è costituito da oli sporchi, utili come combustibili. Lo stirene così ricavato, viene a costare 0,42-0,63 €/kg, pressappoco lo stesso prezzo dello stirene vergine.

L'*Università di Nihon* (Giappone) ha progettato un pilota da laboratorio che tratta PS fuso, sotto flusso d'azoto, ad una P di 133 Pa, in assenza di catalizzatori: si è dimostrato che all'aumentare della T, aumenta la produzione di monomero, e che all'aumentare del tempo di reazione θ , appare sempre più spinta la degradazione del polimero, ottenendo un optimum a $T=350^{\circ}\text{C}$ e $\theta = 1,5$ h, con un 75% di stirene monomero + dimero + trimero recuperato.

Per quanto riguarda il recupero di polietilene, si annoverano, tra i brevetti recenti, quello depositato dall'*Istituto di Tecnologia di Muroran* (Giappone) [76] e quello dell'*Università McGill* (Canada).

Nel primo caso, si depolimerizza, su scala di laboratorio, un LDPE puro, a P ambiente, in atmosfera di azoto o elio, a T variabili tra 400 e 550°C, utilizzando il catalizzatore silicato di boro: si ottiene un 75% in olefine C3-C5; con il silicato di gallio, invece, il 60% del prodotto ricavato è costituito da composti aromatici (BTX).

Nel secondo caso, si depolimerizzano termicamente LDPE e HDPE, anche in miscela: si tratta di un processo di termolisi, che avviene in un reattore in atmosfera d'azoto, a 440°C, senza catalizzatori, accoppiato ad una distillazione: più dell'80% dei prodotti di reazione è liquido (C4-C30), e di questa percentuale, più del 40% è costituito da alcheni, utili per la ripolimerizzazione.

Sulla depolimerizzazione termica di miscele di plastiche, citiamo il lavoro dell'*Università Drexel* (Philadelphia), in cui si trattano PE e PP, su scala di laboratorio, in continuo, sotto flusso d'argon, mediante un reattore con torcia al plasma: si raggiungono altissime T (3000-

8000 K), con elevate velocità di riscaldamento (10000000 K/s). Si ricavano alte % nei monomeri corrispondenti, ma, a causa delle alte T in gioco, c'è un elevato consumo energetico, per cui non sempre questo processo risulta economicamente conveniente. L'analisi economica si è fatta considerando che il monomero etilene è valutato dal mercato circa 0,36 €/kg; il propilene 0,33 €/kg; l'elettricità 0,033 €/KWh e l'Argon 0,58 €/m³.

Infine, il processo di pirolisi flash del *Battelle Memorial Institute* [77] (Stati Uniti) depolimerizza LDPE, HDPE, PS, PVC, PP e loro miscele in un pilota industriale continuo, caricato a 9 Kg/h. Il reattore è a letto fluido circolante, con la sabbia fluidizzata da vapor d'acqua o azoto. Si lavora a T di 800-900°C, $\theta < 2$ s e velocità di riscaldamento di 500-50000°C/s: si ottengono elevate rese nei monomeri corrispondenti, con composizioni variabili, a seconda del tipo di miscela di plastiche alimentata.

2.3.3.9 RECUPERO DI OLI DALLA PIROLISI DI PE, PS E PP (STUDI RECENTI 1996-2004)

La degradazione termica dei polimeri in olio combustibile è un metodo di riciclo dei rifiuti plastici in rapida ascesa. Molti studi mostrano la capacità di convertire il polietilene in idrocarburi liquidi.

Di seguito si riportano i risultati ottenuti dal gruppo di *Uddin* [56]: la degradazione di 4 differenti tipi di PE avviene all'interno di un sistema batch, a 430°C, con e senza catalizzatore, in atmosfera inerte di azoto. Nella Tabella 1-1, si osserva come, nella pirolisi termica, l'LDPE e l'LLDPE si convertono in liquido più facilmente dell'HDPE e dell'XLPE, e che, invece, nella pirolisi catalitica, i composti cerosi addirittura si annullano, a favore di una maggior produzione di oli:

	Thermal				Catalytic (SA-2)			
	HDPE	LDPE	LLDPE	XLPE	HDPE	LDPE	LLDPE	XLPE
Product yield ^{a)} (wt%)								
Liquid (L)	58.4	75.6	78.9	63.1	77.4	80.2	82.5	78.6
Waxy compound (W)	26.3	8.7	5.7	20.6	0	0	0	0
Gaseous (G)	6.3	8.2	7.8	7.2	11.6	10.8	10.4	11.2
Residues (R)	9.0	7.5	7.6	9.1	11.0	9.0	7.1	10.2
Bromine number of liquid products (g(Br ₂)/100 g (sample))	62.7	63.7	58.4	52.8	90.1	87.5	85.7	88.0

^{a)} G = 100 - (L + W + R).

Tabella 2-1: Prodotti ottenuti da pirolisi termica e catalitica di 4 tipi di PE a 430°C [56].

Nella Figura 2-17, è riportata la distribuzione del numero di atomi di carbonio e la curva delle temperature di ebollizione dei prodotti liquidi, ottenuti dalla pirolisi termica dei PE utilizzati:

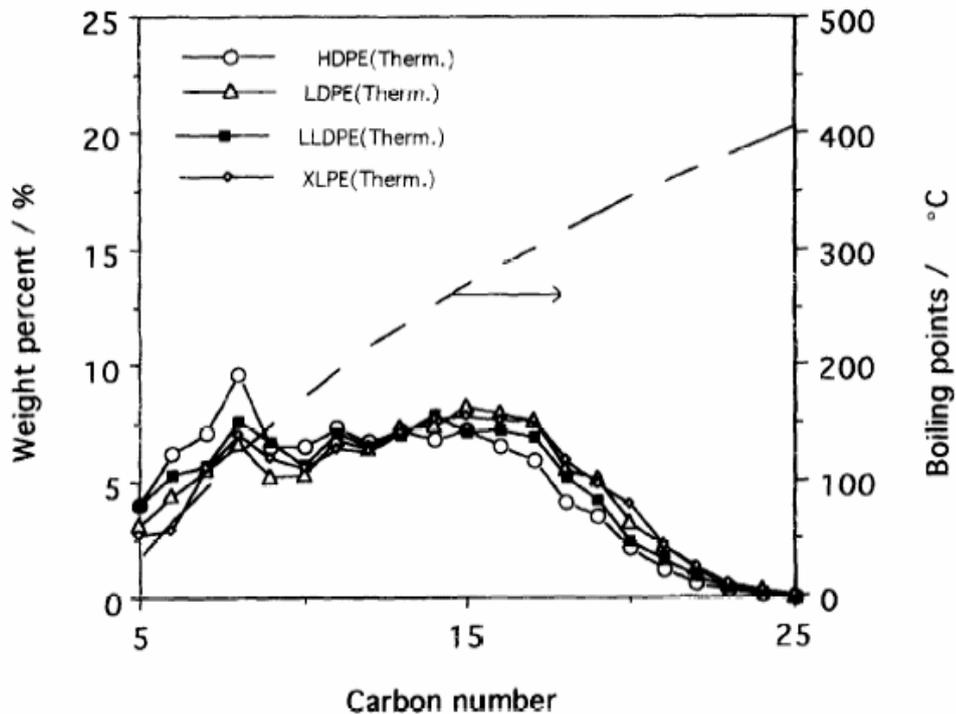


Figura 2-17: Distribuzione del numero di carboni dei prodotti liquidi, ottenuti dalla pirolisi termica dei 4 tipi di polietilene a 430°C [56].

Nella pirolisi termica, il numero di atomi di C si distribuisce in un range che spazia dai C5 ai C25, con T di ebollizione variabili tra i 36 e i 405°C. A parità di condizioni, nella pirolisi catalitica, gli oli sono costituiti soprattutto da C5-C15: il catalizzatore, perciò, permette una degradazione più spinta dei polimeri, formando composti liquidi più leggeri, costituiti da catene più corte.

La distribuzione dei pesi molecolari si sposta verso valori minori di PM, se si analizzano, in ordine, i PE originali (grezzi), gli oli ottenuti dalla pirolisi termica e infine quelli ottenuti dalla pirolisi catalitica (vedi Figura 2-18):

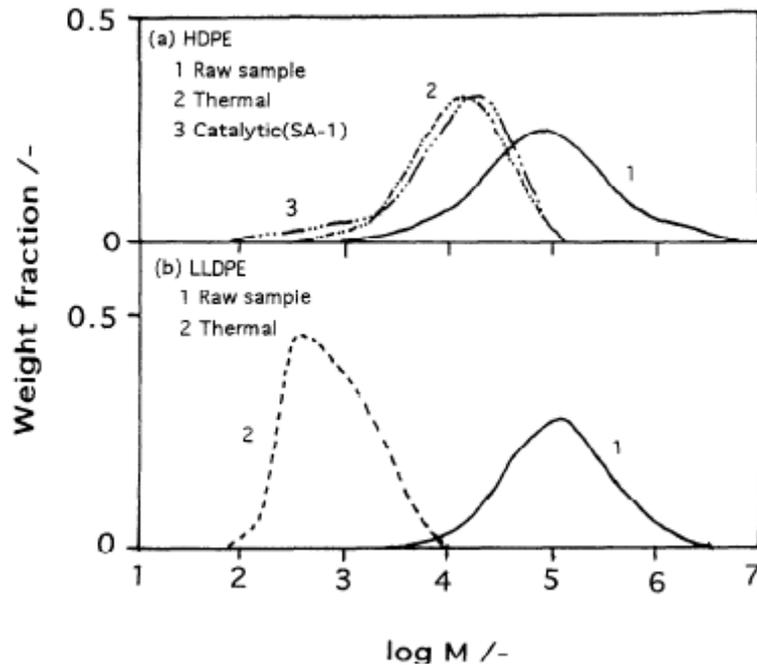


Figura 2-18: Distribuzione dei pesi molecolari ottenuta nel corso della degradazione di HDPE (a) e di LLDPE (b) [56].

In molte applicazioni, la pirolisi del polietilene avviene all'interno di reattori a letto fluidizzato, come nelle sperimentazioni del gruppo di ricerca di *Williams* [57]: qui si è indagata la pirolisi dell'LDPE in funzione della temperatura, variabile tra i 500 e i 700°C, sotto atmosfera d'azoto.

Nella Tabella 2-2 sono rappresentati i rendimenti dei prodotti (gas, oli e cere), ottenuti durante le prove, al variare della T.

Product yield from the fluidised bed pyrolysis of LDPE in relation to pyrolysis temperature (wt.%)

Product	Temperature (°C)				
	500	550	600	650	700
Gas	10.8	21.4	24.2	40.1	71.4
Oil	43.9	43.2	51.0	47.8	24.6
Wax	45.3	35.4	24.8	12.1	4.0
Oil+Wax	89.2	78.6	75.8	59.9	28.6

Tabella 2-2: Prodotti della pirolisi di LDPE a varie temperature di esercizio [57].

Si osserva come, all'aumentare della temperatura di pirolisi, vi è un aumento nella produzione dei gas, con una corrispondente diminuzione delle quantità oli+cere. Ciò si spiega considerando che l'aumento della temperatura provoca la rottura dei legami delle cere producendo prima olio e poi, a temperature ancora maggiori, gas.

I gas prodotti sono essenzialmente costituiti da alcheni, come etilene, propilene e butene; altri gas, presenti comunque in quantità inferiori, sono metano, etano, propano, butano ed idrogeno.

Particolare attenzione è stata posta nell'analisi dei pesi molecolari e delle composizioni di oli e cere, al variare della T.

Conoscere la distribuzione dei PM di oli e cere è un importante parametro che permette di identificarne gli usi futuri. Inoltre, il PM fornisce informazioni utili sul range di temperature di ebollizione dei prodotti e quindi è un importante parametro nei processi petrolchimici.

Si è osservato che la distribuzione dei pesi molecolari di oli e cere si sposta verso valori più bassi, all'aumentare della T di reazione, e anche le polidispersività tendono a diminuire (vedi Figura 2-19):

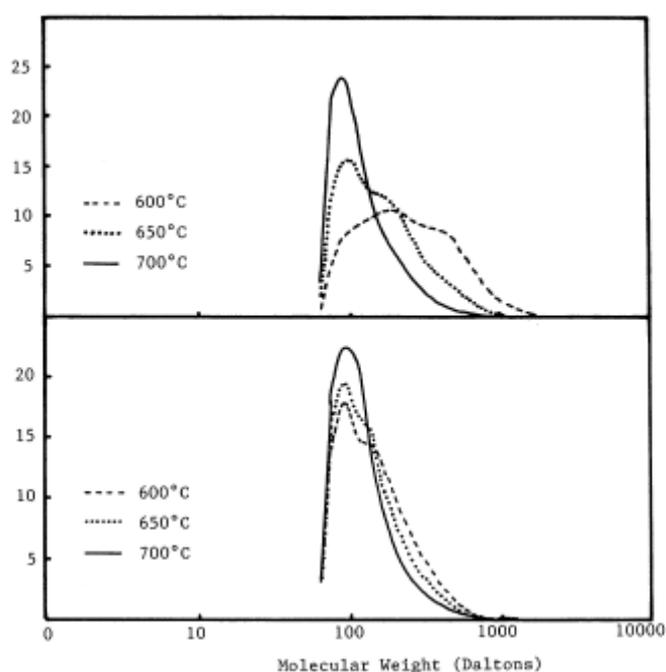


Figura 2-19: Distribuzione dei pesi molecolari degli oli derivati dalla pirolisi dell'LDPE, studiati tramite 2 differenti modalità di analisi (a-b), al variare della T di reazione [57].

Per quanto riguarda la composizione degli oli, si è osservato un aumento della presenza di composti aromatici e di PAH, all'aumentare della T di pirolisi, principalmente oltre i 600°C, mentre, al di sotto di tale T, gli oli sono essenzialmente costituiti da composti alifatici (vedi Figura 2-20); gli aromatici sono, invece, assenti nella composizione delle cere, a qualsiasi valore della T di reazione.

Aromatic compounds in the oils from the fluidised bed pyrolysis of LDPE waste in relation to temperature of pyrolysis (ppm)

Compound	Temperature (°C)				
	500	550	600	650	700
Benzene	nd ^a	nd	14531	28213	76711
Toluene	nd	nd	8316	21780	43524
<i>o</i> -Xylene	nd	nd	946	3103	5039
<i>m</i> -Xylene	nd	nd	875	7885	6701
Dimethylbenzene	nd	nd	657	5442	19986
Trimethylbenzenes	nd	nd	nd	498	6570
Indane	nd	nd	nd	671	1079
Indene	nd	nd	nd	1837	16290
Methylindenes	nd	nd	nd	1088	9365
Naphthalene	nd	nd	nd	1197	28201
Methylnaphthalenes	nd	nd	nd	1100	12105
Ethyl-naphthalene	nd	nd	nd	nd	189
Dimethylnaphthalene	nd	nd	nd	nd	426
Acenaphthylene	nd	nd	nd	nd	2901
Acenaphthene	nd	nd	nd	nd	429
Trimethylnaphthalenes	nd	nd	nd	nd	543
Fluorene	nd	nd	nd	nd	90
Tetramethylnaphthalene	nd	nd	nd	nd	87
Phenanthrene	nd	nd	nd	nd	519

^a nd = Not detected.

Figura 2-20: Prodotti aromatici negli oli derivanti dalla pirolisi di polietilene in un reattore a letto fluido, in relazione alla temperatura (ppm) [57].

Il numero di carboni presente negli oli varia dal C8 al C44; quello delle cere da C11 a C57. Un'analisi allo spettrometro di massa ha rivelato che oli e cere sono costituiti da una serie di triplette di idrocarburi alifatici, con lo stesso numero di atomi di carbonio, formate, in ordine, da alcadiene-alcene-alcane, con l'alcene presente in maggiori quantità, seguito poi dall'alcane e dall'alcadiene corrispondente (vedi Figura 2-21):

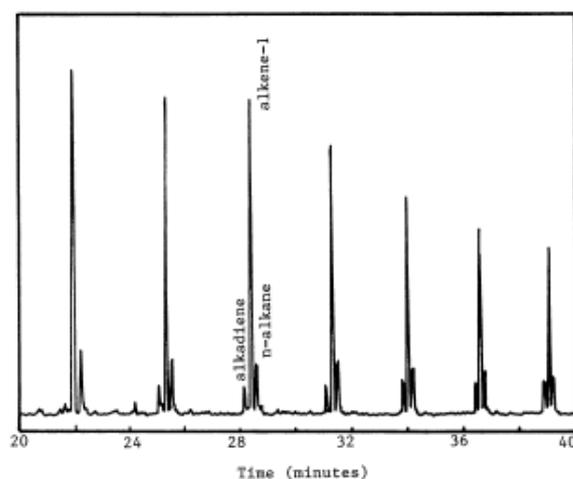


Figura 2-21: Caratteristica tripletta che costituisce oli e cere derivanti dalla pirolisi dell'LDPE [57].

Accanto alla pirolisi del polietilene, esiste una letteratura più recente sulla pirolisi di altri polimeri plastici: studi particolarmente significativi sono quelli di *Kim e Kim* [58] del 2003, per quanto riguarda sia il polistirene che il polipropilene, in uno stirred batch reactor, a pressione ambiente, sotto atmosfera inerte d'azoto, per T variabili tra i 300 e i 500°C.

Si è indagata l'influenza di differenti velocità di riscaldamento dei polimeri (0,5 – 1 – 2°C/min), sulle rese nei prodotti di pirolisi.

In particolare, si è rilevato che PS e PP non decompongono sotto i 300°C; la loro decomposizione avviene principalmente tra i 370°C e i 460°C, in funzione della velocità di riscaldamento. Si è lavorato con una temperatura di condensazione dei vapori di pirolisi di 0°C:

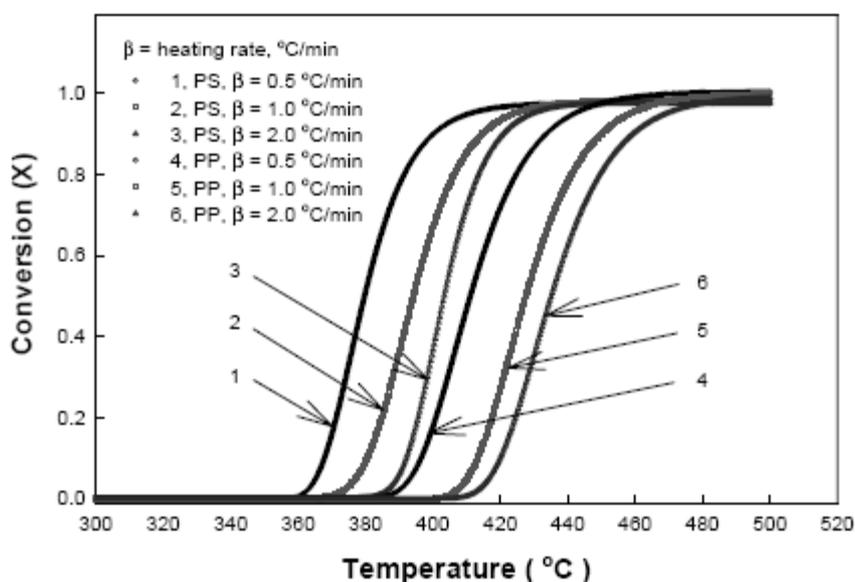


Figura 2-22: Effetto della velocità di riscaldamento del polistirene e del polipropilene sulla conversione del polimero alimentato [58].

Come mostrato nella Figura 2-22, le varie curve tendono asintoticamente al massimo grado di conversione (circa 92%). Tutte e tre le differenti velocità di riscaldamento (HR), 0.5°C/min, 1°C/min, 2°C/min, mostrano il medesimo andamento, perciò si può dedurre che il PS e il PP si decompongono in un unico stadio, nel range di temperatura indagato. Inoltre, si osserva che all'aumentare della HR, aumentano le T di innesco della degradazione.

L'analisi degli oli ottenuti dalla pirolisi del PS (sciolti nel solvente CS₂) evidenzia la formazione di idrocarburi dello stirene monomero, dimero e trimero; lo stirene trimero, però, si forma in piccole quantità, che aumentano in funzione della velocità di riscaldamento, dato che questa provoca una diminuzione del tempo di ritenzione: infatti, la distribuzione degli atomi di carbonio, nell'olio prodotto, si sposta verso gli idrocarburi leggeri, al diminuire della

velocità di riscaldamento, cioè a minori HR è maggiore la formazione di stirene monomero e dimero.

Nel 1999, *Liu et al.* [59] hanno compiuto importanti studi sulla pirolisi del PS, condotto in un reattore a letto fluido, costituito da sabbia, utilizzando azoto come carrier e operando a pressione atmosferica, in un range di temperatura variabile dai 450 ai 700°C: l'obiettivo principale di questo studio è quello di determinare le migliori condizioni operative per massimizzare il rendimento nel monomero stirene. Si è lavorato con una temperatura di condensazione dei vapori di pirolisi di -10°C.

E' risultato chiaro che la T è un fattore che ha influenze fondamentali sulla distribuzione dei prodotti.

Nella Tabella 2-3, si vedono le % dei prodotti di pirolisi (gas, liquidi e residuo), in funzione della T: si nota come all'aumentare della T di reazione, aumenti la formazione del prodotto gassoso, costituito soprattutto da etilene e propilene.

Table 2
Mass balance of PS pyrolysis at temperature 450–700°C, wt.%

	Pyrolysis temperature (°C)					
	450	500	550	600	650	700
Liquid products	97.6	96.4	95.3 ^a	98.7	90.7	90.2
Cracking gas	–	0.04	0.26	0.65	1.51	3.54
Coke	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2
Total products	97.8	96.6	95.8	99.5	92.5	93.9

Tabella 2-3: Prodotti ottenuti dalla pirolisi del PS, al variare della T di reazione [59].

Analizzando la fase liquida, Liu ed i suoi colleghi hanno rilevato che i principali componenti sono: stirene monomero, dimero e trimero; ci sono anche tracce di monoaromatici, come benzene, toluene, etilbenzene ed α -metilstirene.

I prodotti ottenuti vengono così catalogati:

G1 = stirene monomero e monoaromatici (BP < 200°C);

G2 = stirene dimero e altri prodotti (200 < BP < 350°C);

G3 = stirene trimero e altri prodotti (BP > 350°C).

La Figura 2-23 mostra le variazioni delle rese nei prodotti di pirolisi, in funzione della T: si vede che il rendimento della frazione G3 diminuisce con l'aumentare della T (da 14.7% a 0.11% in peso); G1, invece, aumenta con la T fino a 600°C, dove raggiunge il picco massimo di 86,6% (78,7% di stirene monomero), poi inizia a diminuire; G2, infine, resta praticamente costante (attorno al 10%) al variare di T.

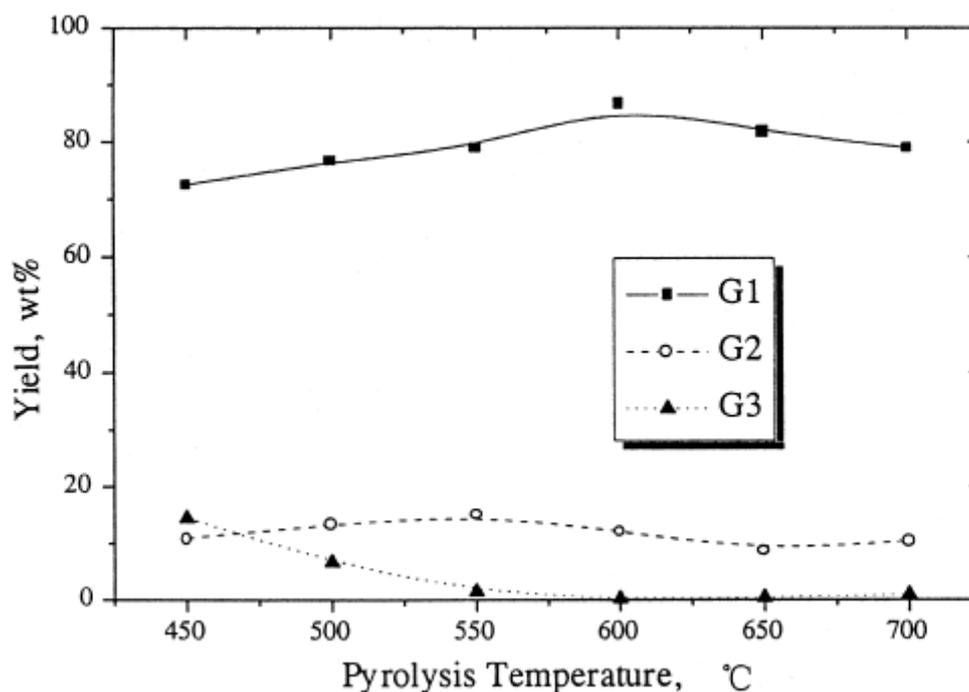


Figura 2-23: Principali frazioni della pirolisi del PS, come funzione della temperatura di reazione [59].

Oltre i 600°C, la resa nel monomero stirene tende a calare a causa della comparsa di reazioni secondarie, che portano alla maggior formazione di monoaromatici, gas e coke.

Complessivamente, i liquidi prodotti dalla pirolisi del PS sono oltre il 90% in peso del polimero alimentato al reattore.

Mediante un processo di distillazione sotto vuoto, è possibile estrarre, da questo prodotto oleoso, stirene monomero con una purezza del 99,6%, atto alla produzione di nuovo PS di alta qualità.

Recenti studi condotti nel 2004 da *Demirbas* [60], sono stati focalizzati sulla pirolisi non catalizzata di PS, PE e PP. L'obiettivo è quello di ottenere, a partire dall'olio di pirolisi, idrocarburi utilizzabili nel gasoline-range; la frazione liquida ottenuta è risultata costituita da idrocarburi altobollenti.

Gli idrocarburi provenienti dalla pirolisi della plastica non sono direttamente utilizzabili come carburanti: si deve procedere ad una distillazione frazionata degli oli ottenuti dal processo, separando i componenti utili allo scopo. Raffinando l'olio si ottiene benzene, toluene ed altri idrocarburi aromatici.

Dal confronto tra la pirolisi del polietilene e del polipropilene, con quella del polistirene, emerge come PE e PP diano, come prodotto prevalentemente, una fase gas, mentre il PS dia una maggiore resa nella fase liquida, costituita prevalentemente da stirene.

La T di pirolisi, nel corso delle sperimentazioni, è stata variata tra i 550 e i 900 K circa.

La distribuzione della resa dei prodotti, ottenuta da rifiuti plastici urbani (miscela di PS, PE e PP), è mostrata in Figura 2-24, in funzione della T di reazione:

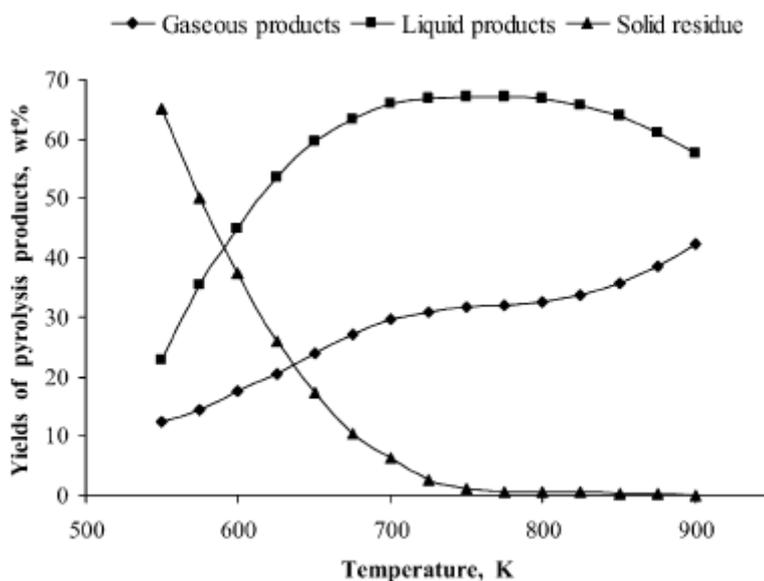


Figura 2-24: Curve di distribuzione delle rese di prodotti di pirolisi da rifiuto plastico municipale [60].

Si osserva come, all'aumentare della T, la resa nei prodotti gassosi aumenti costantemente (da 12,3 a 42,4% in peso), mentre il residuo solido della reazione vada veloce a zero. Gli oli, invece, aumentano fino ad una T di 750 K, poi diminuiscono lentamente.

In particolare, il PS, che in questa sperimentazione viene sottoposto a pirolisi a temperature comprese tra i 650 e gli 875 K, fornisce valori crescenti di stirene all'aumentare di T, presenta un picco massimo della resa nel monomero a 750 K (pari a 64,4%) e poi inizia a diminuire (vedi Tabella 2-4):

Table 3
Yields of the products obtained by PS pyrolysis at different temperatures (K)

Compound	650	675	700	725	750	800	875
Styrene	56.2	58.0	59.5	61.8	64.6	58.2	49.6
C ₂ -C ₄ hydrocarbons	3.8	3.4	4.6	4.9	6.2	13.8	22.5
C ₅ -C ₈ hydrocarbons	21.4	19.0	17.2	15.8	10.3	10.5	9.5
Methane	7.1	7.5	6.8	7.4	8.2	7.0	6.8
Toluene	6.2	6.8	6.4	7.3	7.1	6.7	6.0
Benzene	5.3	5.3	5.5	4.6	3.6	3.8	5.6

Tabella 2-4: Rese nei prodotti derivanti dalla pirolisi del PS, in funzione della T di reazione[60].

Una variabile fondamentale del processo, oltre alla temperatura, si è dimostrata essere il tempo di residenza dei gas nell'impianto, come è stato studiato nel 2003 da *Lee et al.* [61].

L'impianto, da essi progettato, si è rivelato notevolmente efficace, poichè in grado di controllare il tempo di residenza ed aumentare l'uniformità della distribuzione della temperatura. Tali caratteristiche sono ottenute grazie ad un reattore che sfrutta un modello a *flusso rotante* di miscela gas-solido, per mezzo di una iniezione di gas *rotante* nel letto denso di materiale: il letto solido è costituito da sabbia; il gas inerte è azoto.

Per aumentare la selettività e il rendimento nel monomero stirene, sono stati impiegati dei catalizzatori.

Il materiale indagato è EPSW (rifiuto di polistirene espanso) ed i prodotti liquidi che si formano sono principalmente aromatici come stirene monomero, dimero e trimero, che si creano dalla rottura della catena principale del PS, come si può notare dalla Figura 2-25, in cui è riportato un cromatogramma dell'analisi dei liquidi:

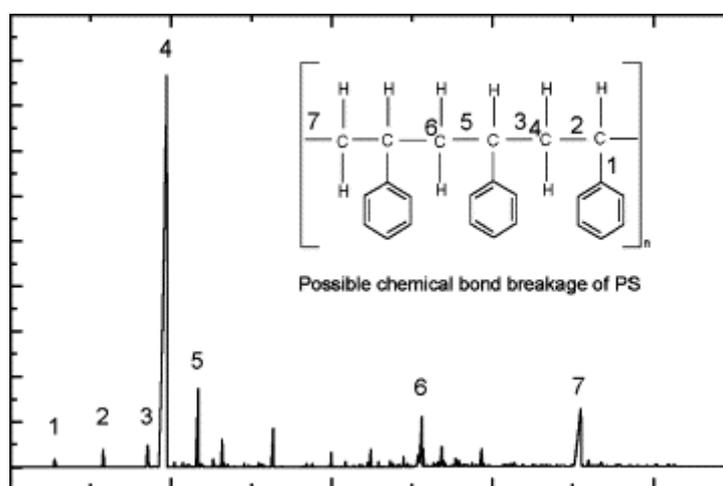


Figura 2-25: Cromatogramma dei prodotti liquidi di pirolisi: (1) benzene; (2) toluene; (3) etil-benzene; (4) stirene monomero; (5) α -metil stirene; (6) stirene dimero; (7) stirene trimero [61].

Come si osserva nella Tabella 2-5, l'utilizzo dei catalizzatori (in particolare Fe_2O_3), permette un notevole aumento nella produzione dello stirene monomero; inoltre, è stato dimostrato che la resa in olio e in stirene aumenta in modo pressochè lineare con la quantità di gas rotante, a causa dell'aumento del tempo di residenza dei gas, per mezzo del moto impresso: questo è in contraddizione con quanto sperimentato da altri gruppi di ricerca ([58], [62]), i quali, invece, hanno notato che, se il tempo di contatto aumenta, aumenta la decomposizione dei prodotti primari (stirene e suoi oligomeri) in gas.

Con l'utilizzo del catalizzatore Fe_2O_3 , alla T di 450°C , il gruppo di ricerca ha ottenuto le migliori conversioni: una resa in olio del 95% e in stirene del 72%.

Table 3
Comparison of selectivity among thermal and catalytic pyrolysis of polystyrene foams at 450 °C without swirling gas^a

	Fe ₂ O ₃ , EPSW (95.2 wt.%)	BaO, EPSW (94.9 wt.%)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ , EPSW (92 wt.%)	Thermal, EPSW (90 wt.%)
Selectivity (%)				
SM	75.4	71.1	65.4	64
SD	12.8	13.7	8.4	4.69
ST	2.4	3.2	2.8	4.52
α-MS	5.41	7.4	4.32	5.19
T	1.14	1.3	5.6	0.96
B	0.02	0.1	0.86	0.06
EB	0.2	3.5	8.2	1.28

^a SM: styrene monomer; SD: styrene dimer; α-MS: α-methyl styrene; T: toluene; B: benzene; EB: ethyl benzene.

Tabella 2-5: Rese % nei principali prodotti di reazione, a 450°C, con e senza catalizzatori [61].

Un particolare tipo di pirolisi è la cosiddetta *flash pirolisi*, che si distingue dal classico processo di pirolisi per le più alte HR, le maggiori T di reazione ed i più bassi tempi di ritenzione adottati. Tale processo è stato studiato da *Karaduman et al.* [62] nel 2000: essi hanno utilizzato un reattore free-fall, sottovuoto, in atmosfera inerte d'azoto e per T variabili tra i 700 e gli 875°C.

Sono stati compiuti 2 set di prove: nel primo si è pirolizzato un PS con diametro medio delle particelle costante, a 6 differenti T; nel secondo, si è mantenuta costante la T e si è fatta variare la granulometria delle particelle di plastica.

Come già osservato da altri gruppi di ricerca, anche in queste sperimentazioni si è notato che, all'aumentare della T di reazione (primo set di prove), i gas prodotti aumentano, il residuo solido diminuisce e gli oli aumentano, fino a raggiungere un picco massimo (32% in peso), attorno ai 750°C, e poi diminuiscono (vedi Figura 2-26); anche in queste sperimentazioni, benzene, toluene e monomero stirene sono i prodotti principali, presenti nella frazione oleosa: in particolare, lo stirene raggiunge il più alto valore di concentrazione attorno agli 825°C (34% circa), per poi diminuire a T maggiori (sempre nel corso del primo set di prove).

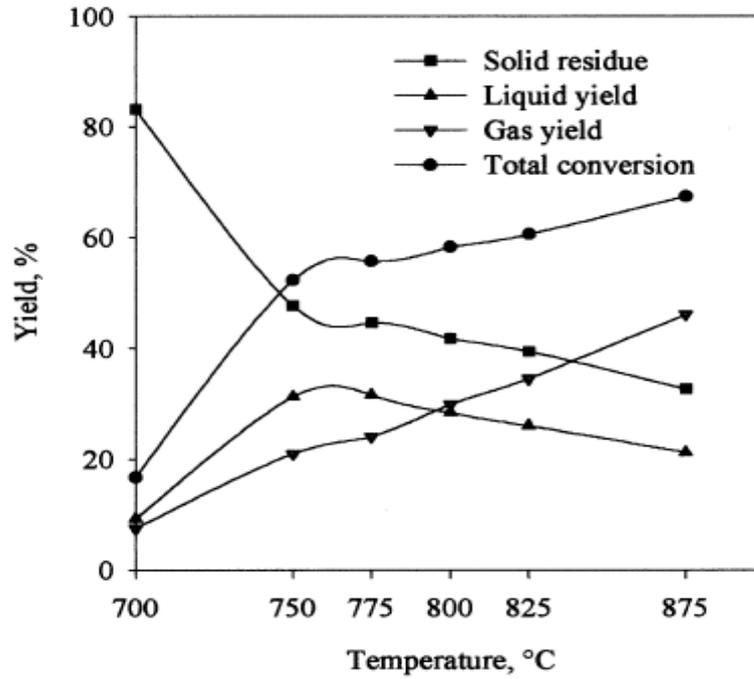


Figura 2-26: Effetti della T sui rendimenti nei prodotti di pirolisi, nel primo gruppo di prove [62].

Con il secondo gruppo di prove, gli scienziati hanno osservato che, usufruendo di una granulometria fine della plastica, aumentano sia i gas che la resa totale; la variazione della granulometria, invece, non sembra avere marcati effetti sulla produzione degli oli (vedi Figura 2-27).

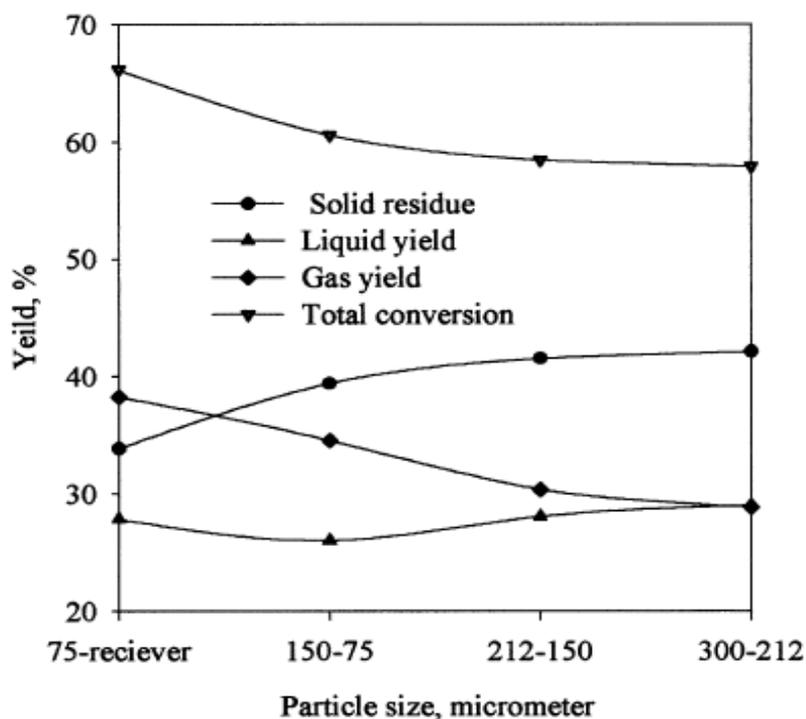


Figura 2-27: Effetti della variazione della granulometria del PS, nel secondo gruppo di prove, alla T costante di 825°C [62].

Come in altri casi di degradazione termica del PS, anche qui, il rendimento negli oli può essere migliorato, agendo sui tempi di residenza dei prodotti nel reattore: alti θ forniscono alti rendimenti in gas e questo indica che i prodotti principali della reazione (lo stirene e i suoi oligomeri) rimangono troppo a lungo nel reattore; quindi, il rendimento nello stirene può essere migliorato rimuovendolo velocemente, evitando così la sua successiva decomposizione in gas.

2.3.4 CRACKING CATALITICO E REFORMING

Il cracking catalitico dei rifiuti plastici offre un numero di vantaggi confrontabili con quelli della degradazione termica. La presenza di catalizzatori aumenta di molto la velocità di cracking del polimero, cosa che permette di utilizzare temperature più basse e/o tempi di reazione più brevi.

A titolo di esempio, a riguardo, si riporta uno studio effettuato da *Beltrame et al.* [54] sulla conversione catalitica del PE: essi hanno confrontato la degradazione termica del PE con il cracking catalitico, sopra catalizzatori amorfi allumino-silicati e zeoliti. La Figura 2-28 mostra una TGA, corrispondente alla degradazione del PE, con e senza la presenza della zeolite HY

(forma protonica della zeolite Y), al 10% in peso. Mentre la conversione termica del PE, in composti volatili, inizia a 400°C, la decomposizione catalitica provoca una significativa perdita in peso già a temperature inferiori ai 200°C e il polimero è quasi completamente convertito prima di raggiungere i 400°C. Gli autori hanno anche determinato l'energia di attivazione della degradazione del PE, dai dati forniti dalla TGA, e hanno osservato una sua significativa riduzione, in presenza di catalizzatori.

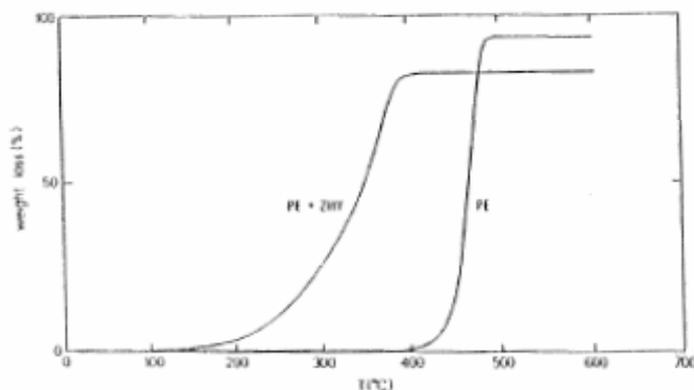


Figura 2-28: TGA in azoto di PE da solo e in miscela con HY (al 10% in peso) [54].

Con un'appropriata scelta dei catalizzatori, è possibile indirizzare la degradazione della plastica verso la formazione di differenti prodotti: gas olefinici, frazioni di benzine e distillati intermedi (vedi Figura 2-29).

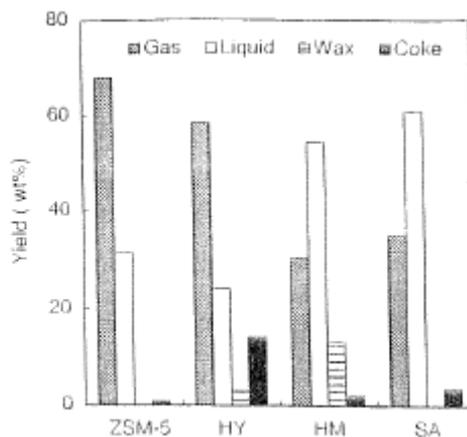


Figura 2-29: Rese nei prodotti ottenuti dalla degradazione catalitica di PE, a 450°C, in un reattore a letto fisso, sopra differenti catalizzatori [55].

Così, l'utilizzo di catalizzatori con una forte acidità, in reattori a letto fluido, permette di ottenere alti rendimenti in gas, ricchi in olefine C3 e C4, con rese fino al 70%, a temperature

attorno ai 400°C. Inoltre, gli idrocarburi liquidi, ottenuti nel range delle benzine, sono prodotti di alta qualità, perché contengono soprattutto alcani ramificati ed aromatici, al contrario degli oli ottenuti con la degradazione termica, che sono formati da alcani lineari e α -olefine.

Tuttavia, questo metodo di riciclo è limitato alla degradazione delle sole plastiche poliolefiniche, in quanto, la presenza di Cl o di polimeri contenenti N, può portare all'avvelenamento dei siti attivi del catalizzatore. Inoltre, i contaminanti ed i riempitivi inorganici, contenuti nei rifiuti grezzi, tendono a rimanere sul catalizzatore solido e quindi è necessario prevedere un successivo step di separazione. I catalizzatori comunemente usati per favorire la degradazione della plastica sono una gran varietà di solidi acidi, come gli amorfi allumino-silicati, differenti tipi di zeoliti, allumino-silicati mesoporosi (MCM-41), etc.

Risultati interessanti si sono ottenuti anche nel cracking di polimeri sopra carboni attivi (da soli o impregnati con metalli di transizione), sopra materiali mesoporosi a base silicica (KFS-16) e sopra solidi basici. La distribuzione dei prodotti, ottenuta dal cracking di PE, PP e PS, sopra questi materiali, dipende fortemente dalle proprietà del catalizzatore: tipo, forza e concentrazione dei siti attivi, area superficiale disponibile, diametro medio dei pori, distribuzione della dimensione dei pori, etc. I migliori catalizzatori per la conversione di PE e PP sono i solidi acidi, nonostante essi subiscano solitamente una forte disattivazione, dovuta al deposito di coke. Comunque, nella maggior parte dei casi, l'attività iniziale può essere recuperata bruciando questi depositi di coke. D'altra parte, il PS si degrada più velocemente su catalizzatori basici, poiché i materiali acidi promuovono le reazioni di crosslinking tra le catene polimeriche. Le intense e molte ricerche, condotte nello studio delle proprietà dei catalizzatori, per la conversione dei rifiuti plastici, sono in contrasto con i pochi studi che si sono rivolti al design dei reattori. Quindi, la maggior parte degli studi utilizzano reattori batch o semplici reattori a letto fisso, nonostante i problemi di trasferimento di calore e di flusso, associati alla bassa conduttività termica e all'alta viscosità delle plastiche fuse. Sono state proposte varie alternative per risolvere questi problemi: l'uso di reattori a letto fluido, la dissoluzione delle plastiche in oli pesanti, preventivamente alimentati nel reattore, e una combinazione di trattamenti termici e catalitici. Tuttavia, tutti questi processi presentano un numero di difficoltà, che rende necessari ulteriori studi sul design dei reattori. Inoltre, conviene studiare il comportamento dei catalizzatori durante il loro impiego con rifiuti plastici reali, anziché semplicemente con modelli di polimeri, al fine di verificare l'effetto di varie impurità ed agenti inquinanti, che i rifiuti possono contenere, sull'attività e stabilità del catalizzatore.

2.3.5 L'IDROGENAZIONE

L'idrocracking dei rifiuti plastici e delle gomme è stato studiato, in questi ultimi anni, come metodo di degradazione dei polimeri, per convertirli in prodotti liquidi e gassosi. Le reazioni sono condotte sotto pressione e, in molti casi, in presenza di solventi. Facendo un confronto con i trattamenti non idrogenanti, la conversione delle plastiche e delle gomme, in atmosfera di idrogeno, porta a maggiori quantità di prodotti liquidi, costituiti principalmente da paraffine e idrocarburi aromatici. Inoltre, si pensa che l'idrogenazione favorisca la rimozione degli eteroatomi, presenti nei rifiuti di partenza, sotto forma di composti volatili (HCl, H₂S, etc.).

La maggior parte degli studi sull'idrogenazione della plastica e della gomma sono basati sull'utilizzo di catalizzatori, per favorire il cracking e le reazioni di idrogenazione. E' stata esaminata un'ampia gamma di catalizzatori, costituiti, di solito, da metalli di transizione (Fe, Mo, Ni, Co, etc.), supportati da una matrice porosa acida (allumina, solidi amorfi alluminosilicati, zeoliti, etc.).

Si è osservata una certa riduzione nella conversione delle plastiche, come HDPE, LDPE e PP, sia nell'idrocracking termico che catalitico, se confrontata con quella ottenuta nei corrispondenti trattamenti in atmosfera inerte. Inoltre, l'aggiunta di solventi donatori di idrogeno alla reazione, non apporta benefici, ma addirittura comporta una diminuzione nella conversione della plastica. Gli atomi di idrogeno, probabilmente, reagiscono con i radicali e con i carbocationi, generati dal polimero durante il cracking termico e/o catalitico, e formano prodotti saturi, che ostacolano l'avanzare della degradazione.

Negli ultimi anni è stata studiata approfonditamente la possibilità di coprocessare rifiuti plastici o gomme con carbone. L'interesse riposto in questo processo è dovuto al possibile ruolo svolto dai polimeri, come donatori di idrogeno al carbone. Sono stati osservati effetti sinergici nella coliquefazione di pneumatici usati e carbone, con una maggior produzione di oli, se confrontata con la conversione dei singoli componenti. Tuttavia, ci sono alcune controversie sul coprocessamento del carbone e delle plastiche, perché parecchi autori non hanno trovato alcun miglioramento nella coliquefazione di questi 2 materiali. I migliori risultati si sono ottenuti quando si coprocessano il carbone con gli oli derivanti dalla pirolisi della plastica, poiché questi ultimi sono più compatibili con il carbone, piuttosto che con il polimero di partenza.

2.4 BIBLIOGRAFIA

- [1] J. Aguado and D. Serrano, Feedstock recycling of plastic wastes, RSC, 1999.
- [2] G. S. Darivakis, J. B. Howard and W. A. Peters, Combust. Sci. Technol., 1990, **74**, 267.
- [3] W. Kaminsky, J. Anal. Appl. Pyrol, 1985, **8**, 439.
- [4] D. S. Scott, S. R. Czernik, J. Piskorz and D. St. A.G. Radlein, Energy Fuels, 1990, **4**, 407.
- [5] J. A. Conesa, R. Font and A. Marcilla, Energy Fuels, 1997,**11**,126.
- [6] E. A. Williams and P.T. Williams, J. Chem. Technol. Biotechnol., 1997, **70**, 9.
- [7] D. P. Serrano, R. Van Grieken, J. Aguado, J. C. Rojo, F. Temprano, R. Garcia and J. A. Marugan (in preparation).
- [8] T. P. Wampler, J. Anal. Appl. Pyrol, 1989, **15**, 187.
- [9] R. W. J. Westerhout, J. Waanders, J. A. M. Kuipers and W. P. M. van Swaaij, Ind. Eng. Chem. Res., 1998, **37**, 2316.
- [10] R. W. J. Westerhout, J. Waanders, J. A. M. Kuipers and W. P. M. van Swaaij, Ind. Eng. Chem. Res., 1998, **37**, 2293.
- [11] S. Lovett, F. Berruti and L. A. Behie, Ind. Eng. Chem. Res., 1997, **36**, 4436.
- [12] V. Cozzani, C. Nicoletta, M. Rovatti and L. Tognotti, Ind. Eng. Chem. Res., 1997, **36**, 324.
- [13] H. Sinn, W. Kaminsky and J. Janning, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1976, **15** (11), 660.
- [14] M. Gebauer, D. Schermaul and D. Timm, Chem. Technik, 1995, **47** (4), 195.
- [15] B. Ondruschka, H. G. Struppe, J. Hofmann, U. Luther, J. Ahlheim, M. Gebauer and D. Timm, Chem. Technik, 1995, **47** (4), 172.
- [16] A. Chaala, H. Darmstadt and C. Roy, J. Anal. Appl. Pyrol., 1997, **39**, 79.
- [17] E. Kiran and J. K. Gillham, J. Appl. Polym. Sci., 1976, **20**, 2045.
- [18] R. W. J. Westerhout, J. Waanders, J. A. M. Kuipers and W. P. M. van Swajj, Ind. Eng. Chem. Res., 1997, **36**, 1955.
- [19] Y. Tsuchiya and K. Sumi, J. Polym. Sci., 1969, **A-7**, 1599.
- [20] J. K.Y. Kiang, P. C. Uden and J. C. W. Chien, Polym. Degrad. Stab., 1980, **2**, 113.
- [21] W. Kaminsky, B. Schlesselmann and C. Simon, J. Anal. Appl. Pyrol.,1995, **32**, 19.
- [22] G. Madras, G. Y. Chung, J. M. Smith and B. J. McCoy, Ind. Eng. Chem. Res., 1997, **36**, 2019.

- [23] P. Carniti, A. Gervasini and P. L. Beltrame, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 1989, **27**, 3865.
- [24] U. K. O. Schroder and K. H. Ebert, *Makromol. Chem.*, 1984, **185**, 991.
- [25] Z. Zhang, T. Hirose, S. Nishio, Y. Morioka, N. Azuma and A. Ueno, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1995, **34**, 4514.
- [26] P. Carniti, P. L. Beltrame, M. Armada, A. Gervasini and G. Audisio, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1991, **30**, 1624.
- [27] P. T. Williams, P. A. Horne and D. T. Taylor, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 1993, **25**, 325.
- [28] T. Murakata, Y. Saito, T. Yosikawa, T. Suzuki and S. Sato, *Polymer*, 1993, **34**(7), 1436.
- [29] S. Sato, T. Murakata, S. Baba, Y. Saito and S. Watanabe, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1990, **40**, 2065.
- [30] P. L. Beltrame, L. Bergamasco, P. Carniti, A. Castelli, F. Bertini and G. Audisio, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 1997, **40-41**, 451.
- [31] I. Ericsson, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 1985, **8**, 73.
- [32] G. Audisio and F. Bertini, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 1992, **24**, 61.
- [33] C. H. Wu, C. Y. Chang, J. L. Hor, S. M. Shih, L. W. Chen and F. W. Chang, *Can. J. Chem. Eng.*, 1994, **72**, 644.
- [34] K. Patel, A. Velazquez, H. S. Calderon and G. R. Brown, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1992, **46**, 179.
- [35] A. B. J. Oudhuis, P. De Wit, P. J. J. Trompo and J. A. Moulijn, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 1991, **20**, 321.
- [36] W. Kaminsky and J. Franck, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 1991, **19**, 311.
- [37] G. Madras, J. M. Smith and B. J. McCoy, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1996, **35**, 1795.
- [38] W. Kaminsky, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 1991, **48-49**, 381.
- [39] C. H. Wu, C. Y. Chang, J. L. Hor, S. M. Shih, L. W. Chen and F. W. Chang, *Waste Management*, 1993, **13**, 221.
- [40] Y. Sakata, M. A. Uddin, K. Koizumi and K. Murata, *Polym. Degrad. Stab.*, 1996, **53**, 111.
- [41] M. Blazsò, B. Zelei and E. Jakab, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 1995, **35**, 221.
- [42] Y. Sakata, M. A. Uddin, A. Muto, M. Narazaki, K. Koizumi, K. Murata and M. Kaji, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1998, **37**, 2889.
- [43] J. Kim, W. Kaminsky and B. Schlessmann, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 1997, **40-41**, 365.
- [44] W. Kaminsky and H. Rossler, *Chemtech*, 1992, **2**, 108.

- [45] W. Kaminsky, B. Schlesslmann and C. M. Simon, *Polym. Degrad. Stab.*, 1996, **56**, 189.
- [46] M. A. Paisley and R. D. Litt, US Patent 5326919, 1994.
- [47] E. A. Williams and P. T. Williams, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 1997, **40-41**, 347.
- [48] *Oil Gas J.*, 1997, **95**(33), 18.
- [49] H. Kastner and W. Kaminsky, *Hydrocarbon Processing*, 1995, **74**(5), 109.
- [50] K. C. Kirkwood, S. A. Leng and D. W. Sims, US Patent 5364995, 1994.
- [51] H. P. Wenning, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 1993, **25**, 301.
- [52] J. Utzig and M. Gebauer, *Proceedings of the R'97 Congress*, Genova, 1997.
- [53] H. Coenen and R. Hagen, US Patent 5642401, 1987.
- [54] P. L. Beltrame, P. Carniti, G. Audisio and F. Bertini, *Polym. Degrad. Stab.*, 1989, **26**, 209.
- [55] Y. Uemichi, M. Hattori, T. Itoh, J. Nakamura and M. Sugioka, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1998, **37**, 867.
- [56] M. A. Uddin, K. Koizumi, K. Murata and Y. Sakata, *Polymer Degradation and Stability*, Volume 56, Issue 1, April 1997, Pages 37-44.
- [57] P. T. Williams and E. A. Williams, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Volume 51, Issues 1-2, July 1999, Pages 107-126.
- [58] S.-S. Kim and S. Kim, *Chemical Engineering Journal*, Volume 98, Issues 1-2, 15 March 2004, Pages 53-60.
- [59] Y. Liu, J. Qian and J. Wang, *Fuel Processing Technology*, Volume 63, Issue 1, March 2000, Pages 45-55.
- [60] A. Demirbas, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Volume 72, Issue 1, August 2004, Pages 97-102.
- [61] C.-G. Lee, Y.-J. Cho, P.-S. Song, Y. Kang, J.-S. Kim and M.-J. Choi, *Catalysis Today*, Volumes 79-80, 30 April 2003, Pages 453-464.
- [62] A. Karaduman, E. H. Simsek, B. Çiçek and A. Y. Bilgesü, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Volume 60, Issue 2, August 2001, Pages 179-186.
- [63] Midwest Research Institute: US 5216149 (1 giugno 1993) – US 5359061 (25 ottobre 1994) – US 5359099 (25 ottobre 1994) – US 5919927 (6 luglio 1999).
- [64] BAYER: US 5233037 (3 agosto 1993).
- [65] AECI: WO 98/04599 (5 febbraio 1998).
- [66] DU VERGIER: EP 0600727 (8 giugno 1994); GB 2362335 (21 novembre 2001).
- [67] FR 1079107 (25 novembre 1954); DENSHIKAGAKI: US 3886202 (27 maggio 1975).

- [68] DEGUSSA: US 3494958 (10 febbraio 1970).
- [69] DU PONT VISCOLOID: US 2030901 (18 febbraio 1936).
- [70] MITSUBSHI RAYON: JP 9324086 (16 dicembre 1997).
- [71] BASF AG: US 5672794 (30 settembre 1997).
- [72] PETROFINA: EP 0530169 (3 marzo 1993).
- [73] Thomas e Henry Ponsford: US 5502263 (26 marzo 1996) – US 6018085 (25 gennaio 2000) – US 6031142 (29 febbraio 2000).
- [74] FURUKAWA ELECTRIC: JP 10130418 (19 maggio 1998).
- [75] TPK: DE 19928645 (28 dicembre 2000).
- [76] ISHIKAWAJIMA – HARIMA HEAVY INDUSTRIES: JP 2000095894 (4 aprile 2000).
- [77] Battelle Memorial Institute: US 5136117 (4 agosto 1992) – US 5326919 (5 luglio 1994).

CAPITOLO 3.OBIETTIVI DEL PROGETTO

3.1 GENERALITA'

Il progetto allo studio si propone di offrire una soluzione innovativa, tecnologicamente praticabile ed economicamente conveniente per affrontare il problema del crescente volume dei rifiuti plastici. Lo studio ha un elevato impatto potenziale nelle politiche di gestione ambientale e per questa ragione è stato coordinato fra Ingegneria Chimica ed Ingegneria per l'Ambiente e il Territorio.

Infatti, come ampiamente discusso e riportato nel CAPITOLO 1, i dati confermano che la produzione dei materiali plastici cresce ad un tasso all'incirca doppio del tasso di sviluppo (basato sul PIL, suo scala europea). E' naturale concludere che se la produzione di materie plastiche aumenta, così sarà anche per il volume degli stessi rifiuti, seppur con un certo ritardo, legato alla durata del ciclo di vita dei diversi manufatti.

Considerato l'elevato numero di Direttive che sono nate negli ultimi anni a riguardo del recupero e del riciclo dei materiali potenzialmente riciclabili (carta, vetro, acciaio, alluminio, plastica e legno), questo studio si colloca in un contesto di grande attualità.

Come discusso nel CAPITOLO 2, i materiali plastici di scarto sono attualmente trattati secondo due modalità prevalenti: essi possono essere riciclati meccanicamente, per formare dei manufatti di minor pregio, oppure possono essere bruciati, in considerazione del loro elevato potere calorifico.

Questo studio approfondisce un'altra modalità di recupero: il riciclo chimico, che prevede di estrarre, dal materiale plastico, sostanze di valore. Fra queste, la sostanza che più interessa ottenere è il monomero, ovvero la molecola chimica elementare della quale sono costituiti i polimeri, basi di molte plastiche. Questa procedura consentirebbe di chiudere perfettamente il ciclo di vita del materiale. Il recupero di materie prime (chemicals), da rifiuti plastici, è da sempre ritenuto un problema complesso: l'ampia gamma di materie plastiche esistenti, infatti, corrisponde a composizioni chimiche assai diverse e a processi di produzione degli stessi polimeri di diverso tipo. Inoltre la decomposizione di molecole complesse, come sono i polimeri, può facilmente risultare in un ampio spettro di prodotti, in relazione alle condizioni a cui viene condotta. Non esiste, quindi, un'unica tecnica di scomposizione, applicabile indistintamente a tutte le macromolecole, che costituiscono le materie plastiche.

I vantaggi del riciclaggio chimico, tramite depolimerizzazione, rispetto al riciclo meccanico e al recupero energetico, sono vari e possono essere così elencati:

- la possibilità di riciclare plastiche laminate o miscugli di plastica;
- la chiusura ideale del ciclo di vita del materiale (il materiale riciclato diventa fonte di materia prima per lo stesso materiale, utilizzabile per nuovi prodotti);
- il risparmio di materie prime (la produzione di 1kg di plastica richiede da 1,8 a 2 kg di olio-idrocarburi);
- l'incenerimento può produrre sostanze inquinanti;
- l'ottenimento di prodotti chimicamente, termodinamicamente e quindi economicamente pregiati, con caratteristiche note.

L'importanza di estrarre dalle plastiche il monomero è evidente: ripristinando la materia prima, si può chiudere il ciclo di vita del materiale, contribuendo a limitare il consumo di risorse prime e l'immissione di nuovi rifiuti nell'ambiente.

Nel corso dei 3 anni di Dottorato, sono stati messi a punto vari impianti e tecnologie, finalizzati ad orientare, con maggiore specificità, le reazioni di decomposizione termica dei polimeri, con particolare attenzione per le poliolefine (LDPE, HDPE, LLDPE, PP) e per il polistirene (PS), che costituiscono la stragrande maggioranza delle plastiche prodotte ed utilizzate.

I risultati ottenuti fino a questo punto, sulla scala di laboratorio, si sono dimostrati incoraggianti.

La tecnica impiegata si basa sulla decomposizione della plastica mediante riscaldamento, in assenza di ossigeno. Le temperature di esercizio possono essere 2, a seconda del tipo di prodotto che si desidera massimizzare, in uscita dal reattore: una T, per così dire, bassa (approssimativamente 400-500°C); oppure una T più alta (circa 800-900°C).

Dal primo trattamento (pirolisi) si ottengono preferenzialmente oli e cere, cioè prodotti pesanti; dal secondo trattamento (cracking termico), monomeri gassosi.

Con questo studio si vuole dimostrare la possibilità tecnica di estrarre, in modo economicamente sostenibile, prodotti utili da materiali di scarto, come lo sono le materie plastiche a fine vita. Si tratta di una opportunità interessante, poiché la materia prima che si cerca di riottenere (il monomero) attualmente viene ricavata solo dal petrolio. Il processo, quindi, contribuisce a ridurre la dipendenza da questa fonte, la cui disponibilità ed il cui prezzo sono notoriamente una fonte di preoccupazione.

Una valutazione rigorosa della sostenibilità economica del processo era oltre gli scopi del presente studio e difficilmente elaborabile a partire da sperimentazioni sulla scala di laboratorio. Il processo realizzato in laboratorio utilizza significativamente apporti di energia (termica) dall'esterno, ma produce sostanze combustibili, in aggiunta ai monomeri, utilizzabili per pareggiare il bilancio energetico. Si può tuttavia anticipare che la sostenibilità economica del processo è condizionata da alcuni fattori esterni, ed in particolare dal:

- costo del petrolio, che condiziona il costo della materia prima (monomero);
- costo degli altri procedimenti di recupero e di riciclo;
- costo del procedimento di smaltimento (landfilling).

La competitività economica del processo dipende fortemente dalla capacità di realizzare integrazioni energetiche al suo interno, in particolare fra le fasi endotermiche e le fasi esotermiche coinvolte.

3.2 ORGANIZZAZIONE DELLA RICERCA NEL CORSO DEI 3 ANNI DI DOTTORATO

Qui di seguito è sommariamente descritto il modo in cui si è organizzato il lavoro di ricerca sperimentale, nel corso di questi 3 anni di Dottorato:

- **1° anno di Dottorato** (vedi CAPITOLO 4): si sono testati impianti a singolo stadio, realizzando il cracking di LLDPE ad alte temperature (800-900°C), in atmosfera inerte d'azoto o elio, studiando le migliori condizioni impiantistiche ed operative (in termini di T, pressione e portata di inerte, ovvero i tempi di contatto nel reattore) per massimizzare la resa nel monomero gassoso etilene.
- **2° anno di Dottorato** (vedi CAPITOLO 5): la ricerca è stata condotta su un nuovo impianto a 2 stadi: in una prima fase, si realizza la pirolisi di LLDPE a basse temperature (400-500°C) e in una fase successiva, in serie alla prima, il cracking ad alte temperature (800-900°C) degli oli di pirolisi, ottenuti dal primo stadio: si studiano le condizioni sperimentali ottimali, in termini di politiche di riscaldamento, T(t), al primo stadio, di portata d'elio e di T di cracking al secondo stadio; lo scopo è sempre massimizzare la produzione del monomero gassoso etilene.

- **3° anno di Dottorato** (vedi CAPITOLO 6): si è ridotta la ricerca al solo secondo stadio dell'impianto precedente, studiando la pirolisi di LLDPE a basse temperature, in atmosfera inerte di vapor d'acqua, con l'obiettivo di indagare come variano la quantità e la composizione dei prodotti oleosi, ottenuti modificando le $T(t)$, le T di condensazione-oli e la portata d'inerte; lo stesso tipo di reattore, in atmosfera d'elio, si è utilizzato per lo studio della pirolisi di PS, al fine di massimizzare la formazione del monomero liquido stirene.

Nel corso di quest'ultimo anno di Dottorato, è stato intrapreso un importante progetto, finanziato dalla regione Veneto, dal nome REPLAST, volto alla realizzazione, su scala pilota/semi-industriale, di un impianto concepito per recuperare materie prime da plastiche di scarto.

CAPITOLO 4. CRACKING DI PE

4.1 INTRODUZIONE

Nel corso del I anno di Dottorato, sono stati messi a punto diversi tipi di reattori, prima di giungere alla configurazione impiantistica definitiva, sulla quale è stata condotta la maggior parte delle prove sperimentali: nei paragrafi seguenti di questo Capitolo si descrivono, nel dettaglio, pregi e difetti dei singoli reattori utilizzati e le motivazioni che hanno portato ad abbandonare un apparato, a favore del successivo.

In ogni caso, l'obiettivo è sempre quello di determinare, nell'ambito dei processi a basso tempo di contatto, le condizioni operative ottimali, al fine di massimizzare la resa nel monomero di base, che costituisce il polimero alimentato.

I processi a corto tempo di residenza operano a temperature comprese tra i 600 e i 1000°C, detto anche campo delle alte temperature, e tempi di permanenza variabili tra poche centinaia di millisecondi fino ad alcuni secondi: in questo caso, si parla di cracking, un procedimento che prevede la scomposizione delle molecole, mediante riscaldamento in assenza di aria e mediante il quale si ottiene una miscela di idrocarburi gassosi, una componente di condensato oleoso/ceroso ed un residuo solido di reazione (plastica non reagita).

Sotto queste condizioni operative, il prodotto principale che si ricava è un gas ad alto contenuto in olefine.

In tali processi, è molto importante l'influenza di 2 parametri: la temperatura T e il tempo di residenza θ , come, in primis, hanno confermato gli esperimenti di *Scott et al.* [1], *Sodero et al.* [2] e *Westerhout et al.* [3].

In breve, i risultati sperimentali di questi autori hanno dimostrato che, aumentando la temperatura di esercizio, a parità di tempo di permanenza, cresce la resa in olefine C2-C4; mentre, a parità di temperatura, risulta evidente la presenza di un massimo, nella resa in olefine, al variare di θ . Per esempio, alla temperatura di 900°C, il cracking dell'LDPE fornisce un massimo nella resa in etilene, pari al 50%, per un valore del tempo di contatto di 750 ms [2].

Il gas prodotto in questa serie di processi è principalmente costituito da etilene, metano, propilene, butilene e dieni (in particolare 1,3 butadiene e ciclopentadiene), ma sono presenti, in quantità minori, anche propano, etano, butano, pentano, pentene, esene ed idrogeno.

Benzene e toluene sono i principali prodotti aromatici ottenuti, mentre stirene e xileni sono presenti in minore quantità.

La scelta di lavorare con processi a basso tempo di contatto, non deriva solo dal fatto che, come hanno dimostrato i citati studi di cracking, questi consentono di ottenere le più alte percentuali di rese in olefine, ma anche per cercare di fare avvenire, per quanto possibile, solo le cosiddette reazioni primarie di cracking, che maggiormente ci interessano.

Per completezza, va detto che ci sono anche altri fattori che possono influenzare le rese nei prodotti di cracking, come, per esempio, le dimensioni dei pellets o delle polveri, sottoposti a reazione, e il tipo di plastica reagente: generalmente, a parità di altre condizioni operative, si ottengono rese percentuali maggiori nei prodotti di cracking, al diminuire del diametro dei pellets o delle polveri alimentati al reattore; mentre, per quanto riguarda tipi diversi di PE (LDPE, LLDPE, HDPE), studi condotti da *Conesa et al.* [4] hanno dimostrato che i tipi di polietilene a più alto grado di ramificazione, e quindi con più basso grado di cristallizzazione (aspetto che si riflette pure in un più basso punto e calore di fusione), producono più composti aromatici (benzene, toluene, xilene, stirene).

Sulla base di queste iniziali informazioni, fornite dalla letteratura, i nostri reattori sperimentali sono stati sviluppati ponendo particolare attenzione ai seguenti fattori

- una agevole e precisa misura della quantità di massa pirolizzata, durante il processo di decomposizione termica,
- un accurato monitoraggio e controllo della temperatura a cui il polimero viene esposto
- la realizzazione di brevi tempi di permanenza
- un'analisi rapida ed accurata dei prodotti gassosi ottenuti dalla reazione.

La realizzazione di questi obiettivi ha richiesto il superamento di non poche difficoltà, determinando la realizzazione di diverse configurazioni sperimentali, descritte nel dettaglio nelle sezioni seguenti.

4.2 IL REATTORE A POLVERE DI PE IN GAS

Questo primo reattore testato prende spunto da un precedente lavoro di tesi, condotto presso il Dipartimento di Principi e Impianti di Ingegneria Chimica (DIPIC) dell'Università di Padova, in cui si sono studiate le condizioni operative ottimali la gassificazione di biomasse, trattata attraverso un componente modello (cellulosa) ([5], [6], [7]).

Una rappresentazione schematica dell'impianto è riportata in Figura 4-1: la polvere del materiale da pirolizzare (cellulosa nei precedenti studi, polietilene nelle attuali sperimentazioni), viene introdotta in un flusso di gas inerte di trasporto mediante una coclea motorizzata; la sospensione così formata entra nel forno di cracking che idealmente attraversa con un tempo di contatto molto ridotto. La polvere subisce la degradazione termica, mentre i gas di cracking incondensabili vengono trasportati al sistema di analisi.

Dato il modesto diametro della polvere, questo apparato è in grado di realizzare una distribuzione della temperatura uniforme, all'interno di ogni singola particella di plastica e, vista l'importanza della temperatura sulla reazione di cracking ([1], [2], [3]), questo è un indubbio vantaggio.

Sfortunatamente, l'altra fondamentale variabile di processo, ossia il tempo di contatto θ , non è risultato così facilmente controllabile come auspicato ed effettivamente ottenuto negli esperimenti basati su cellulosa. La sua determinazione è risultata incerta poiché il polietilene va soggetto a rammollimento e fusione, a seguito di riscaldamento. Ne consegue che, non appena la polvere entra nella zona riscaldata dell'impianto, le particelle che vengono a contatto con le pareti calde del tubo in quarzo, ne restano attaccate (fenomeno di *stickness*).

Questo dà, come conseguenza, a parità di condizioni operative esterne, una scarsa riproducibilità dei risultati.

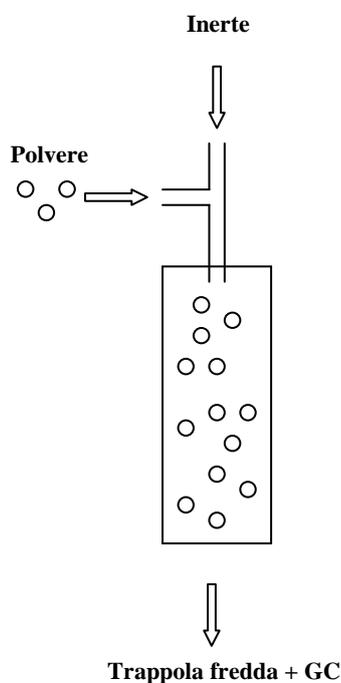


Figura 4-1: Rappresentazione schematica del primo impianto di cracking utilizzato.

E' per questo motivo che si è dovuto riconoscere che la tecnica utilizzata con successo per lo studio di biomasse non è effettivamente trasferibile alla pirolisi di materiali plastici soggetti a rammollimento. L'origine delle difficoltà è stata attribuita al diverso comportamento fisico del materiale quando soggetto a riscaldamento: il PE passa attraverso la fusione prima della decomposizione e questo ne altera completamente le proprietà, anche di trasporto. È risultato evidente che la presenza di una transizione di fase limita drammaticamente la velocità effettiva di riscaldamento applicabile al materiale. Dopo questa constatazione, tutte le successive sperimentazioni hanno cercato in qualche maniera di iniziare a studiare il processo di decomposizione dopo la fusione del polimero.

4.3 IL REATTORE A FUSIONE CON FILO LIBERO

Sulla base delle esigenze dello studio precedente si è pensato di alimentare al reattore il PE fuso. Per poter procedere successivamente ad una analisi anche modellistica degli esperimenti, si deve continuare a lavorare su una geometria semplice. Inoltre bisogna non dimenticare l'importanza di una distribuzione di temperatura uniforme all'interno del materiale da pirolizzare. Entrambi questi requisiti suggeriscono di alimentare il PE fuso in forma di filo sottile contornato da un gas inerte caldo. Entrambi attraverseranno la zona di pirolisi in equicorrente. Per fondere il polimero si è realizzato uno stadio di estrusione a pressione. È importante rilevare che in tutta la letteratura analizzata, non si è mai trovata nessuna esperienza di cracking di plastiche fatto precedere da fusione.

Lo studio delle proprietà di estrusione dei polimeri ha richiesto molto tempo. Il valore del punto di fusione e del parametro *Melt Index* hanno fatto la differenza nella scelta del tipo di polimero da sottoporre successivamente a test di cracking (Vedi Tabella 4-1).

Polimero	T di fusione [C°] [8]	Melt index [g/ 10 min] [9]
LLDPE	130	6,70
HDPE	136	0,41
PE REPLAST	133	0,25

Tabella 4-1: Punto di fusione e Melt Index dei principali polimeri studiati.

I polimeri utilizzati nelle diverse prove hanno le seguenti caratteristiche tecniche:

LLDPE: Provenienza: Basell-Ferrara;
Catalizzatore: ZN102s (1 GPR);
Prelevato da: scarico laterale DRYER (prodotto TQ);
Densità: 0,920 Kg/ dm³;
Diametro medio dei granuli: 588 μ.

HDPE: Provenienza: Basell-Ferrara;
Catalizzatore: ZN216 (2 fasi gas);
Prelevato da fondo: SCRUBBER-cesto recupero fini-umido;
Densità: 0,947- 0,950 Kg/dm³.

PE REPLAST: Provenienza: Replast;
Densità: 1 kg/dm³;
Diametro medio dei pellets cilindrici: 5 mm;
Altezza media dei pellets cilindrici: 1 mm.

Per il suo più basso punto di fusione e per la facilità di estrusione, si è deciso di pirolizzare LLDPE proveniente da Basell di Ferrara. Si noti che per maggiore riproducibilità dello studio si è deciso di operare su polimero vergine piuttosto che su polimero riciclato.

La Figura 4-2 mostra il nuovo reattore di cracking, modificato, rispetto alla Figura 4-1, proprio nel tipo di alimentazione.

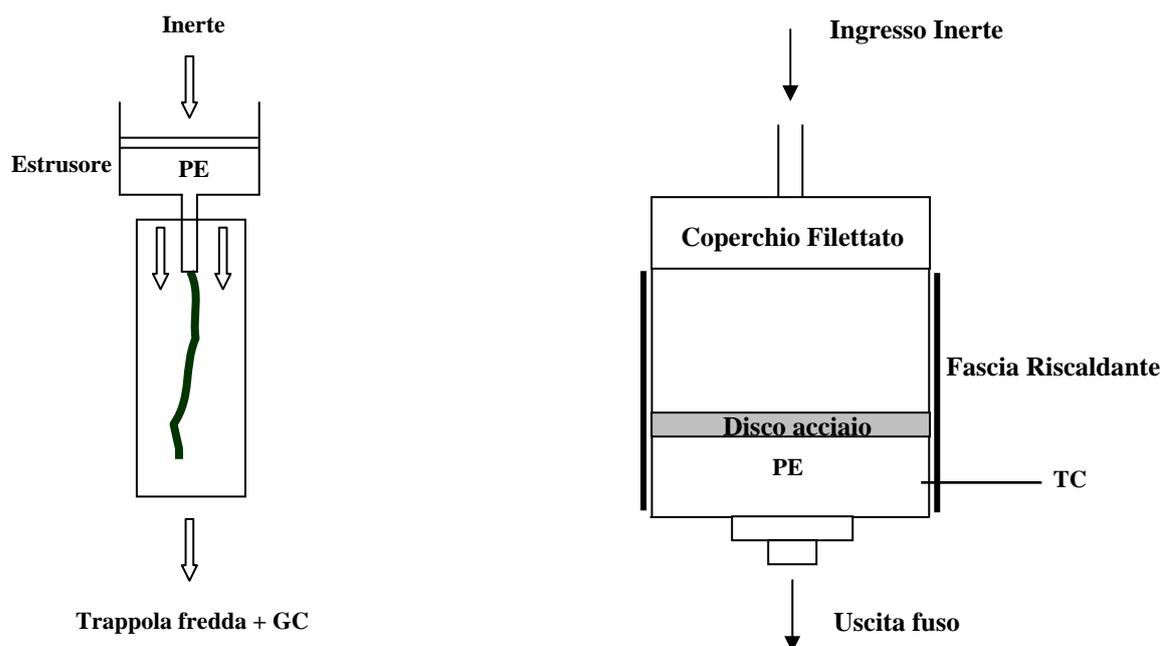


Figura 4-2: Rappresentazione schematica del secondo impianto di cracking utilizzato (a sinistra) e dettagli dell'estrusore (a destra).

L'estrusore consiste in un cilindro cavo di acciaio inossidabile, di 11 cm di altezza complessiva; 6 cm di diametro esterno; 1 cm di spessore delle pareti. La plastica da estrudere viene alimentata dalla parte superiore del reattore, zona che poi viene chiusa ermeticamente mediante un coperchio filettato, sempre in acciaio inossidabile, che si avvita al corpo principale, facendo tenuta mediante una guarnizione in fibra ceramica.

La parte inferiore dell'estrusore è costituita da un ugello intercambiabile (o filiera), attraverso il quale fuoriesce la plastica fusa. La piccola dimensione del foro dell'ugello e, di conseguenza, il piccolo diametro del fuso di plastica, inferiore al millimetro, consente, come desiderato, di trascurare la presenza di gradienti di temperatura tra la superficie esterna e il centro del filo, permettendo di considerare, quindi, nella reazione di cracking, un unico stadio cinetico.

Attorno all'estrusore è avvolta una resistenza, coibentata con della lana di roccia. Il calore fornito dalla resistenza è regolato e controllato da una termocoppia, inserita in un piccolo foro praticato nella parete dell'estrusore, senza attraversarla completamente, in modo tale da valutare, con la maggiore precisione possibile, la temperatura interna sentita dalla plastica.

La discesa del filo di plastica, attraverso l'ugello, è garantita se, prima di tutto, il calore fornito dalla resistenza è sufficiente a far fondere, in maniera omogenea, la plastica stessa, e

poi se, all'interno dell'estrusore, si sviluppa una pressione in grado di vincere la resistenza del fuso a passare attraverso la sottile apertura dell'ugello.

Per garantire quest'ultimo aspetto, al coperchio dell'estrusore è stato collegato un tubo in rame, all'interno del quale scorre un flusso di inerte (azoto o elio), regolabile, attraverso un manometro, alla pressione desiderata. L'inerte, giunto all'interno dell'estrusore, preme un disco in acciaio posto sopra la massa fusa di PE. Sperimentalmente, è sufficiente raggiungere una pressione di circa 1,5-2 bar, per assicurare la discesa del filo. A pressioni maggiori, tra l'altro, risulta più complicato garantire una perfetta tenuta del reattore.

La velocità di estrusione del filo dipende: dalla temperatura impostata alla resistenza, in maniera direttamente proporzionale, se ovviamente si ha a che fare con materiali di tipo termoplastico; dalla pressione, ancora con modalità diretta, e dalla viscosità propria della plastica, valutabile attraverso il Melt Index (vedi Tabella 4-1).

Per evitare il problematico fenomeno dello *stickness* (vedi Paragrafo 4.2) e, di conseguenza, rendere di difficile valutazione il tempo di permanenza del filo all'interno del reattore, nella parte inferiore dell'estrusore, in posizione simmetrica rispetto all'ugello, sono stati praticati due piccoli fori, dai quali fuoriesce un altro flusso di gas inerte, regolabile attraverso un flussimetro: si è sperimentalmente osservato che, lavorando con un flusso di inerte pari a 1 l/min, il filo scende, all'interno del tubo, senza generare forti oscillazioni, che, invece, per flussi maggiori, causano il contatto con le pareti calde del forno e quindi l'adesione.

Il filo fuso di PE scende all'interno di un tubo cilindrico in quarzo ed entra nella zona riscaldata esternamente da un forno elettrico (LENTON furnaces, THERMAL DESIGNS LTD). La parte di tubo riscaldato si estende per un'altezza di circa 30 cm: è importante riuscire ad uniformare il più possibile il profilo assiale di temperatura in questa zona.

Sono stati ricavati diversi profili di temperatura, in funzione della variabile spaziale z (dove, per convenzione, $z = 0$ cm indica la sua estremità superiore, mentre $z = 30$ cm quella inferiore), rappresentante la posizione sulla dimensione longitudinale del tubo, e anche in funzione della portata di inerte.

A titolo d'esempio, si riporta, in Figura 4-3, una serie di questi profili, ricavati all'interno del forno Lenton, con una temperatura di Set Point impostata a 700°C e con una Q di elio variabile tra 0,5 e 6 l/min: si noti come, all'aumentare della portata d'inerte, il punto di massima T , si sposti verso l'uscita del forno. La T in lettura, nella zona centrale del forno, è sempre di circa 50°C superiore al Set Point.

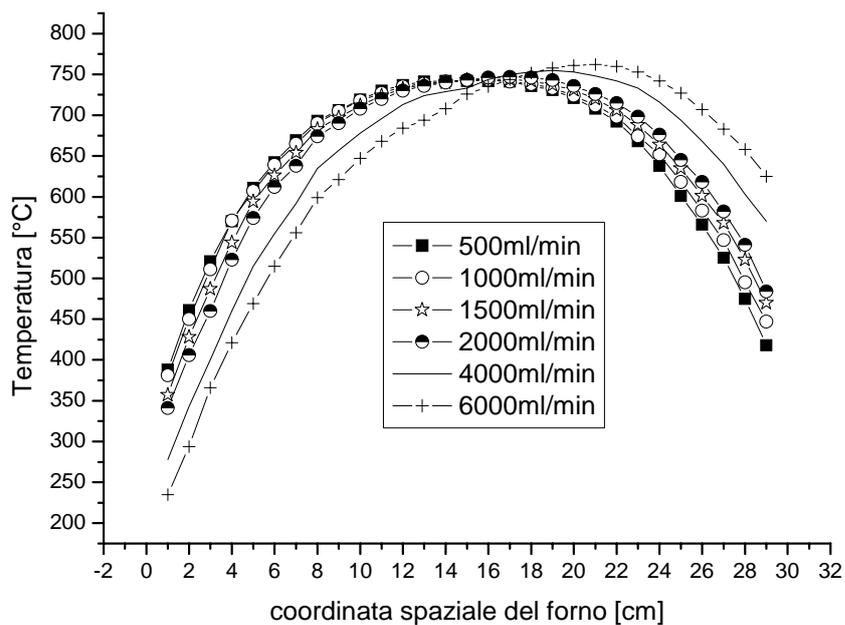


Figura 4-3: Profili di T, con T Set Point = 700°C e Q elio = 0,5 - 6 l/min.

Come nell'impianto precedente, anche in questo caso, i gas incondensabili vanno al sistema di analisi gas-cromatografico, mentre i condensabili vengono raccolti in una trappola, raffreddata con acqua corrente, come rappresentato schematicamente in Figura 4-4:

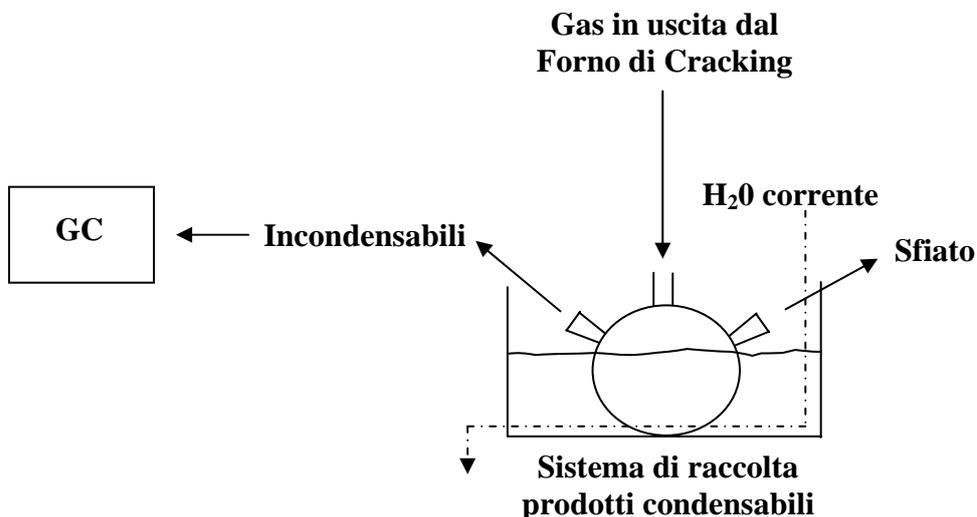


Figura 4-4: Rappresentazione del sistema di condensazione dei gas, in uscita dal forno di cracking.

Con questa configurazione dell'impianto, sono stati effettuati dei test di tipo essenzialmente qualitativo, per dimostrare l'effettiva possibilità di pirolizzare un polimero plastico, estruso sotto forma di filo, e verificare di aver superato i problemi incontrati con il primo impianto (Paragrafo 4.2): a titolo di esempio, in Figura 4-5 si riporta un tipico cromatogramma che si può ottenere da un'analisi dei gas di cracking al GC (GC System HP – 6890 Series Plus – Vedi APPENDICE G Paragrafo 1.3.1).

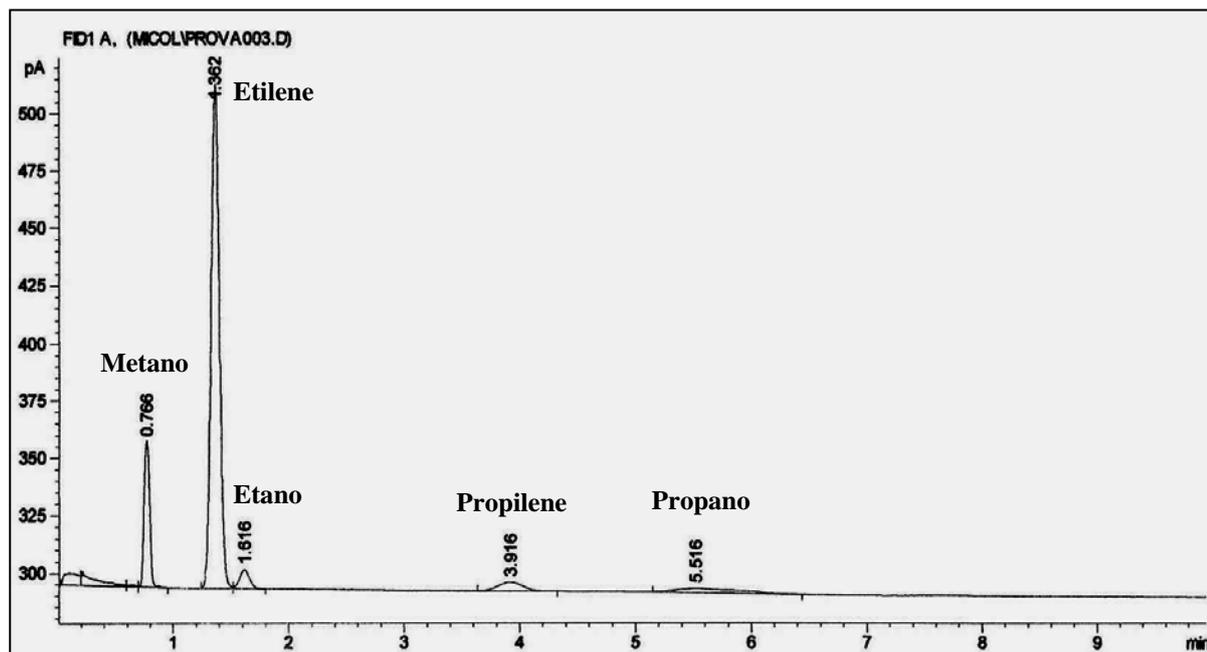


Figura 4-5: Report dei gas di cracking. Condizioni operative della prova: Polimero = LLDPE; T forno cracking = 700°C; Flusso azoto = 1 l/min; P azoto = 2 bar; T_{gc} = 100°C.

In base ai tempi di ritenzione dei composti nella colonna del GC, i picchi ottenuti (vedi Figura 4-5) sono stati identificati come riportato in Tabella 4-2:

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
1	0,766	Metano	0,06	218,61	63,21	13,66
2	1,362	Etilene	0,08	1095,96	217,65	68,48
3	1,616	Etano	0,09	48,19	8,12	3,01
4	3,916	Propilene	0,18	56,92	3,80	3,56
5	5,516	Propano	0,45	75,06	1,94	4,69
Totals				1494,74	294,73	

Tabella 4-2: Specifiche dei picchi riconosciuti.

Come si può notare dalla Tabella 4-2, il composto che presenta la maggior Area % di picco è proprio il C₂H₄ (etilene), l'olefina che più ci interessa massimizzare. Non si è rilevata la presenza di idrogeno.

Nonostante con questa nuova configurazione dell'impianto si siano superati alcuni difetti dell'originale dispositivo, sono intervenuti nuovi problemi.

Innanzitutto, il filo di LLDPE fuso scende con velocità v_{filo} molto basse lungo il tubo in quarzo, pari circa a 15 cm/min (P azoto = 2 bar; Diametro ugello = 0,5 mm): continuando ad utilizzare il forno precedentemente descritto (lungo circa 30 cm), si realizzerebbe una degradazione basata su lunghi tempi di contatto, reazione che, come numerosi autori ci sostengono ([1], [2], [3]), non favorisce la resa in olefine, ma determina una produzione significativa di alcani. Per aumentare la velocità di discesa del filo si può aumentare la pressione dell'azoto all'interno dell'estrusore, ma questo intervento è risultato impossibile, oltre che per le tenute, anche perché il filo, in uscita dall'ugello, tende a diventare discontinuo, interrotto da bolle di gas, con una sezione non sempre uniforme ma soprattutto si corre il rischio che il filo stesso, oscillando, vada a toccare le pareti del tubo in quarzo, restandovi appiccicato (*stickness*), con i noti conseguenti problemi nella determinazione di θ .

Un altro difetto di questo impianto è il metodo utilizzato per fornire calore al filo da pirolizzare: la resistenza del forno, installato all'esterno del tubo in quarzo, crea un profilo di temperatura, all'interno del tubo stesso, molto lontano da quello ideale (a gradino), presentandosi piuttosto come una curva a campana larga e schiacciata. Questo succede a causa della presenza del flusso d'inerte nel tubo, tra il forno e il polimero: con un profilo del genere, assolutamente non uniforme, è difficile stabilire quale sia l'effettiva T di reazione ed, inoltre, anche la determinazione del tempo di reazione (dipendente da T) risulta complicata.

4.4 IL REATTORE A FUSIONE IN TUBO

Per risolvere il problema relativo alle velocità di discesa del filo troppo basse, l'ugello dell'estrusore è stato sostituito con un tubo in acciaio da 1/8 di pollice, lungo circa 5 cm: in questo modo è possibile aumentare la pressione dell'azoto all'interno dell'estrusore, dato che il fuso non può più risultare instabile, essendo incanalato nel tubo e quindi obbligato a compiere, nella sua discesa, una traiettoria definita.

La nuova configurazione dell'impianto è schematicamente riportata in Figura 4-6:

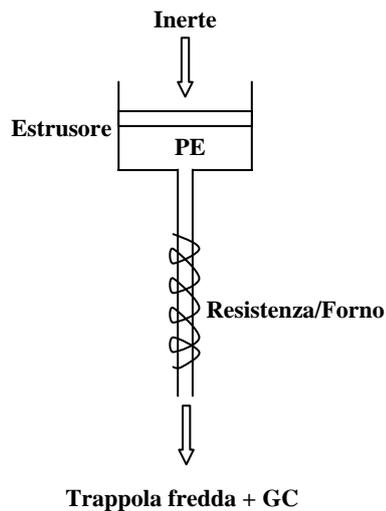


Figura 4-6: Rappresentazione schematica del terzo impianto di cracking utilizzato.

Il problema relativo al riscaldamento, invece, è stato risolto avvolgendo una resistenza direttamente attorno al tubo da 1/8"; in questo modo, venendo a mancare il flusso di gas inerte tra la resistenza del forno e il fuso polimerico, il profilo di temperatura tende ad essere come quello idealmente desiderato. A titolo d'esempio, in Figura 4-7, si riporta un profilo di T, ottenuto con quest'ultimo reattore: la curva colorata rappresenta il profilo ideale della T (a gradino). Si nota come questo profilo non si discosti molto da quello reale.

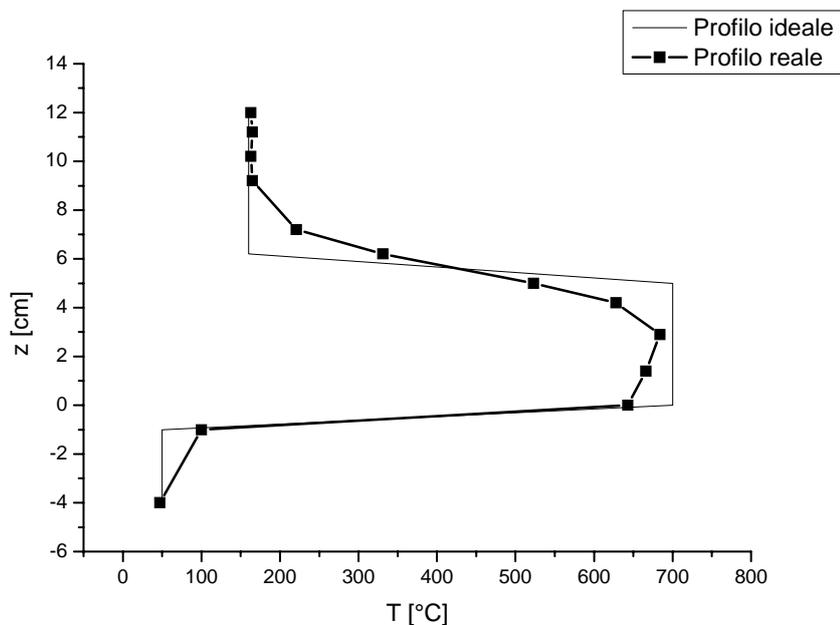


Figura 4-7: Profilo reale e ideale di temperatura lungo l'asse longitudinale z, per $T_{\text{forno}} = 700^{\circ}\text{C}$.

Con quest'ultima configurazione dell'impianto, si sono ottenute velocità di discesa del filo decisamente superiori.

Considerando che anche le dimensioni del forno sono notevolmente diminuite (dai 30 cm del forno LENTON, ai soli 5 cm della resistenza avvolta sul tubo da 1/8"), i tempi di residenza si sono ridotti enormemente, fino a 1-2 ordini di grandezza.

L'impianto così modificato, oltre alla serie di vantaggi sopra citati, permette di conseguire almeno altri due scopi: prima di tutto, essendo configurato in maniera più semplice, rispetto alle precedenti versioni, si adatterebbe meglio alla realizzazione su scala industriale; inoltre, si potrebbe prevedere di utilizzare il tubo in acciaio da 1/8", come supporto per un eventuale catalizzatore, al fine di rendere ancora maggiore la resa in olefine.

4.4.1 REATTORE A FUSIONE IN TUBO: RISULTATI SPERIMENTALI

La Figura 4-8 mostra in modo più dettagliato, sebbene ancora schematico, il reattore a fusione in tubo, utilizzato per la maggior parte della prove sperimentali di cracking, effettuate nel corso del I anno di Dottorato.

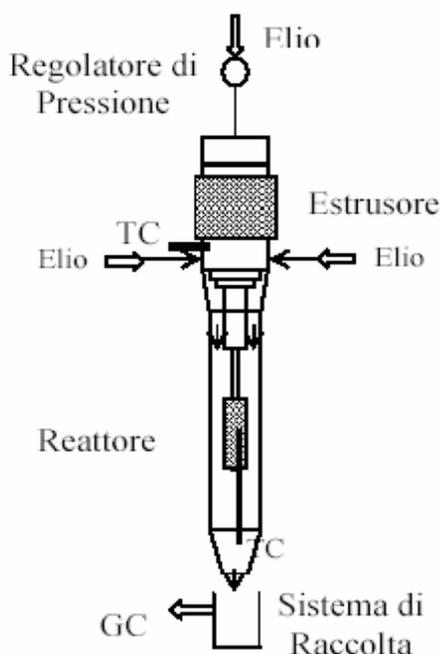


Figura 4-8: Dettagli del terzo impianto di cracking utilizzato.

Come si può notare dalla Figura 4-8, per l'esecuzione delle prove di cracking, si è deciso di utilizzare il gas inerte elio, piuttosto che il più economico azoto: infatti, la conducibilità dell'azoto è piuttosto bassa (circa $7 \cdot 10^5$ cal/sec \cdot cm $^2 \cdot$ °C, a 100°C) e simile a quella delle

specie che si vogliono analizzare (il metano, per esempio, ha $\lambda = 10,66 \cdot 10^5 \text{ cal/sec} \cdot \text{cm}^2 \cdot ^\circ\text{C}$, a $93,3^\circ\text{C}$). I picchi di questi composti, quindi, emergerebbero poco dalla linea di base dei cromatogrammi se si utilizzasse azoto come carrier.

Per questo motivo, si è deciso di passare all'utilizzo dell'elio che, in genere, garantisce una sensibilità maggiore (ha, infatti, una conducibilità più elevata rispetto all'azoto, pari a circa $40 \cdot 10^5 \text{ cal/sec} \cdot \text{cm}^2 \cdot ^\circ\text{C}$, a 100°C).

Conviene sempre che il gas che si sceglie come carrier nel GC sia lo stesso di quello impiegato, come inerte, nella reazione di cracking: infatti, in questo modo, si evita che, nei cromatogrammi, compaia un picco ad esso relativo, picco che avrebbe un'area estremamente più grande, rispetto a quella dei picchi dei gas prodotti dalla reazione, essendo questi ultimi a bassissima concentrazione, correndo di conseguenza il rischio di mascherarli.

Durante le prove sperimentali, si è fatto perlopiù riferimento al detector FID, dato che questo rivelatore vede comunque tutti i composti di maggior interesse. Il TCD, invece, permette di quantificare l' H_2 prodotto, elemento che il FID non è in grado di vedere.

Le prove sperimentali di cracking sono state effettuate su l'LLDPE, le cui caratteristiche tecniche sono riportate al Paragrafo 4.3.

Ogni componente dell'impianto va pesato a inizio e a fine prova, al fine di eseguire, per differenza di pesate, i bilanci di materia sul reattore. Infatti, dalla differenza di peso dell'estrusore prima della prova e al termine della stessa, si ricava la quantità di LLDPE alimentato al reattore; mentre, dalla differenza di peso degli altri elementi dell'impianto, si calcola la quantità di oli e cere prodotti, che non hanno decomposto in gas. Va puntualizzato che ogni pesata è soggetta ad un errore strumentale pari a 0,01 g.

I test sono stati condotti variando:

- la temperatura di reazione al forno di cracking, nell'intervallo $400^\circ\text{C} < T_{\text{forno}} < 800^\circ\text{C}$;
- la pressione del flusso d'inerte, in testa all'estrusore, nell'intervallo $2 \text{ bar} < P_{\text{elio}} < 6,5 \text{ bar}$.

La pressione di inerte all'interno del estrusore determina la portata di polimero fuso attraverso il tubo.

Il tempo di contatto θ nel reattore è risultato variabile nell'intervallo $10 \text{ s} < \theta^4 < 7,5 \text{ min}$.

Tutti i dati delle prove del I anno di Dottorato sono consultabili nell'APPENDICE A.

⁴ Il tempo di contatto θ si calcola nota la velocità di discesa del fuso polimerico, nel tubo in acciaio da 1/8": la v_{filo} si ricava dividendo la portata massiva di LLDPE alimentato al reattore, per la sua densità, pari a 920 mg/cm^3 ; si ottiene la portata volumetrica dello stesso e dividendo il tutto per la sezione retta di flusso del tubo da 1/8" (diametro interno = 1,575 mm), si ricava la velocità cercata. A questo punto, il tempo di contatto θ si calcola dividendo la lunghezza del forno (5 cm) per il valore della velocità.

La Figura 4-9, Figura 4-10 e Figura 4-11 rappresentano i risultati ottenuti, nel corso di 3 prove di cracking, condotte a parità di P_{elio} , variando la T_{forno} : le rese sono espresse in termini di produzione di ogni singolo gas, sul totale dei gas prodotti.

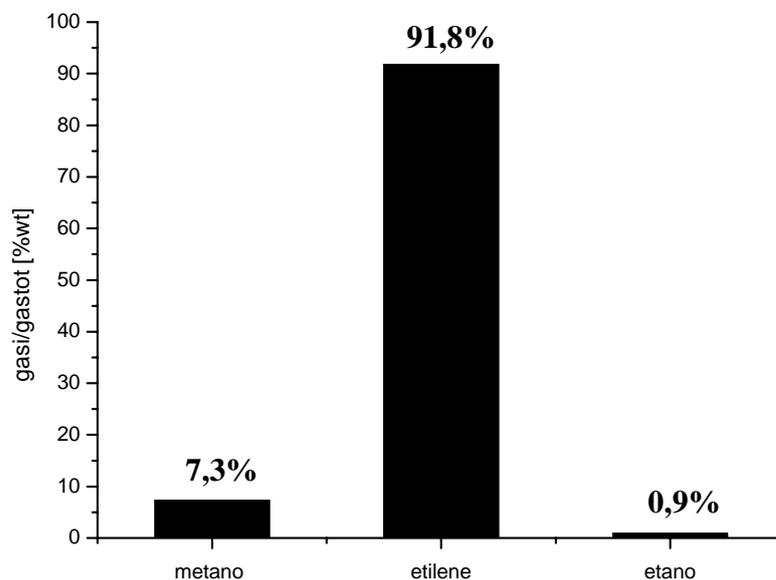


Figura 4-9: Resa percentuale nei gas più leggeri ($T_{\text{forno}} = 400^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{elio}} = 2 \text{ bar}$; $\theta = 2 \text{ min}$).

La Figura 4-9 (dati in APPENDICE A - Tabella A - 3 – Resa 3 %) riporta i risultati ottenuti alla temperatura di 400°C e alla pressione di 2 bar, con un tempo di contatto risultante di 2 min. Come si può notare, l'etilene (monomero) risulta essere il gas ottenuto con la maggior resa percentuale (circa 92 %): va detto, d'altro canto, che questa prova è stata condotta alla minima temperatura possibile per dar luogo alla reazione di cracking, comportando la formazione di gas in quantità molto piccole, sulla cui determinazione pesa in maniera marcata l'errore analitico.

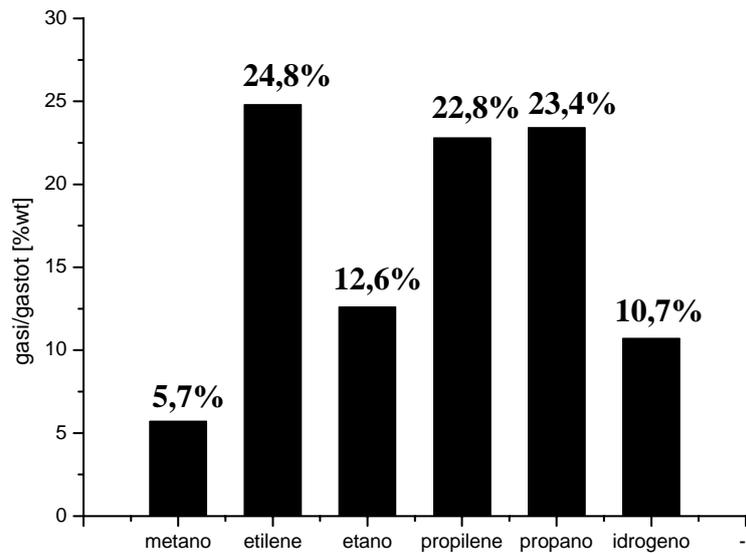


Figura 4-10: Resa percentuale nei gas più leggeri ($T_{\text{forno}} = 500^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{elio}} = 2 \text{ bar}$, $\theta = 3.6 \text{ min}$).

La Figura 4-10 (dati in APPENDICE A - Tabella A - 7 – Resa 3 %) rappresenta la prova di cracking condotta alla temperatura di 500°C e alla pressione di 2 bar, con un tempo di contatto risultante di 3,6 minuti. Si osservi come, all'aumentare della temperatura, cresca il numero dei gas prodotti, comparso, rispetto alla prova precedente, il propilene, il propano, H_2 ed altri idrocarburi C4, non riportati in figura⁵. Il monomero etilene resta, comunque, il gas prodotto in quantità maggiore (circa 25%).

⁵ Tali picchi non sono stati identificati per indisponibilità, in laboratorio, degli standard corrispondenti: quindi, non è stato possibile calcolare le rispettive concentrazioni volumetriche percentuali, non avendo ricavato per essi alcuna retta di taratura. Ad ogni modo, in base ai loro tempi di ritenzione, è possibile formulare delle ipotesi di identificazione: in virtù del fatto che un elemento viene eluito in colonna tanto più velocemente quanto più è leggero, è presumibilmente lecito supporre che questi due picchi siano due idrocarburi C4, comparso sui cromatogrammi immediatamente dopo i picchi del propilene e del propano, idrocarburi C3. Inoltre, visto che i picchi a due a due ravvicinati, rappresentano elementi di pesi molecolari molto simili (con una differenza nel PM dovuta solamente alla presenza di due atomi di idrogeno in più, nelle corrispondenti paraffine), si può ipotizzare che i due picchi incogniti siano la coppia di idrocarburi butano-butene o butano-butadiene.

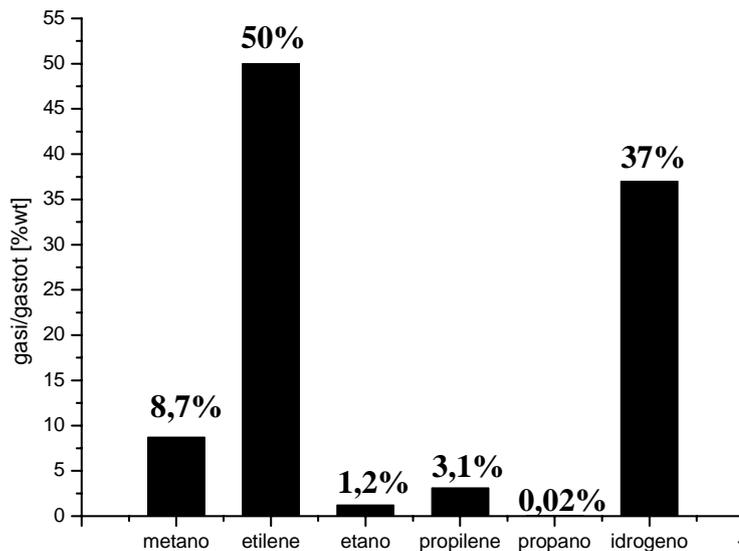


Figura 4-11: Resa percentuale nei gas più leggeri ($T_{\text{forno}} = 700^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{elio}} = 2 \text{ bar}$, $\theta = 7.5 \text{ min}$).

La Figura 4-11 (dati in APPENDICE A - Tabella A - 11– Resa 3 %) rappresenta la prova di cracking condotta alla temperatura di 700°C e alla pressione di 2 bar, con un tempo di contatto risultante di 7,5 minuti. Si noti che, all'aumentare della temperatura di reazione, cresce il valore della percentuale di produzione del monomero etilene, raggiungendo il 50%. Nel corso di questa prova, si è ottenuta anche la massima conversione di polimero: in effetti, più dell'83% dell'LLDPE alimentato al reattore ha effettivamente pirolizzato, dando origine a gas di pirolisi e oli.

Nel corso dei test di cracking complessivamente effettuati, si è osservato, com'era giusto attendersi, che, a parità di T_{forno} , un aumento della pressione di elio influisce marcatamente sul tempo di contatto: se la P aumenta, θ diminuisce (questo perché aumenta la v_{filo} in discesa, lungo il tubo da $1/8''$).

Quello che, invece, non ci si aspettava, è che, a parità di pressione, T_{forno} e θ risultassero fortemente dipendenti l'uno dall'altro e che, oltre tutto, si muovessero nella stessa direzione, cioè, per esempio, che all'aumentare dell'uno, aumentasse anche l'altro (vedi Figura 4-12).

Solamente un'analisi microscopica di ciò che avviene all'interno del reattore di cracking, può rendere conto di questo fenomeno. Non essendo questa possibile formuliamo alcune ipotesi.

All'aumentare della temperatura del forno, cresce la frazione di gas che si producono nel capillare da $1/8''$, che ha funzione di reattore di cracking. La formazione di gas, di densità

molto minore, rispetto a quella del fuso, comporta una forte espansione e quindi un'accelerazione marcata, per evacuare la stessa massa di polimero, nell'unità di tempo. Velocità elevate dei gas nel capillare causano perdite di carico elevate, che si configurano come contropressioni. A parità di pressione dell'inerte nell'estrusore, una maggiore resistenza nel capillare a valle determina una v_{filo} minore e una inferiore portata complessiva, con conseguenti tempi θ più lunghi⁶.

Questo è un grosso difetto, insito nella configurazione dell'impianto, perché, come sappiamo dalla letteratura ([1], [2], [3]), solo con alte T e bassi θ , si massimizzano le olefine leggere.

Quindi, preso atto di questo aspetto, è risultato necessario determinare il miglior compromesso possibile tra temperatura di reazione e tempi di contatto: ecco perché, nelle prove successive, abbiamo deciso di attestarci su valori minori di temperatura, rispetto a quelli comunemente impiegati in questo tipo di prove di cracking (che dichiarano di impiegare in alcuni casi T prossime a 1000°C), con l'obiettivo di contenere la crescita del tempo di contatto, e di aumentare la pressione in testa all'estrusore, per incrementare, di conseguenza, la velocità di discesa del fuso polimerico.

⁶ La v_{filo} si ricava dividendo la portata massiva di LLDPE alimentato al reattore, per la sua densità, pari a 920 mg/cm³; si ottiene la portata volumetrica dello stesso e dividendo il tutto per la sezione retta di flusso del tubo da 1/8" (diametro interno = 1,575 mm), si ricava la velocità cercata. A questo punto, il tempo di contatto θ si calcola dividendo la lunghezza del forno (5 cm) per il valore della velocità.

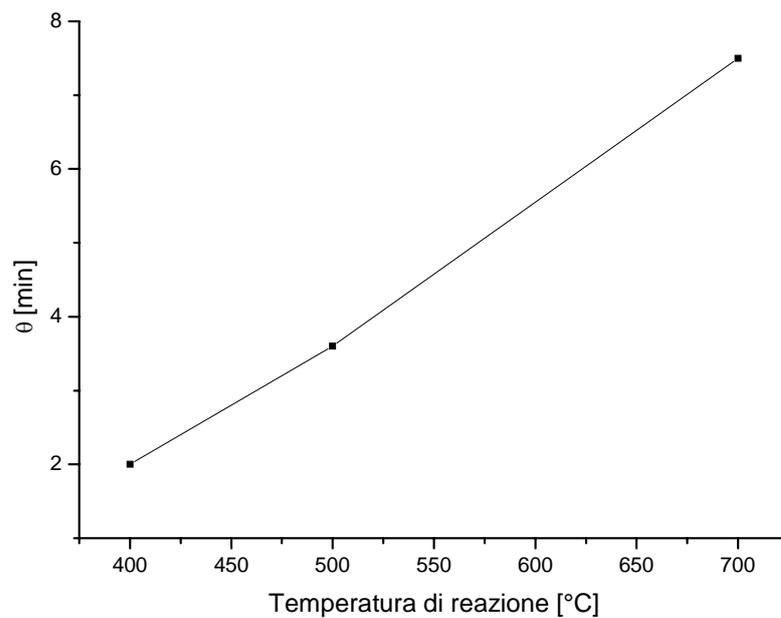


Figura 4-12: Dipendenza lineare dei tempi di contatto dalla temperatura di reazione impostata al forno.

Altre considerazioni si possono fare rielaborando i dati ottenuti in queste 3 prove e ricorrendo alla costruzione di grafici combinati: in questo modo, si ricava una visione d'insieme dell'andamento dei principali parametri (rese, masse, portate e concentrazioni di gas di pirolisi, oli e residuo solido di reazione), al variare delle condizioni operative al contorno.

I grafici riportati nella Figura 4-13, Figura 4-14 e Figura 4-15 rappresentano, rispettivamente, le percentuali di gas, di oli e di residuo solido prodotti, rispetto al PE alimentato, in funzione della temperatura di reazione (dati in APPENDICE A - Tabella A - 4, Tabella A - 8 e Tabella A - 12). Per i motivi già spiegati, gli andamenti di queste grandezze risultano del tutto analoghi, se graficati in funzione del tempo di contatto.

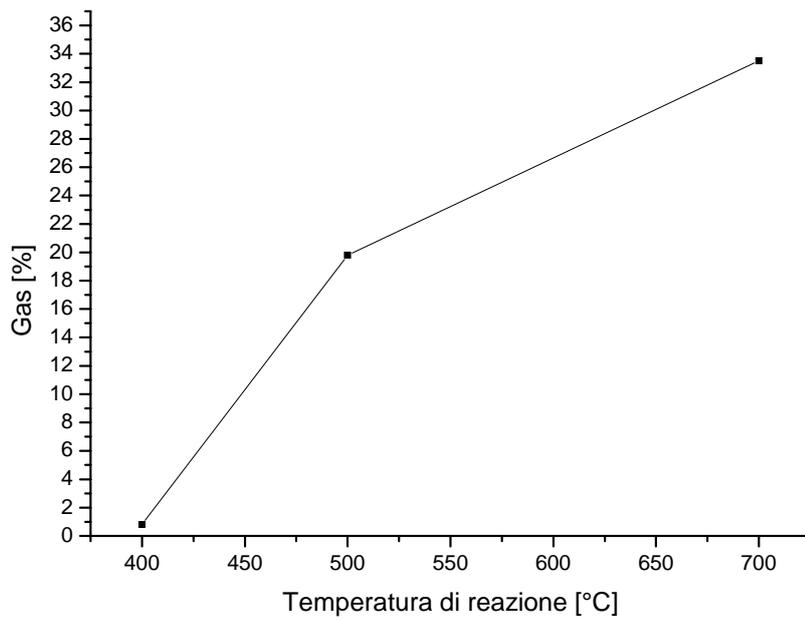


Figura 4-13: Andamento dei gas di pirolisi totali prodotti, rispetto al PE alimentato, in funzione della temperatura di reazione.

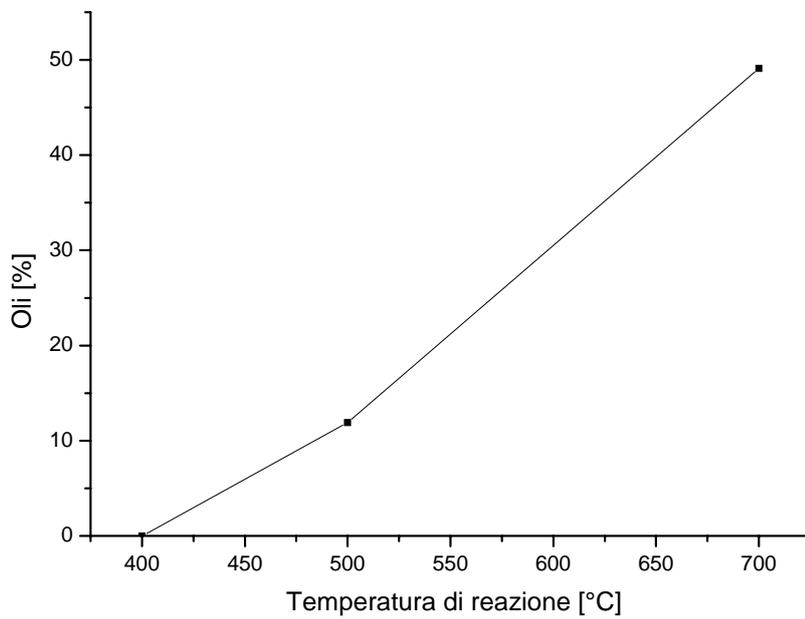


Figura 4-14: Andamento della percentuale di oli prodotti, rispetto al PE alimentato, in funzione della temperatura di reazione.

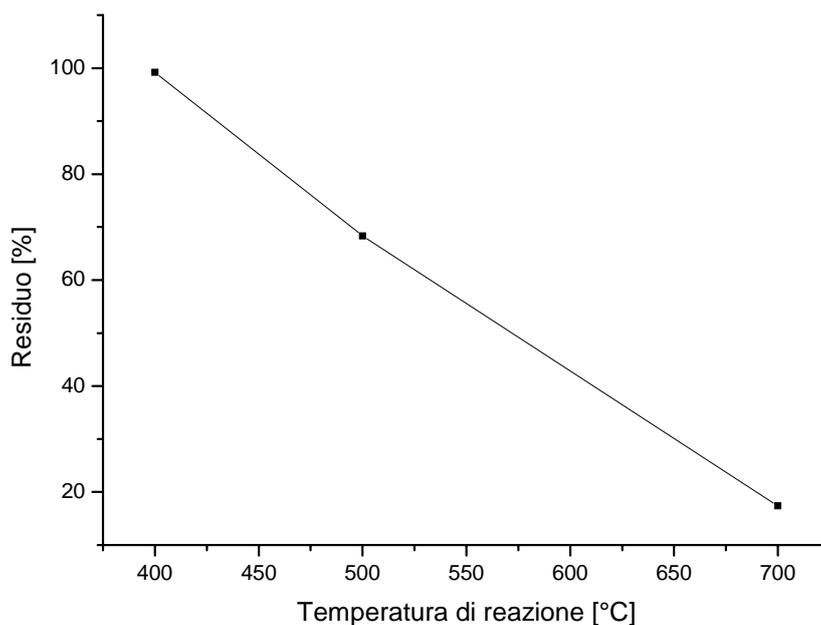


Figura 4-15: Andamento della percentuale di residuo solido prodotto, rispetto al PE alimentato, in funzione della temperatura di reazione.

Si osservi come, grazie all'aumento della temperatura di cracking, la quantità di gas cresce, mentre, per contro, il residuo solido diminuisce.

Anche gli oli aumentano all'aumentare di T_{forno} : un tale comportamento può essere spiegato in quanto, come visto, un aumento della temperatura comporta anche un incremento del tempo di contatto del polimero nel reattore. Questo aspetto può favorire la formazione di composti oleosi, poichè le molecole gassose, formatesi durante la reazione, hanno il tempo per ricombinarsi in composti più pesanti: gli oli, appunto.

In altri termini, si può affermare che il PE effettivamente pirolizzato, rispetto al PE alimentato, aumenta all'aumentare della temperatura di reazione, dato che, per definizione, il PE reagito è il risultato della somma dei gas e degli oli ottenuti.

La Figura 4-16 riporta i valori delle aree medie dei picchi dei principali composti gassosi, metano, etilene e propilene, in funzione della temperatura di reazione (dati in APPENDICE A - Tabella A - 2, Tabella A - 6 e Tabella A - 10).

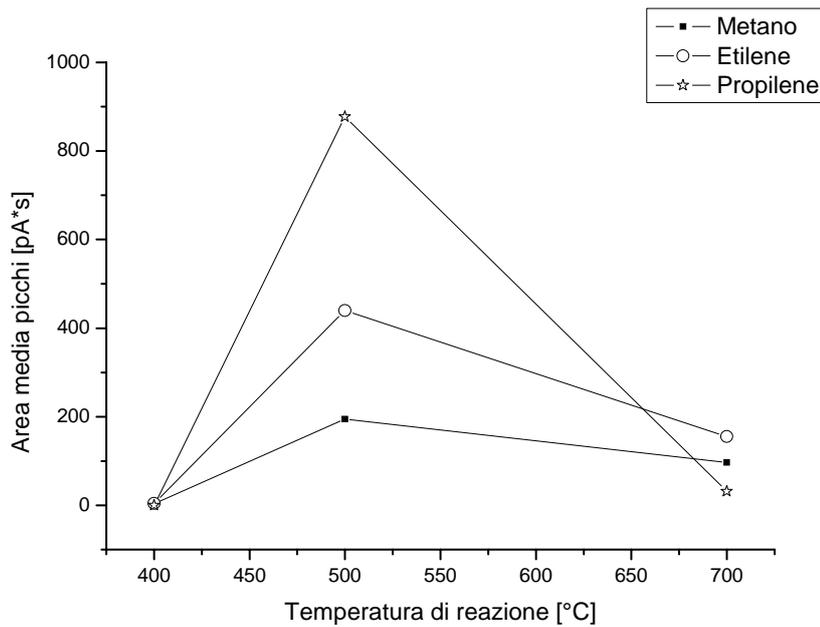


Figura 4-16: Area media dei picchi di metano, etilene, propilene, in funzione della temperatura di reazione.

Per spiegare il grafico riportato in Figura 4-16, conviene attribuire un peso minore ai punti rappresentanti la prima prova di cracking, dato che essa, a causa della bassa temperatura di reazione a cui è stata condotta (400°C), ha fornito concentrazioni dei composti così piccole, da risultare fortemente influenzate dall'errore sperimentale.

La terza prova, invece, si conferma essere la prova condotta alle migliori condizioni operative, cioè, nel corso di questa prova, si è trovato il miglior compromesso T- θ , sia dal punto di vista della conversione, che della resa percentuale nel monomero etilene: qui, infatti, anche l'area del picco corrispondente, risulta essere superiore alle altre.

E' poi possibile, come precedentemente accennato, fare alcune osservazioni su prove condotte a parità di temperatura di reazione, ma per crescenti valori di pressione in testa all'estrusore: quest'ultima prova (700°C – 2 bar) può essere messa a confronto con una quarta prova, condotta sempre a 700°C, ma alla P_{elio} di 3 bar.

La Figura 4-17, Figura 4-18 e Figura 4-19 (dati in APPENDICE A - Tabella A - 12 e Tabella A - 16) rappresentano le percentuali di gas, oli e residuo solido prodotti, rispetto al PE alimentato, in funzione della pressione in testa all'estrusore.

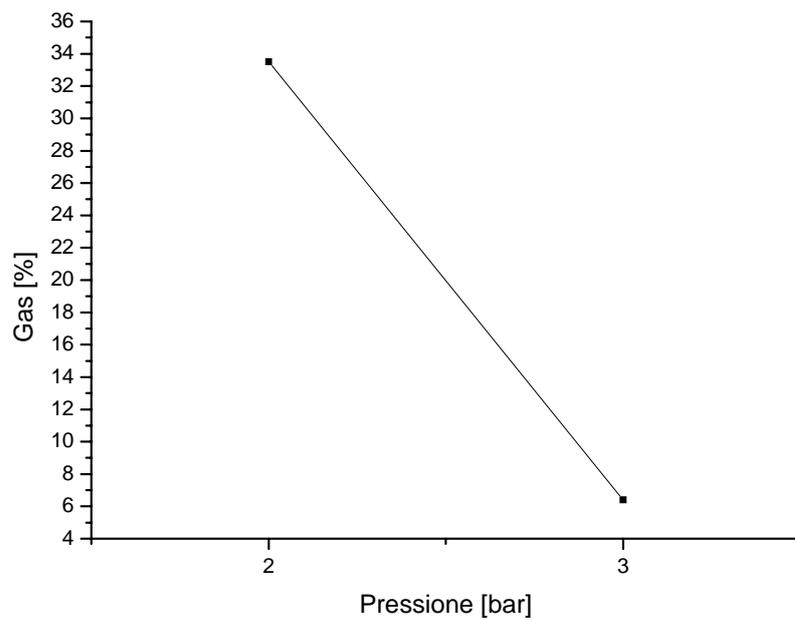


Figura 4-17: Andamento della percentuale di gas totali prodotti, rispetto al PE alimentato, in funzione della pressione in testa all'estrusore.

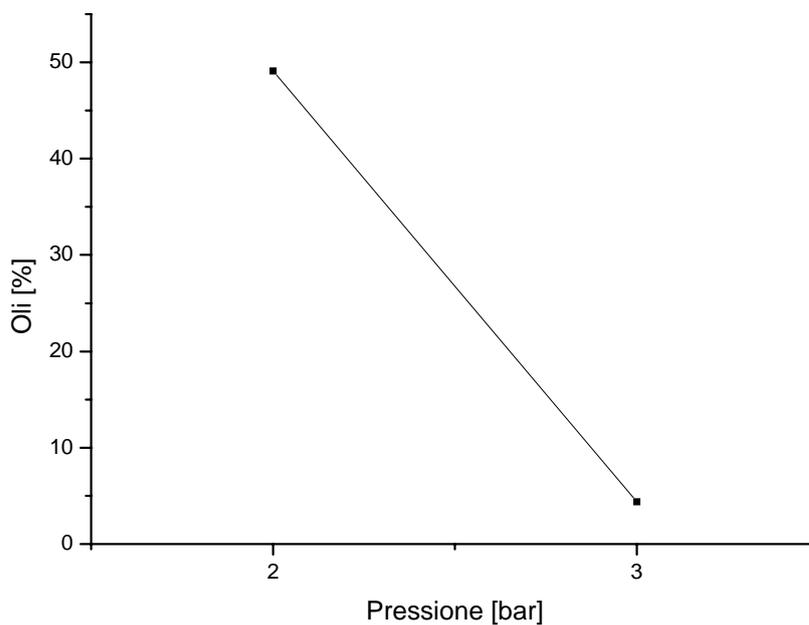


Figura 4-18: Andamento della percentuale di oli prodotti, rispetto al PE alimentato, in funzione della pressione in testa all'estrusore.

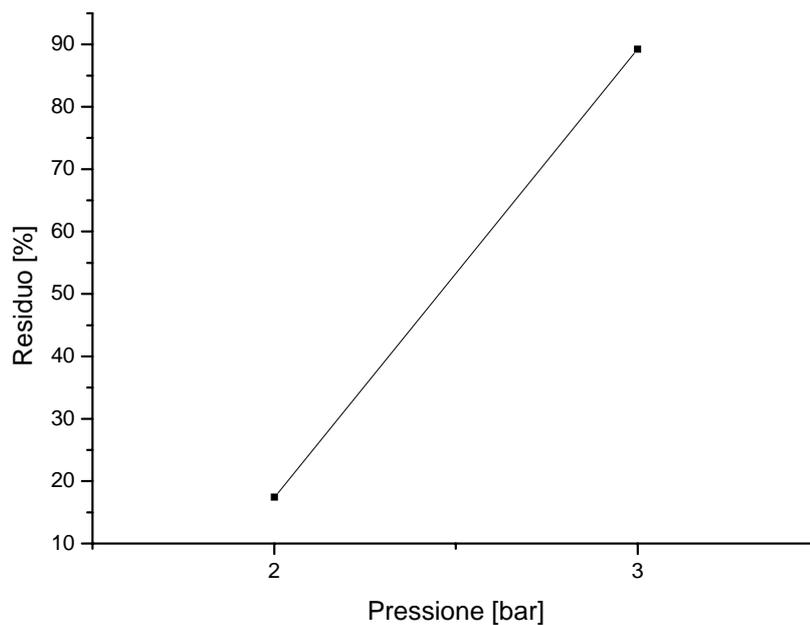


Figura 4-19: Andamento della percentuale di residuo solido prodotto, rispetto al PE alimentato, in funzione della pressione in testa all'estrusore.

Il confronto fra queste 2 prove permette di capire il ruolo del tempo di contatto sulla distribuzione dei prodotti, indipendentemente dalla temperatura, che è la stessa in entrambe le prove (700°C). Il tempo di contatto risultante nella prova condotta a 2 bar, è di 7,5 minuti, mentre, nella prova condotta a 3 bar, θ risulta pari a soli 10 secondi circa.

I grafici in Figura 4-17, Figura 4-18 e Figura 4-19 mostrano come, all'aumentare della pressione in testa all'estrusore, gas e oli prodotti diminuiscano, mentre il residuo solido della reazione aumenti: questo si spiega considerando il fatto che, parallelamente, diminuisce il tempo di contatto θ del polimero nel reattore.

Il PE effettivamente pirolizzato (gas+oli), infatti, diminuisce se aumenta la P_{elio} , perché il polimero ha meno tempo per poter reagire nel forno. A parità di temperatura, quindi, un aumento del tempo di contatto favorisce un aumento di conversione generale.

La Figura 4-20 rappresenta il rapporto massivo tra oli e gas prodotti, in funzione della pressione (dati in APPENDICE A - Tabella A - 12 e Tabella A - 16).

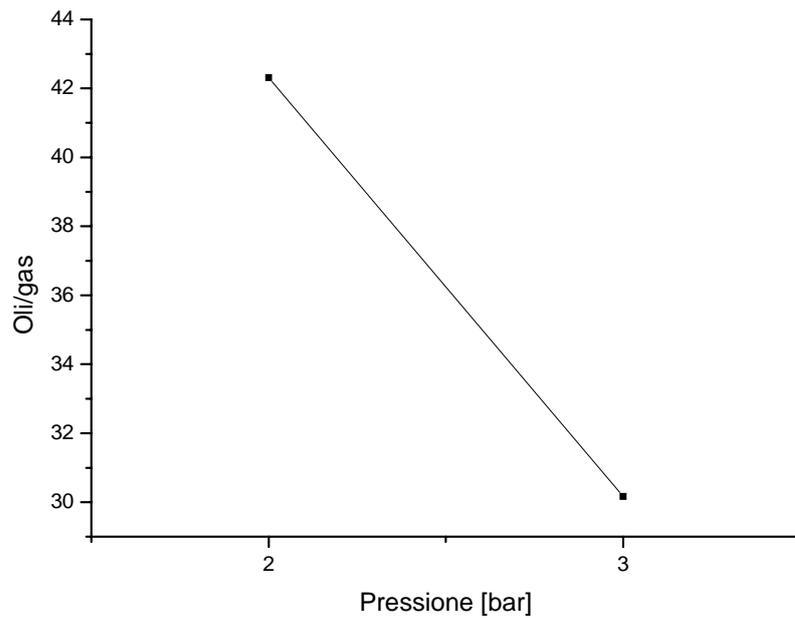


Figura 4-20: Andamento del rapporto massivo tra oli e gas, in funzione della pressione in testa all'estrusore.

La Figura 4-20, mostra come, all'aumentare della pressione in testa all'estrusore, e quindi al diminuire del tempo di contatto, i gas di cracking vengano a prevalere, come è giusto attendersi, sugli oli prodotti, in quanto le molecole gassose non hanno il tempo di ricombinarsi in composti più pesanti, all'interno del forno.

Come mostra la Figura 4-21 (dati in APPENDICE A - Tabella A - 12 e Tabella A - 16), rispetto alla quantità di residuo solido, invece, il PE pirolizzato (gas+oli) diminuisce all'aumentare della pressione, in quanto bassi tempi di contatto rendono più difficoltosa la conversione del PE alimentato nei prodotti di reazione.

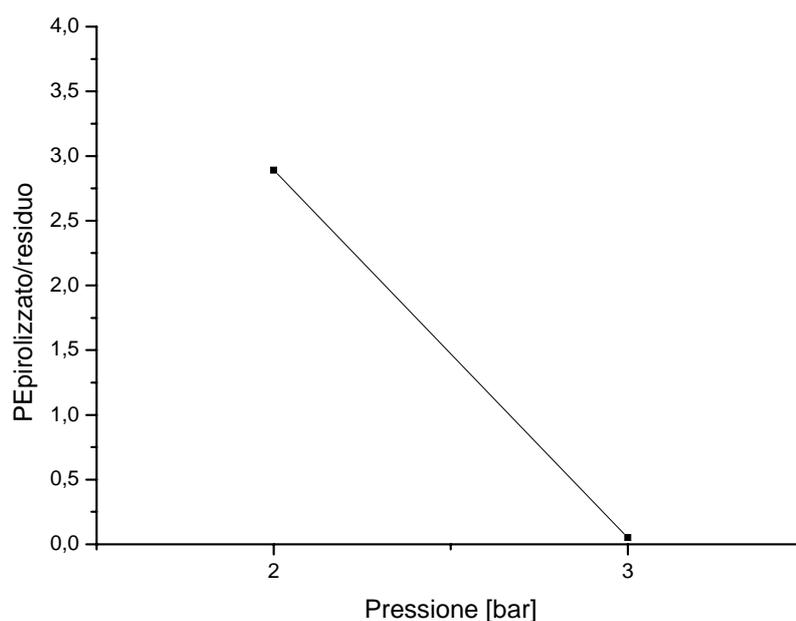


Figura 4-21: Andamento del rapporto massivo tra PE effettivamente pirolizzato e residuo solido della reazione, in funzione della pressione in testa all'estrusore.

A conferma di quanto reperito in letteratura ([1], [2], [3]), una diminuzione del tempo di contatto θ nel reattore tende a massimizzare la produzione di olefine leggere (etilene+propilene): la Figura 4-22 (dati in APPENDICE A - Tabella A - 11 e Tabella A - 15), infatti, mostra come, all'aumentare della pressione in testa all'estrusore, aumentino la quantità assoluta di etilene e di propilene, prodotte al minuto.

P [bar]	Etilene [g/min]	Propilene [g/min]	Olefine leggere (Etilene+Propilene) [g/min]	Resa Olefine leggere [%]
2	0,00007	0,0000045	0,0000745	53,1
3	0,00028	0,00024	0,00052	66,6

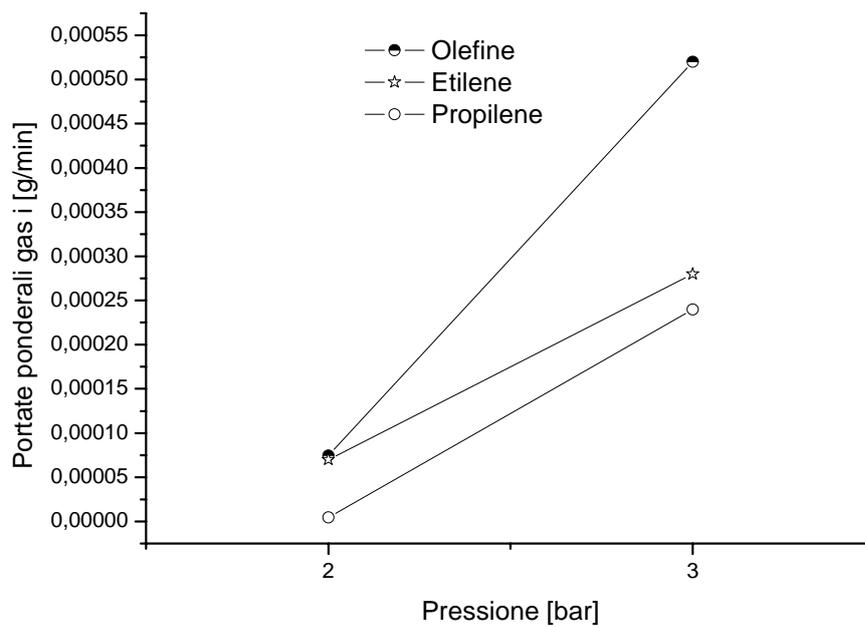


Figura 4-22: Andamento della portata di etilene, di propilene e di olefine leggere, in funzione della pressione in testa all'estrusore.

La Figura 4-23 (dati in APPENDICE A - Tabella A - 11 e Tabella A - 15), conferma questo andamento, mostrando come, al diminuire di θ , cioè all'aumentare di P , la resa % nelle olefine leggere (Etilene+Propilene), valutata rispetto alla portata di gas complessivamente prodotti, tenda ad aumentare.

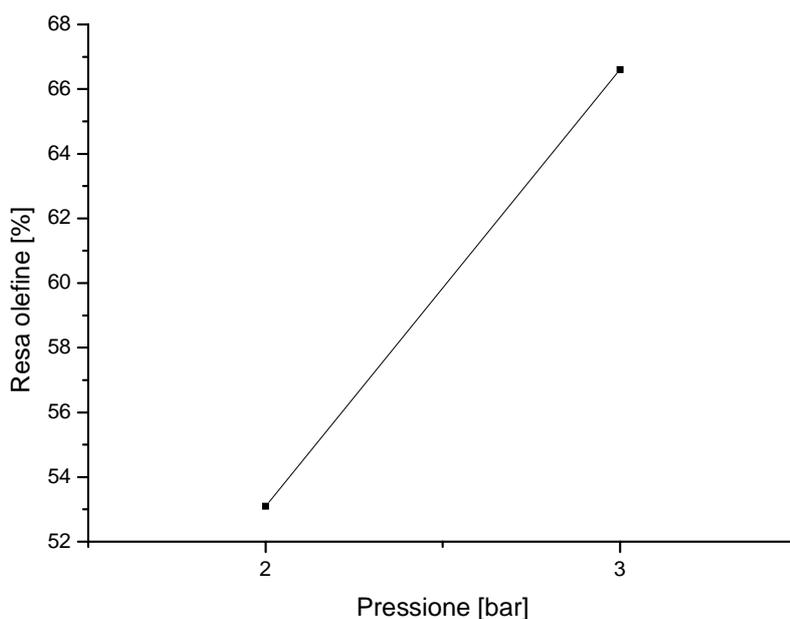


Figura 4-23: Andamento della resa % nelle olefine leggere, rispetto alla portata totale di gas, in funzione della pressione in testa all'estrusore.

4.5 CONCLUSIONI

Mediante prove preliminari e semi-quantitative di cracking, è parsa chiara l'impossibilità pratica di utilizzare alcune apparecchiature sperimentali, testate in laboratorio in modo orientativo (vedi Paragrafo 4.2, per il reattore a polvere di PE in gas e il Paragrafo 4.3, per il reattore a fusione con filo libero).

Tale impraticabilità è dovuta essenzialmente a 2 fattori:

- il verificarsi del cosiddetto fenomeno di *sticking*, ossia di appiccicamento delle polveri e del filo di PE alla parete interna del reattore: questo rende quanto mai incerta la determinazione dei tempi di contatto del polimero nell'impianto e non dà sufficienti garanzie di ripetibilità e riproducibilità delle prove;
- il profilo di temperatura lungo l'asse longitudinale del reattore di cracking risulta troppo dissimile dall'ideale andamento (a gradino) che tale parametro deve assumere nell'impianto, per rendere significativa la valutazione del tempo di reazione.

Si è reso necessario, quindi, il superamento dei precedenti problemi e la messa a punto del nuovo sistema di alimentazione al reattore di cracking, mediante estrusore (vedi Paragrafo 4.3), nonché lo studio dei parametri che maggiormente influenzano il processo di estrusione del fuso polimerico (temperatura, pressione, Melt Index).

Si è concepita anche la realizzazione di un micro-forno (vedi Paragrafo 4.4), di pochi cm di lunghezza complessiva, utile al raggiungimento delle più alte temperature di cracking (fino a 900°C) e alla minimizzazione dei tempi di contatto θ .

Accanto allo studio della migliore soluzione impiantistica, si è cercato di ottimizzare la tecnica di campionamento gas-cromatografica, per l'analisi qualitativa e quantitativa delle miscele gassose incognite: sono stati ricavati, con accuratezza, i tempi di ritenzione in colonna e le rette di taratura dei principali elementi gassosi, prodotti dalla reazione di cracking del polietilene (per maggiori dettagli sulle strumentazioni di analisi gas-cromatografica utilizzate e per la procedura di costruzione delle rette di taratura, si veda l'APPENDICE G – Paragrafo 1).

Successivamente, con l'impianto a fusione in tubo, sono state condotte prove sperimentali di cracking (vedi Paragrafo 4.4.1), con lo scopo di determinare l'influenza delle diverse condizioni operative sulle rese nei prodotti gassosi.

Lavorando con polietilene, è risultato logico cercare di massimizzare la resa produttiva in etilene e, muovendosi in questa direzione, di ricercare tempi di contatto, pressioni e temperature ottimali.

Sulla base dei dati e delle informazioni reperite in letteratura ([1], [2], [3]), si è cercato di scandagliare il campo dei bassi tempi di contatto e delle alte temperature: in tale ambito, infatti, è possibile massimizzare la resa in olefine e, soprattutto, nel monomero etilene.

Un bilancio complessivo sulle prove di cracking, condotte con il reattore a fusione in tubo, ci porta ad affermare che:

- è possibile pirolizzare LLDPE ad elevata temperatura e tempi di contatto contenuti, ottenendo elevate conversioni (fino all'83%) del polimero;
- si sono registrate rese abbondanti, soprattutto in etilene (fino al 50%) e, a seguire, in metano, propilene, idrogeno, etano e propano; si noti che, oltre ad avere un'importante produzione di monomero, fra i restanti prodotti prevalgono sostanze di pregio, quali idrogeno e idrocarburi insaturi.

I bilanci di massa (per il calcolo di questo parametro vedi Appendice I) si chiudono generalmente bene, anche se alcune prove sono state inficiate da imprevisti, che hanno determinato errori maggiori nella quantificazione di alcune sostanze; complessivamente, l'errore medio sui bilanci materiali è di circa il 20%, con chiusura media dei bilanci di massa, cioè, all'80%.

Il reattore costruito, quindi, si è rivelato un utile strumento per lo studio preliminare del cracking del polietilene e ha permesso di confermare l'ipotesi iniziale, ossia la possibilità di

ottenere il monomero dal polimero in quantitativi industrialmente significativi, mediante decomposizione termica.

Alla luce dei risultati fin qui ottenuti, si sono programmate modifiche nella struttura dell'impianto e nelle modalità di reazione, per meglio controllare il tempo di permanenza alle diverse temperature, la cui influenza, sulla selettività del processo di degradazione termica, è cruciale.

4.6 BIBLIOGRAFIA

- [1] D. S. Scott, S. R. Czernik, J. Piskorz and D. St. A.G. Radlein, *Energy Fuels*, 1990, **4**, 407-411.
- [2] Sodero S. F., Berruti F., Behie L. A., *Chem. Eng. Sci.* 51 (1996) 2805-2810.
- [3] Westerhout R. W. J., Kuipers J. A. M., Van Swaaij W. P. M., *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 841-847.
- [4] J. A. Conesa, R. Font and A. Marcilla, *Energy Fuels*, 1997, **11**, 126.
- [5] Tesi di Laurea: "Realizzazione e messa a punto di un reattore a letto trascinato (EFR) e studio dell'influenza di temperatura e tempo di residenza sulla pirolisi rapida della cellulosa": R. Lanza, Padova, A.A. 2001-2002.
- [6] Visentin V., Piva F., Canu P., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**(20), 4965-4975 (2002) ISSN: 0888-5885
- [7] Rizzardi Soravia D., Canu P., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**(24), 5990-6004 (2002) ISSN: 0888-5885
- [8] Determinato tramite *Q10P Pressure DSC* (Differential Scanning Calorimetry) della *TA-INSTRUMENTS* presso il Laboratorio di Processi Chimici dell'Università di Padova.
- [9] Determinato tramite CEAST 6540 dal laboratorio industriale della NUOVA PANSAC di Mira (VE).

CAPITOLO 5. IMPIANTO A 2 STADI PER PIROLISI E CRACKING DI PE

5.1 INTRODUZIONE

Alla luce di quanto reperito in letteratura e sulla scorta delle sperimentazioni fin qui condotte, si è chiaramente capito che il controllo del tempo di permanenza θ , ad elevata temperatura, è cruciale per evitare la formazione prevalente di paraffine (composti saturi).

Nonostante si sia riusciti a contenere il tempo di contatto dei prodotti di cracking, nei reattori utilizzati (vedi CAPITOLO 4), immaginiamo sia possibile ridurlo ulteriormente, a vantaggio di una maggior produzione in olefine leggere.

In aggiunta, gli esperimenti fatti con estrusione attraverso un tubo hanno evidenziato la difficoltà di portare rapidamente in temperatura un liquido viscoso e al contempo raffreddare rapidamente la miscela gassosa. È inoltre assai improbabile che dalla decomposizione delle catene polimeriche lunghe della plastica originaria si formino subito molecole leggere come sono quelle del monomero. È invece assai verosimile, e coerente con i meccanismi di decomposizione di molecole complesse, che i primi prodotti di decomposizione del liquido siano molecole ancora relativamente complesse. Questo è confermato anche da esperimenti a bassa temperatura che forniscono oli e cere in quantità. Per contro è presumibile che la capacità del tempo di permanenza di determinare la composizione sia legata alle veloci reazioni in fase gas.

Per sviluppare queste intuizioni e superare le limitazioni dei processi a singolo stadio (pur partendo dal materiale già liquefatto) si è deciso di realizzare un reattore che permetta di separare la degradazione termica in 2 fasi: in un primo stadio (*forno di pirolisi*), si valutano le condizioni più favorevoli alla conversione del solido in olio e solo dopo, in uno stadio successivo (*forno di cracking*), si studiano quelle che, a partire dal composto oleoso, portano alla massima formazione di gas.

Si ipotizza, cioè, che forzando la formazione dello stadio intermedio tra lo stato solido (pesante) e quello gassoso (leggero), ossia lo stato oleoso, la conseguente formazione di gas sia maggiore e ne possa trarre notevoli vantaggi in termini di resa in monomeri utili. Non va dimenticato che gran parte dei prodotti del primo stadio, condensabili a oli e cere, sono in realtà vapori alle temperature di lavoro ($>250-300^{\circ}\text{C}$).

Una rappresentazione schematica dell'impianto di degradazione termica a doppio stadio è riportata in Figura 5-1.

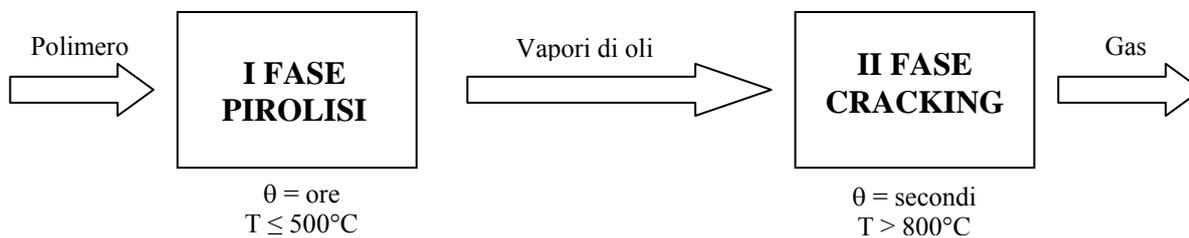


Figura 5-1: Schema dell'impianto di degradazione termica a doppio stadio.

Si osservi che l'intenzione è quella di far avvenire una prima degradazione del materiale plastico a temperature relativamente basse, con politiche di riscaldamento lente. In questa fase le limitazioni al trasferimento di calore sono molto elevate a causa della elevata viscosità del fuso. Un riscaldamento troppo rapido determinerebbe l'accelerazione dei fenomeni di decomposizione alle pareti con la formazione di un film gassoso scarsamente favorevole al trasferimento di calore verso la restante parte del fuso.

Da questo primo stadio ci si aspetta che si formino degli idrocarburi relativamente pesanti, che ne fuoriescono in forma di vapore per entrare in secondo stadio, dove verrebbero portati ad elevata temperatura per l'intervallo di tempo molto ridotto, attuando quello che viene chiamato 'cracking' in senso stretto.

5.2 IMPIANTO DI DEGRADAZIONE TERMICA A DOPPIO STADIO

Daremo ora una breve descrizione dell'impianto con cui sono state realizzate le prove sperimentali, nel corso del secondo anno di Dottorato (vedi Figura 5-2).

Il *forno di pirolisi* è costituito da un cilindro cavo di acciaio inossidabile, di 10 cm di altezza complessiva; 7 cm di diametro esterno; 1 cm di spessore delle pareti. Il reattore viene chiuso ermeticamente mediante una flangia, sempre in acciaio inossidabile, che fa tenuta sul corpo principale andando a deformare una guarnizione in fibra ceramica, date le temperature che qui si devono raggiungere (400-500°C).

All'interno di questo cilindro, è posizionato un crogiuolo, nel quale viene caricata la polvere di plastica da degradare.

Il riscaldamento è fornito da una resistenza a fascia, avvolta all'esterno del forno, regolata da una termocoppia, che attraversa il coperchio del reattore e si immerge direttamente nella plastica.

2 tubi in acciaio, collegati allo stesso coperchio, garantiscono, l'uno, l'ingresso del gas inerte, l'altro, il convogliamento della miscela al successivo forno di cracking.

Il *forno di cracking* è un reattore tubolare omogeneo (1 sola fase): è costituito da 3 resistenze riscaldanti in serie, della lunghezza di 40 cm/cad., per una lunghezza totale del forno di 120 cm. Tali resistenze sono avvolte a spirale su un tubo in ceramica, del diametro esterno di 20 mm, e sono coibentate da diversi avvolgimenti di pannelli in fibra ceramica.

All'interno del tubo in ceramica è posizionato un tubo cilindrico in quarzo, sede della vera e propria reazione di cracking: ha lunghezza pari a circa 130 cm, diametro esterno di 8 mm e spessore delle pareti di 1,5 mm (diametro interno = 5 mm): con queste dimensioni, mediante un raccordo in gomma, si adatta perfettamente alla linea di uscita del forno di pirolisi, in modo tale da garantire, anche mediante l'avvolgimento di alcuni strati di teflon in nastro, una tenuta perfetta all'eventuale uscita di prodotti di reazione. E' un elemento particolarmente importante dell'impianto, poiché l'assoluta inerzia chimica del materiale, anche alle temperature elevate, è garanzia di non interferenza sulla reazione.

Inoltre, l'alto punto di fusione del quarzo e l'ottima resistenza agli shock termici, lo rendono adatto al riscaldamento alle temperature di esercizio tipiche dei processi termochimici (fino a 1000 °C) e all'applicazione di sistemi di quench subito a valle.

Il *sistema di raccolta dei prodotti condensabili* è costituito da un pallone a due colli, collegato al resto dell'impianto mediante un cono smerigliato a tenuta in pirex.

Tale pallone è raffreddato efficacemente tramite un bagno di ghiaccio e sale (fino a -18°C), in modo tale da bloccare il più rapidamente possibile le reazioni di cracking e determinare con maggior precisione il tempo di reazione θ , condensare i prodotti pesanti, raccogliere il residuo non pirolizzato e, infine, portare a temperatura ambiente i gas incondensabili.

Il collo centrale è utilizzato per l'immissione nel pallone dei prodotti di cracking, in uscita dal reattore; il collo laterale, invece, viene usato in parte come sfiato in atmosfera (P di esercizio = P_{atm}) e in parte per inviare i gas incondensabili allo strumento di analisi cromatografica (HP 6890 Series Plus e MicroGC Varian CP 4900 – Vedi APPENDICE G - Paragrafo 1), previo filtraggio di sicurezza della miscela.

Il filtro, posizionato sulla linea che collega direttamente i gas di cracking ai sistemi da analisi, è realizzato in vetro pirex e riempito di cotone essiccato: la sua funzione è quella di trattenere composti pesanti che ancora, eventualmente, non siano condensati nel pallone, e di bloccare

eventuali polveri, come coke o nero fumo, creati in seguito alla reazione, all'interno del forno di cracking. Il filtro, quindi, serve per evitare che questi elementi arrivino agli organi in movimento della pompa e all'interno del GC, compromettendone il funzionamento.

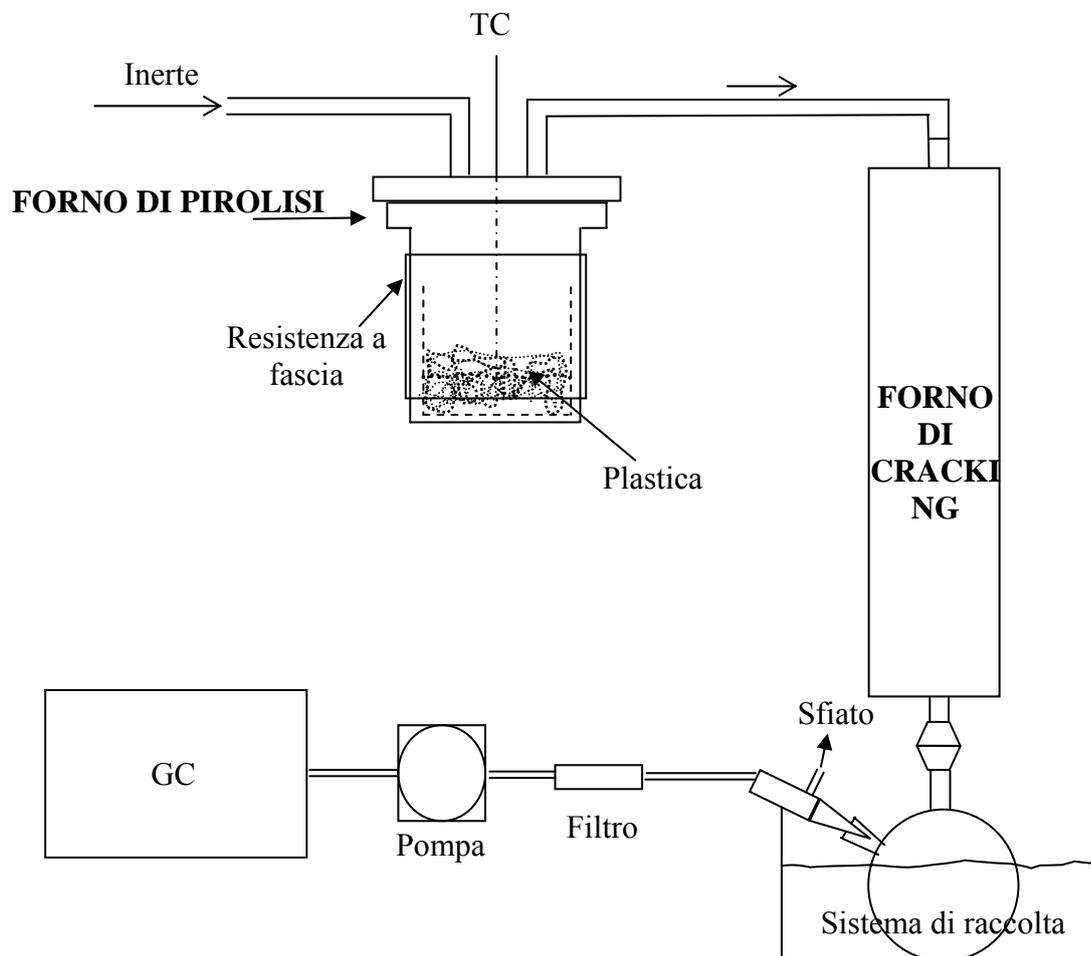


Figura 5-2: Rappresentazione schematica dell'impianto di degradazione termica (il disegno non è in scala).

5.3 PROVE SPERIMENTALI E RISULTATI OTTENUTI

E' stata inizialmente indagata in laboratorio la prima fase di reazione, quella, cioè, che consente la conversione della plastica solida in vapori di oli [1]. Tale cambiamento di fase avviene all'interno del *forno di pirolisi*. Per tutte le prove è stato utilizzato LLDPE vergine fornito dalla Basell di Ferrara (Vedi scheda tecnica al Paragrafo 4.3)

Per questa serie di prove orientative, il sistema di raccolta dei prodotti condensabili è stato posizionato subito a valle del primo stadio di reazione (Vedi Figura 5-3).

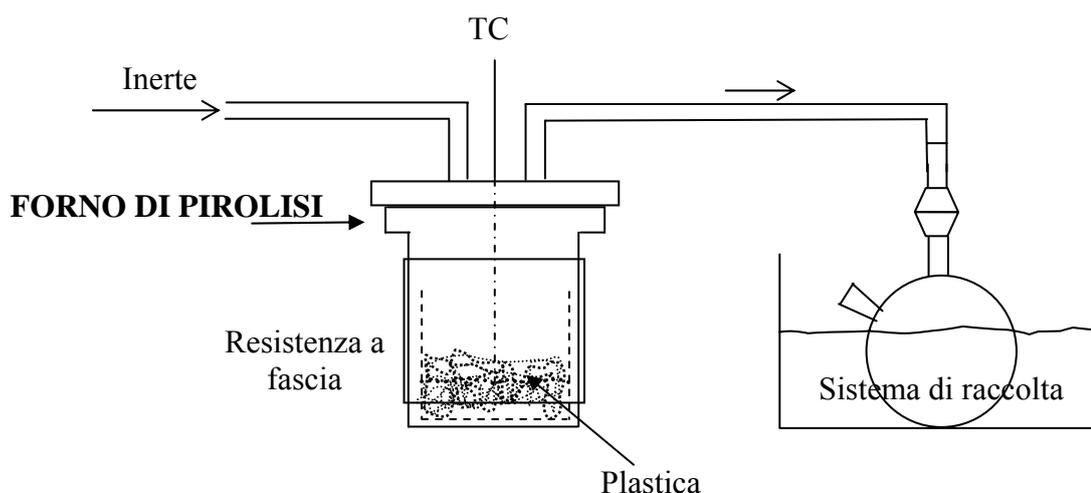


Figura 5-3: Sistema utilizzato per le prove orientative di pirolisi su LLDPE.

La plastica è sottoposta, in regime transitorio, a vari profili di riscaldamento $T(t)$ (con $T \leq 500^\circ\text{C}$), poiché si ipotizza che storie termiche differenti portino alla formazione di composti oleosi di diversa composizione.

Alla fine di ogni prova, si preleva un campione del composto condensato e lo si analizza, esclusivamente in termini qualitativi, mediante GC-MS (Carlo Erba HRGC 5300; Colonna RTX-5MS capillare Restek – Vedi APPENDICE G– Paragrafo 2). In questo modo, si osserva se, al variare di $T(t)$, variano le curve che descrivono la composizione, in termini %, di composti saturi ed insaturi, contenuti negli oli condensati: variare le $T(t)$, significa variare le velocità di riscaldamento (v), le temperature intermedie e finali ($T_{\text{intermedia}}$, T_{finale}), i tempi di mantenimento di queste stesse temperature a valori costanti (Δt), con un elevatissimo numero di casistiche possibili da analizzare (vedi Figura 5-4).

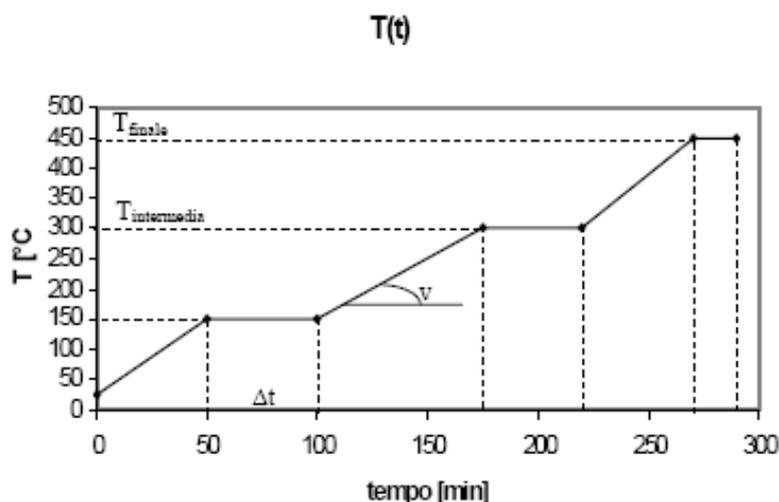


Figura 5-4: Esempio di rampa di temperatura T(t).

Variando i parametri velocità di riscaldamento (v), temperature intermedie ($T_{intermedia}$) e tempi di mantenimento (Δt) non si sono ottenuti risultati prevedibili: non si è riusciti a vedere che, muovendo il parametro in una determinata direzione, la composizione degli oli si modifichi in modo coerente (monotono, in una o nell'altra direzione). Non si è riusciti di conseguenza ad estrapolare andamenti confrontabili tra le diverse prove, al variare di queste condizioni operative, nonostante si sia dimostrato che le variazioni dei parametri, da una prova all'altra, producono variazioni nelle % ponderali dei composti (per esempio, variano i PM medi).

Invece, si è riusciti a vedere bene come storie termiche diverse modifichino gli oli ottenibili, variando la T_{finale} di reazione, nell'intervallo di $T = 400-450^{\circ}\text{C}$.

La Figura 5-5, Figura 5-6 e Figura 5-7 rappresentano 3 differenti prove, in cui si è variato solamente questo parametro, mentre si mantengono costanti le altre condizioni operative (vedi Tabella 5-1)⁷.

Prova	T_{finale}
1	400
2	430
3	450

Tabella 5-1: Condizioni operative delle 3 prove condotte nell'impianto a singolo stadio.

Nei grafici, compaiono gli andamenti dei composti saturi totali, degli insaturi totali (1-alcheni e alcheni interni) e la somma dei 2 precedenti termini. Il numero di C varia sempre nell'intervallo C5-C30 circa.

⁷ T(t) adottata = 100°C/h fino a 135°C; T costante per 50 minuti circa; 100°C/h fino alla T finale di reazione. Portata di elio = 150 ml/min.

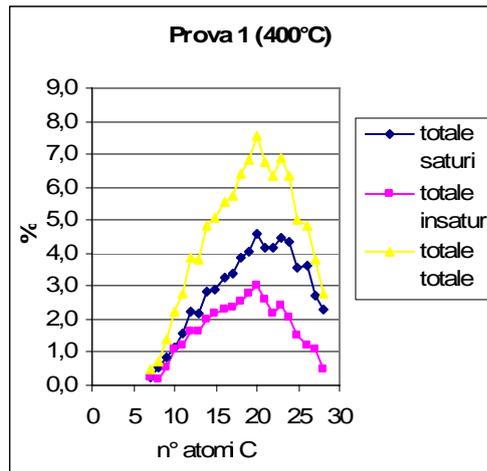


Figura 5-5: Prova 1, condotta nell'impianto a singolo stadio, con $T_{\text{finale}} = 400^{\circ}\text{C}$.

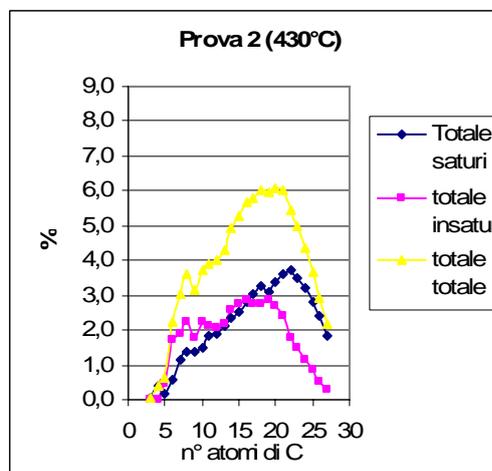


Figura 5-6: Prova 2, condotta nell'impianto a singolo stadio, con $T_{\text{finale}} = 430^{\circ}\text{C}$.

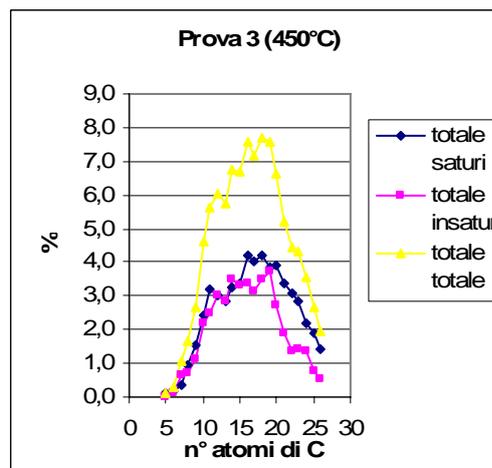


Figura 5-7: Prova 3, condotta nell'impianto a singolo stadio, con $T_{\text{finale}} = 450^{\circ}\text{C}$.

Andamenti simili sono stati trovati anche da altri gruppi di ricerca [4], come si può osservare nella Figura 5-8:

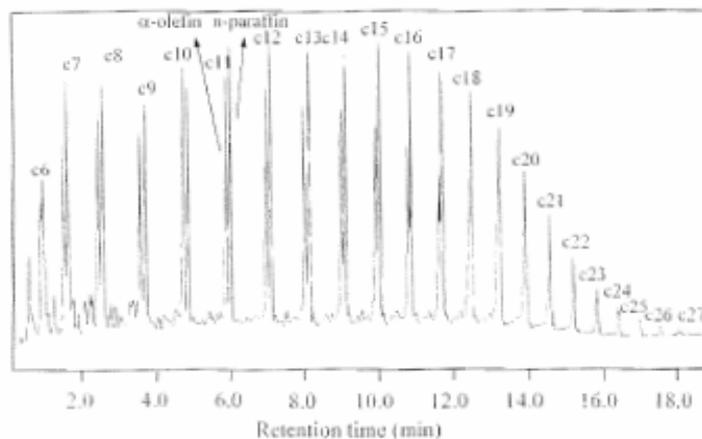


Figura 5-8: Analisi al GC degli oli ottenuti dal cracking di LDPE a 420°C, 90 min [4].

La Figura 5-8 illustra un gascromatogramma, corrispondente alla frazione oleosa ottenuta dalla pirolisi di un LDPE a 420°C. La maggior parte dei prodotti presenti in questa frazione appartiene all' intervallo C5-C22. Il segnale di ciascun numero di atomi di carbonio si risolve in 2 picchi, che corrispondono all'alcano lineare e all'1-alchene. In alcuni casi, si osserva anche un piccolo terzo picco, che indica la presenza del diene corrispondente.

Dalla Figura 5-5, Figura 5-6 e Figura 5-7, è possibile notare come, all'aumentare della temperatura, il punto di massimo delle curve si sposti verso sinistra. L'effetto può essere quantificato calcolando il numero medio degli atomi di C, contenuti nei campioni, vedi Tabella 5-2.

Prova	T _{finale}	N° C medio
1	400	19,2
2	430	17,0
3	450	16,6

Tabella 5-2: Numero degli atomi di C medio dei campioni raccolti nel corso delle 3 prove.

All'aumentare della temperatura finale di reazione, quindi, si producono oli via via più leggeri, cioè con peso molecolare inferiore: lo stesso comportamento ha trovato conferma in letteratura [1].

Pesi molecolari differenti stanno a significare che la composizione degli oli ottenuti è differente, ossia che, sul mercato, questi oli possono trovare differenti impieghi, senza

dimenticare che operando delle condensazioni a temperature diverse (condensazione frazionata) si possono selezionare frazioni con impieghi merceologici distinti.

Negli stessi grafici, si nota come i composti saturi (paraffine), siano sempre prevalenti rispetto ai composti insaturi (olefine): questo è un comportamento del tutto normale, in quanto si è lavorato in un campo di basse temperature ($\leq 500^{\circ}\text{C}$), ma soprattutto con lunghi tempi di permanenza ad elevata temperatura, che permettono la saturazione di tutti i doppi legami presenti nelle catene dei prodotti intermedi. Solo la degradazione ulteriore della miscela, nel forno di cracking, a temperature maggiori (fino a 900°C), può portare a massimizzare i composti insaturi (tra cui, principalmente, etilene). Questo conferma che uno stadio di upgrading degli idrocarburi da insaturi a saturi è effettivamente il naturale completamento della decomposizione per produrre monomeri.

Chiarito il comportamento del primo stadio e la possibilità che la storia termica possa modificare la distribuzione di pesi molecolari dei prodotti, si sono condotte le prove di degradazione termica, sull'impianto completo a 2 stadi (Figura 5-2). Naturalmente, si è ipotizzato che il primo stadio operi come osservato nelle prove fatte, anche in presenza del forno di cracking. Ciò significa che ci si attende che una variazione nelle rampe di temperatura al primo stadio, comporti delle variazioni nelle rese dei principali composti gassosi (metano, etilene, propilene...), in uscita dal secondo stadio. Nelle sezioni che seguono, si riportano i risultati di questi test. Si osservi che nel processo a due stadi vengono usati i nomi convenzionali di:

Pirolisi: indica il primo stadio, ovvero il processo lento a temperature più basse

Cracking: indica il secondo stadio, ovvero il processo ad alta temperatura con bassi tempi di contatto

Sono state condotte tre categorie di prove, variando, di volta in volta, differenti parametri:

- I gruppo: variazione delle storie termiche $T(t)$ al forno di pirolisi;
- II gruppo: variazione della temperatura di cracking;
- III gruppo: variazione dei tempi di attraversamento dell'impianto.

Tutti i dati delle prove del I, II e III gruppo sono riportati nella APPENDICE B, APPENDICE C e APPENDICE D.

La Tabella 5-3 riassume tutte le prove effettuate, con indicate le corrispondenti condizioni di esercizio e le rese finali in etilene ottenute:

Gruppo di prova	T(t) pirolisi	T cracking [°C]	Q elio [ml/min]	θ [s]	etilene _{cum} /PE ₀ [%]
Variazione T(t) pirolisi	A	900	350	1,2	38
	B	900	350	1,2	40
	C	900	350	1,2	43
	D	900	350	1,2	45
	E	900	350	1,2	44
Variazione T cracking	F	800	360	1,2	20
	F	850	360	1,2	23
	F	900	360	1,1	49
Variazione tempo di contatto θ	F	900	179	2,3	32
	F	900	333	1,2	39
	F	900	411	1,0	36
	F	900	483	0,9	38
	F	900	610	0,6	39

Tabella 5-3: Prove di pirolisi effettuate, con corrispondenti condizioni di esercizio, e massima resa in etilene ottenuta.

In Tabella 5-3 compare θ , ossia il tempo di attraversamento dei composti gassosi nel forno di cracking. Il tempo di contatto dei gas, all'interno di questo forno, è stato calcolato mediante l'utilizzo di un programma in MATLAB, allegato in APPENDICE H: per la valutazione di θ si considera la sua dipendenza dal profilo di temperatura nel forno, dalla portata di elio impostata e dalla geometria del reattore⁸.

Di seguito, sono descritti i vari profili di pirolisi T(t) adottati, riportati graficamente anche in Figura 5-9 :

T(t) tipo A =

- riscaldamento a 500°C/h fino a 135°C
- mantenimento per 45 minuti alla temperatura di 135°C
- riscaldamento a 150°C/h fino a 450°C fino al termine della prova.

⁸ Va ricordato che il gas inerte attraversa in sequenza sia il reattore di pirolisi che il reattore di cracking. Ne consegue che varia anche il tempo di residenza nella fase gassosa del primo reattore, ma qui si fa riferimento alla sola variazione di θ nel forno di cracking.

T(t) tipo B =

- a) riscaldamento a 500°C/h fino a 135°C
- b) mantenimento per 45 minuti alla temperatura di 135°C
- c) riscaldamento a 200°C/h fino a 450°C fino al termine della prova.

T(t) tipo C =

- a) riscaldamento a 500°C/h fino a 135°C
- b) mantenimento per 45 minuti alla temperatura di 135°C
- c) riscaldamento a 250°C/h fino a 450°C fino al termine della prova.

T(t) tipo D =

- a) riscaldamento a 500°C/h fino a 135°C
- b) mantenimento per 45 minuti alla temperatura di 135°C
- c) riscaldamento a 300°C/h fino a 450°C fino al termine della prova.

T(t) tipo E =

- a) riscaldamento a 500°C/h fino a 135°C
- b) mantenimento per 45 minuti alla temperatura di 135°C
- c) riscaldamento a 400°C/h fino a 450°C fino al termine della prova.

T(t) tipo F =

- a) riscaldamento a 500°C/h fino a 135°C
- b) mantenimento per 45 minuti alla temperatura di 135°C
- c) riscaldamento a 500°C/h fino a 450°C fino al termine della prova.

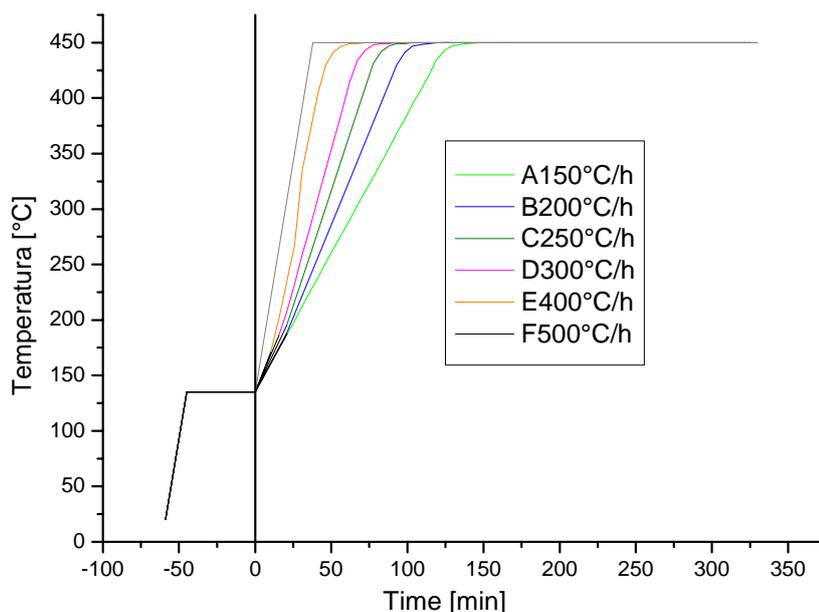


Figura 5-9: Profili di temperatura T(t) investigati.

5.3.1 VARIAZIONE DELLE STORIE TERMICHE T(t) AL FORNO DI PIROLISI

Si è indagata, dapprima, l'influenza della temperatura, nel forno di pirolisi, sulla distribuzione e concentrazione dei prodotti di reazione. In particolare, sono stati studiati gli effetti di diversi profili termici, denominati A, B, C, D ed E. (Vedi Tabella 5-3).

Nel corso di tutte le prove, il forno di cracking ed il flusso d'elio sono stati impostati a valori costanti, pari, rispettivamente, a 900°C e 350 ml/min circa (Vedi Tabella 5-3).

La miscela gassosa è stata analizzata mediante micro GC Varian (Vedi APPENDICE G–Paragrafo 1.3.2), sistema di analisi che permette una rapida scansione del gas campionato (solo 240 s per ogni iniezione)

In tutti i grafici che seguono, per PE0 si intende la quantità di plastica caricata nel fornetto di pirolisi ad inizio prova: tale parametro è costante in tutte le prove e pari a 3,6 g.

Nella Figura 5-10 si riporta l'andamento della resa⁹ in etilene, ottenuta nel corso delle prove.

⁹ Il termine *resa* è inteso, in questa tesi, come rapporto tra la massa cumulata nel tempo del composto i e la quantità di PE alimentato nel reattore ad inizio prova (PE0). Tale quantità è, per tutte le prove, pari a circa 3,6 g.

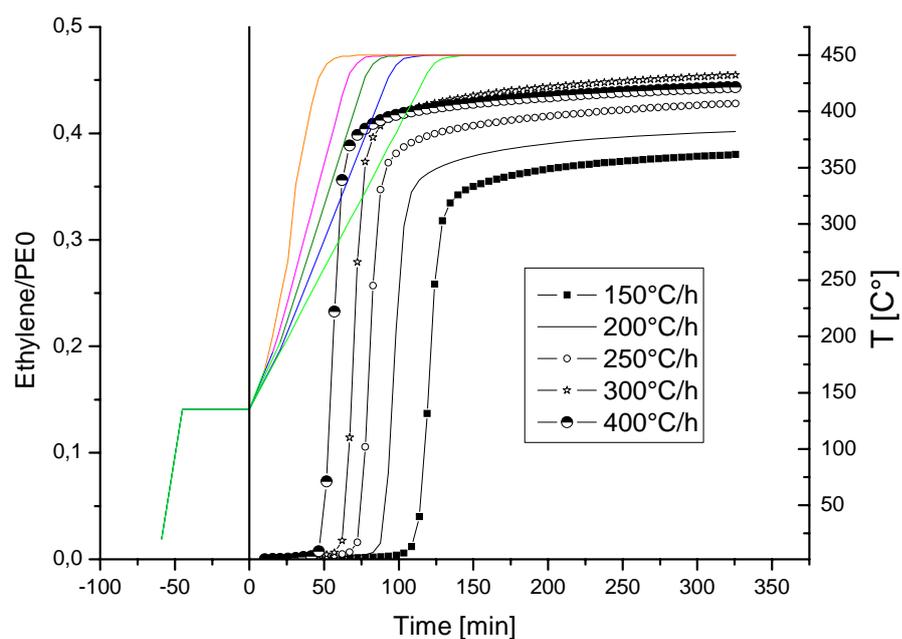


Figura 5-10: Quantità cumulata nel tempo di etilene, rispetto al PE alimentato, nelle prove, distinte solo per velocità di riscaldamento. Per riferimento è riportato anche il profilo T(t) adottato.

Nella Figura 5-11 si riporta l'andamento della resa in metano, essendo questo il composto che si forma in maggior quantità, dopo l'etilene. Tutti gli altri composti identificati si formano in quantità decisamente inferiori¹⁰.

¹⁰ Alcune tipiche rese, riscontrate nel corso delle prove: Etano < 2%; Propilene < 2%; 1-Butene < 2%; 1-3 Butadiene < 3%; Acetilene < 5%; Idrogeno = < 2%.

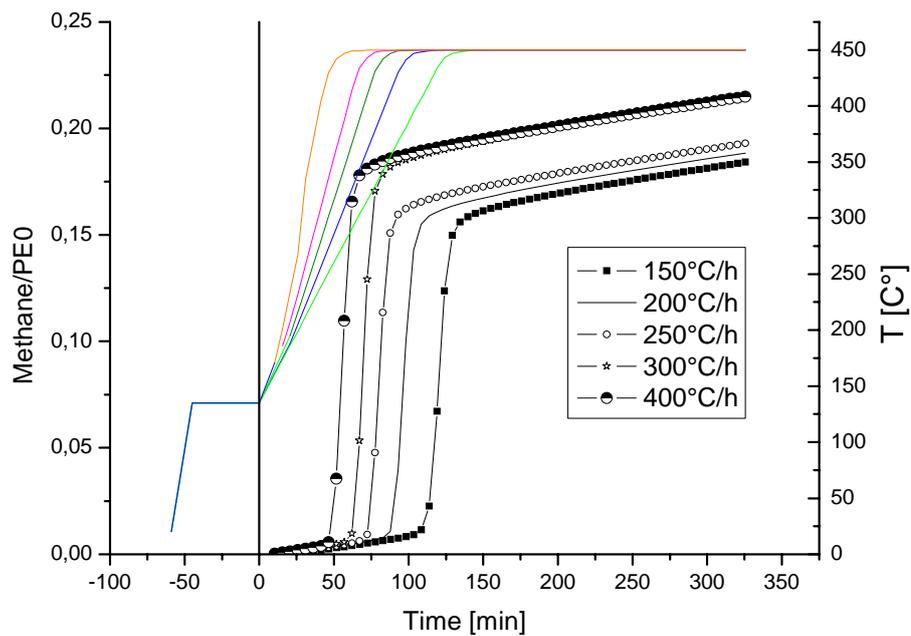


Figura 5-11: Quantità cumulata nel tempo di metano, rispetto al PE alimentato, nelle prove, distinte solo per velocità di riscaldamento. Per riferimento è riportato anche il profilo T(t) adottato .

Nella Figura 5-12 si riporta l'andamento della resa nei gas totali, ottenuta nel corso delle prove.

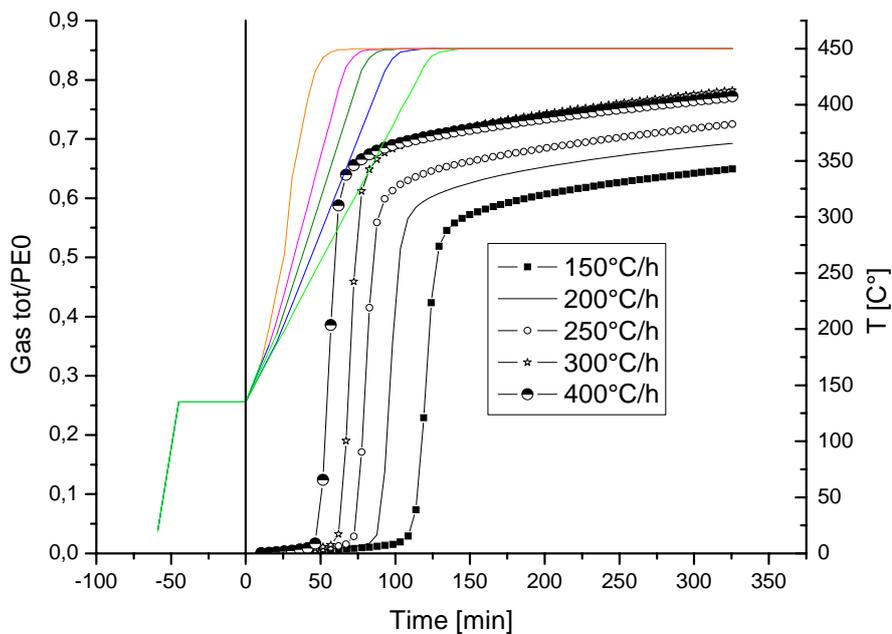


Figura 5-12: Quantità cumulata nel tempo di gas totali, rispetto al PE alimentato, nelle prove, distinte solo per velocità di riscaldamento. Per riferimento è riportato anche il profilo T(t) adottato .

Osservando la Figura 5-10, Figura 5-11 e Figura 5-12, si possono fare alcune considerazioni: innanzitutto, quantità significative di etilene, metano e gas totali iniziano a prodursi quando la temperatura di reazione risulta essere all'incirca pari a 430°C, indipendentemente dalla T(t) utilizzata.

La temperatura di 430°C si raggiunge, ovviamente, dopo intervalli di tempo diversi, in funzione della velocità di riscaldamento ed in particolare, per la prova A si raggiunge dopo circa 120 minuti di reazione, per la prova B dopo circa 93 minuti, per la prova C dopo circa 77 min, per la D dopo 67 min e per la E dopo 46 min circa.

Nell'intervallo indagato (da 150 a 400°C/h), all'aumentare della velocità di riscaldamento si producono quantità via via maggiori di etilene, metano e gas totali, fino ad un punto di massimo, riscontrato con una velocità di riscaldamento pari a 300°C/h.

Si sono ottenuti, rispettivamente per le prove A, B, C, D ed E, rese finali in etilene pari a 38, 40, 43, 45 e 44% (vedi ultima colonna di Tabella 5-3): quindi velocità di riscaldamento più elevate sembrano favorire sia la formazione del monomero etilene, che la conversione generale della plastica in gas, fino ad un punto di massimo, oltre il quale le rese nei gas principali iniziano a diminuire.

Si può anche osservare che la permanenza ad elevata temperatura tende a favorire un progressivo aumento delle quantità di metano prodotto, con un incremento molto minore rispetto all'etilene.

Se, però, si riporta l'andamento dei principali composti gassosi (etilene e metano) in rapporto ai gas totali prodotti, si osserva come la composizione dei gas non vari: in Figura 5-13, infatti, si nota come la massima % di etilene/gas totali che si può ottenere nel corso di ogni prova è sempre pari a circa 60% (ovviamente, il punto in cui questo massimo si raggiunge, si sposta verso sinistra, aumentando la velocità di riscaldamento); mentre, in Figura 5-14, si osserva come lo stesso rapporto per il metano si assesti su un valore costante pari al 30% circa.

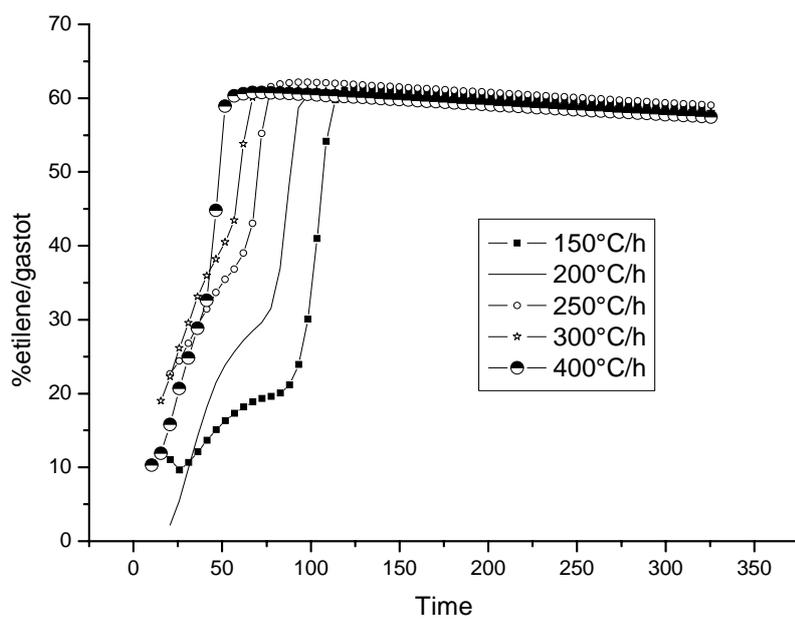


Figura 5-13: Quantità cumulata nel tempo di etilene rispetto ai gas totali, nelle prove, distinte solo per velocità di riscaldamento.

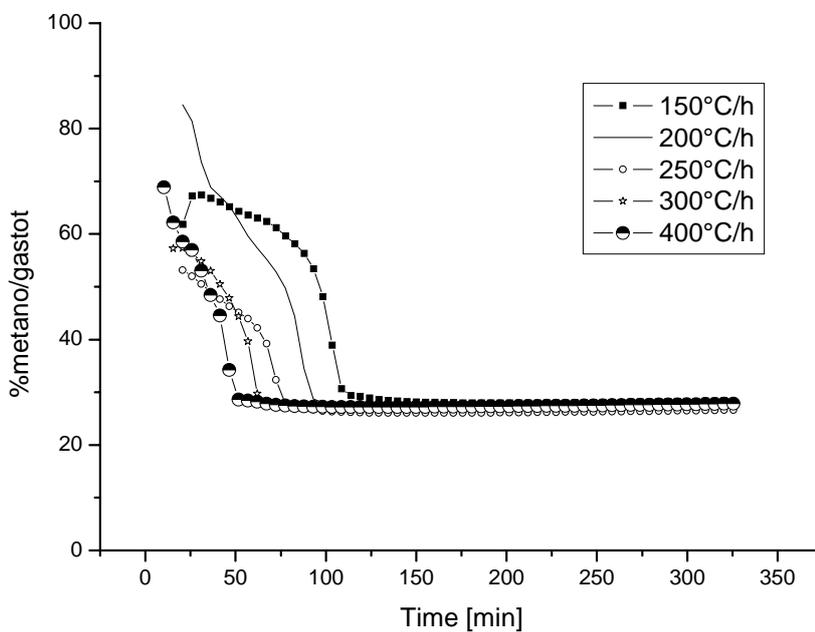


Figura 5-14: Quantità cumulata nel tempo di metano rispetto ai gas totali, nelle prove, distinte solo per velocità di riscaldamento.

Questo significa che, aumentando la velocità di riscaldamento, aumentano sì metano, etilene e gas totali, fino al punto di massimo, ma questo avviene rispettando sempre gli stessi rapporti, ossia le concentrazioni dei composti non cambiano. In altre parole l'aumento di produzione di etilene e di metano è solo un riflesso dell'aumentata quantità di gas totali prodotti.

Per quanto riguarda la formazione di composti aromatici, dai cromatogrammi risultanti in questo primo gruppo di prove, si sono riconosciuti i picchi relativi al benzene e al toluene. Si può affermare che la produzione di toluene, in tutte le prove, è trascurabile (sempre inferiore all'1% come resa) e che il benzene, che, in generale, compare con rese maggiori rispetto al toluene, pari a circa il 5%, non subisce variazioni significative dipendenti da differenti T(t) al forno di pirolisi.

In questo I gruppo di prove si è dimostrato che differenti storie termiche T(t) influiscono sulla quantità dei prodotti gassosi, ma non sulla composizione: come è evidente dalla prova D che vede la massima resa in etilene (circa 45%), sembra potersi concludere che la quantità di gas prodotti, e quindi anche di etilene, è favorita da una velocità di riscaldamento elevata, fino ad un punto di massimo, corrispondente ad una velocità di riscaldamento pari a 300°C/h.

Il fatto che differenti politiche di riscaldamento, invece, non influiscano sulle composizioni dei gas, in apparente contraddizione con quanto sperimentato all'inizio del Paragrafo 5.3 (prove in cui si condensano oli subito a valle del forno di pirolisi, senza cracking, variando T(t)), ipotizziamo possa dipendere dalle condizioni di esercizio del successivo stadio: sembra, infatti, che il forno di cracking (impostato sempre a 900°C, in questo gruppo di prove) abbia un effetto dominante su tutto ciò che si produce a monte (nel forno di pirolisi).

Il forno di cracking, alla temperatura costante di 900°C, uniforma tutto ciò che gli arriva in ingresso, dando in uscita una miscela gassosa dalla composizione praticamente invariata in tutte le prove.

Il nuovo impianto a doppio stadio, comunque, ha permesso di ottenere primi risultati indubbiamente positivi: un residuo solido di reazione praticamente nullo (PE alimentato \approx PE reagito) e un'elevata resa nel monomero gassoso etilene, intorno al 45% circa, rispetto al PE alimentato.

5.3.2 VARIAZIONE DELLA TEMPERATURA DI CRACKING

A seguito di quanto osservato variando la temperatura di riscaldamento, si è ritenuto opportuno indagare l'influenza delle condizioni operative al forno di cracking, sui prodotti di reazione: nel II gruppo di prove sperimentali, quindi, è stato analizzato e variato il parametro temperatura di cracking.

E' stata, invece, impiegata in tutte le prove di questo gruppo la stessa portata d'inerte, pari a circa 360 ml/min @ 25°C, e la stessa rampa di temperatura T(t) – tipo F - al forno di pirolisi (Vedi Tabella 5-3).

In questo II gruppo di prove, la temperatura di cracking e' stata variata in un intervallo compreso tra gli 800 ed i 900°C, essendo queste le temperature considerate compromesso ideale tra costi di esercizio (crescenti con la temperatura) e produzione di gas leggeri.

La Figura 5-15 riporta l'andamento nel tempo della resa in etilene, nelle 3 differenti prove, al variare della temperatura di cracking (800, 850 e 900°C).

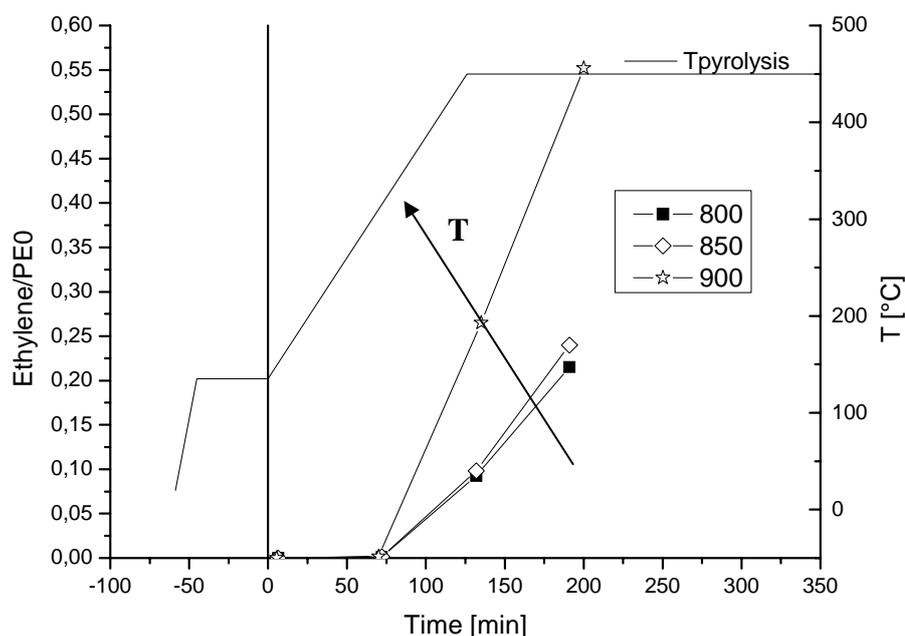


Figura 5-15: Quantità cumulata nel tempo di etilene, rispetto al PE alimentato, nelle prove, distinte solo per T al forno di cracking. Per riferimento è riportato anche il profilo T(t) adottato.

I risultati di queste ulteriori campagne di prova sono stati ottenuti con il GC della Hewlett Packard serie 6890 (vedi APPENDICE G – Paragrafo 1.3.1) uno strumento analitico più

lento, rispetto al micro GC della Varian, in quanto utilizza colonne impaccate, rispetto alle capillari del μ GC.

Di conseguenza è stato possibile acquisire molti meno dati sperimentali nel corso della prova. Questo non cambia il valore delle prove riportate, dalle quali l'effetto dei diversi parametri è comunque evidente. Va tuttavia rilevato che discrepanze nelle curve di calibrazione e nella sensibilità dello strumento possono determinare dei risultati di rese finali leggermente diversi. Dalla Figura 5-15, si osserva che, a parità di altre condizioni, la temperatura di cracking più favorevole a massimizzare la produzione di etilene è quella di 900°C : un aumento della temperatura di reazione, cioè, favorisce la formazione del gas monomero, ottenendo una resa massima in etilene pari a circa il 50%.

Anche il metano aumenta all'aumentare della temperatura di reazione, come mostra la Figura 5-16.

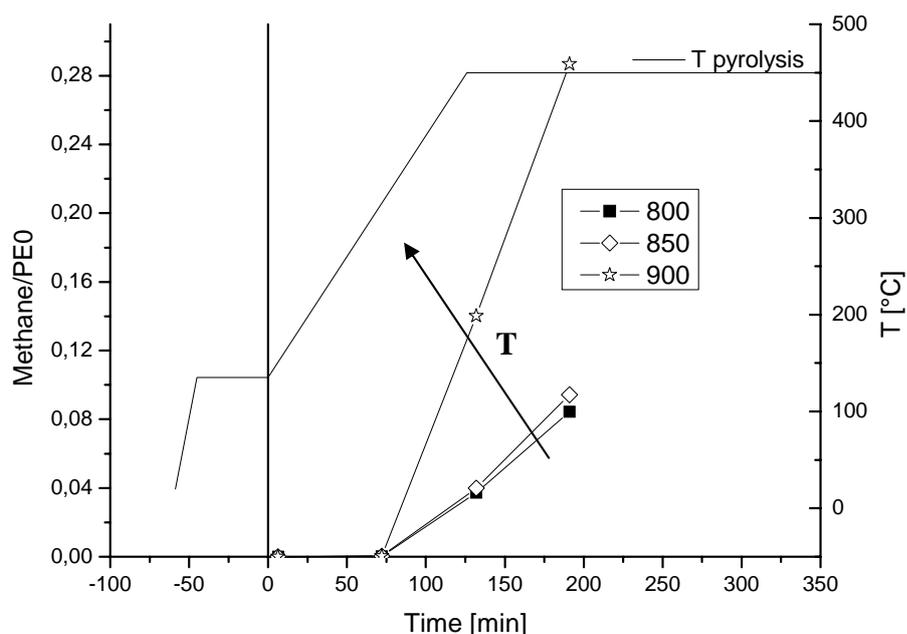


Figura 5-16: Quantità cumulata nel tempo di metano, rispetto al PE alimentato, nelle prove, distinte solo per T al forno di cracking. Per riferimento è riportato anche il profilo T(t) adottato.

Ancora una volta, il metano risulta essere il composto presente in maggior quantità, dopo l'etilene: l'aumento della T di cracking, cioè, favorisce la rottura dei legami presenti nella catena polimerica e porta alla formazione di un maggior numero di composti leggeri C1-C2.

Nel caso del benzene, che tra i composti aromatici è quello che si forma in quantità maggiori (ancora, il toluene è del tutto trascurabile, con rese sempre inferiori all'1%), le analisi effettuate sui gas prodotti hanno evidenziato che la sua produzione aumenta in quantità all'aumentare della T cracking, come mostra la Figura 5-17.

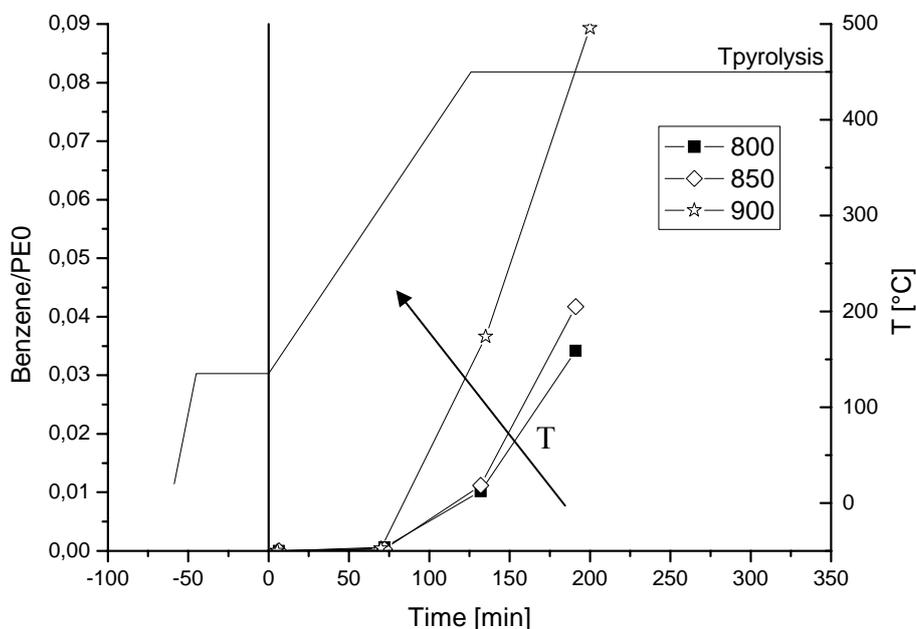


Figura 5-17: Quantità cumulata nel tempo di benzene, rispetto al PE alimentato, nelle prove, distinte solo per T al forno di cracking. Per riferimento è riportato anche il profilo T(t) adottato.

Il fenomeno in base al quale un aumento di temperatura favorisce la formazione di benzene è evidenziato anche da altri autori ([1], [2], [3]) e può essere spiegato considerando che la ricombinazione dei prodotti primari di pirolisi, nel reattore di cracking, è accelerata ad elevate temperature, dato che si ha una maggior formazione di prodotti leggeri (in primis etilene e metano, come da Figura 5-15 e Figura 5-16) .

A fronte dell'aumento della produzione di etilene, metano e benzene, gli altri composti saturi, o con n° di C > 2, come etano, propilene, propano e 1-3 butadiene, invece, diminuiscono all'accrescersi della temperatura di cracking.

Anche la produzione dei gas totali, è favorita da un aumento della temperatura (vedi Figura 5-18): questo succede perché, in effetti, etilene e metano rappresentano la quasi totalità dei composti che si trovano nei prodotti gassosi di pirolisi.

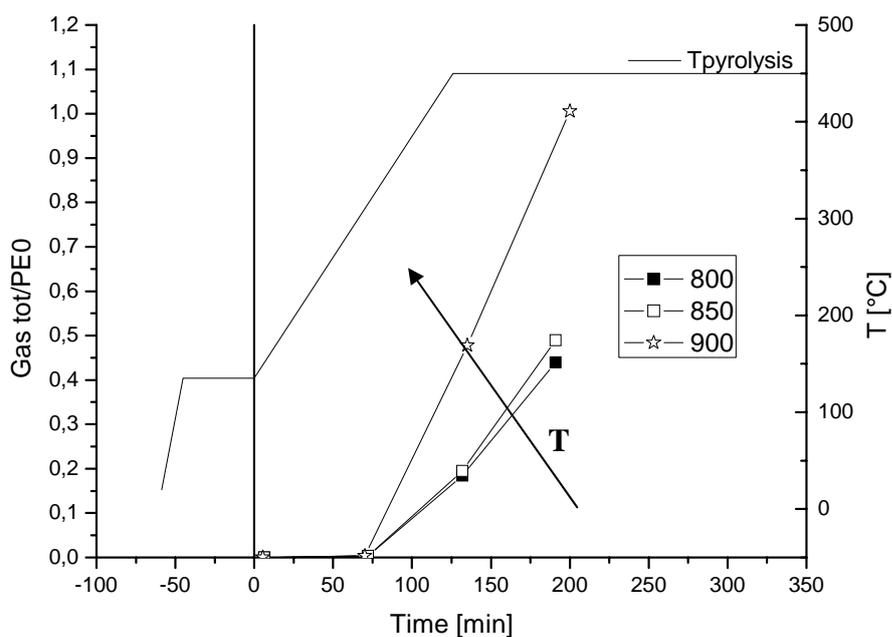


Figura 5-18: Quantità cumulata nel tempo di gas totali, rispetto al PE alimentato, nelle prove, distinte solo per T al forno di cracking. Per riferimento è riportato anche il profilo T(t) adottato.

Ancora, il residuo solido di reazione, nel forno di pirolisi, risulta essere praticamente nullo (PE alimentato \approx PE reagito).

5.3.3 VARIAZIONE DEL TEMPO DI ATTRAVERSAMENTO DELL'IMPIANTO

In questo terzo gruppo di prove, l'elio è stato variato tra un valore minimo di 100 ed un massimo di 600 ml/min circa, con una variazione corrispondente di θ tra 3,4 e 0,6 s circa (per il calcolo di θ , vedi APPENDICE H): in questa sede, valutiamo come si modifica la miscela dei prodotti gassosi, al variare di θ nel forno di cracking (II stadio).

Nel corso di questi test, la temperatura di cracking e' stata mantenuta costante e pari a 900°C ed è stata impiegata sempre la stessa rampa di temperatura T(t) – tipo F -, al forno di pirolisi (vedi Tabella 5-3).

La Figura 5-19, nella quale viene graficata la resa in etilene vs il tempo di prova, mostra come la quantità di monomero si massimizzi lavorando con bassi tempi di contatto θ , cioè con elevati flussi di gas di trasporto.

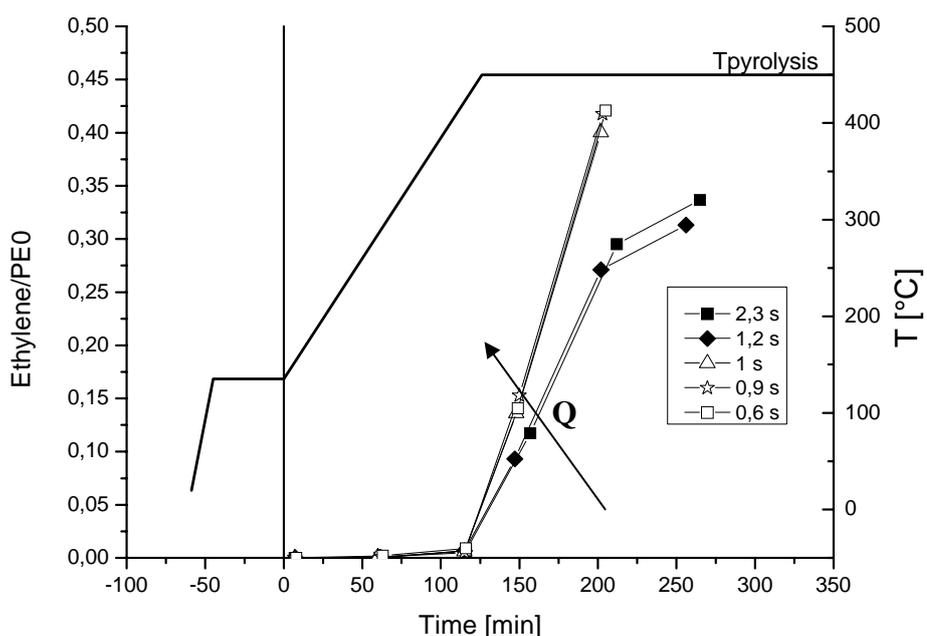


Figura 5-19: Quantità cumulata nel tempo di etilene, rispetto al PE alimentato, nelle prove, distinte solo per θ nel forno di cracking. Per riferimento è riportato anche il profilo $T(t)$ adottato.

Quindi, a parità di altre condizioni operative, conviene lavorare con bassi tempi di contatto (alte portate), per massimizzare la formazione di monomero: questo accade perché, in base al meccanismo di degradazione polimerica da noi ipotizzato sulla base della letteratura, le molecole del composto insaturo etilene, instabili, non hanno il tempo di frammentarsi o decomporsi in composti più stabili.

Ancora una volta, è il metano il secondo composto gassoso in quantità, dopo l'etilene: la massima resa in etilene ottenuta in questo gruppo di prove, al variare del tempo di residenza nel cracker, è pari a circa 40% (Figura 5-19); mentre quella del metano è del 27% circa (Figura 5-20).

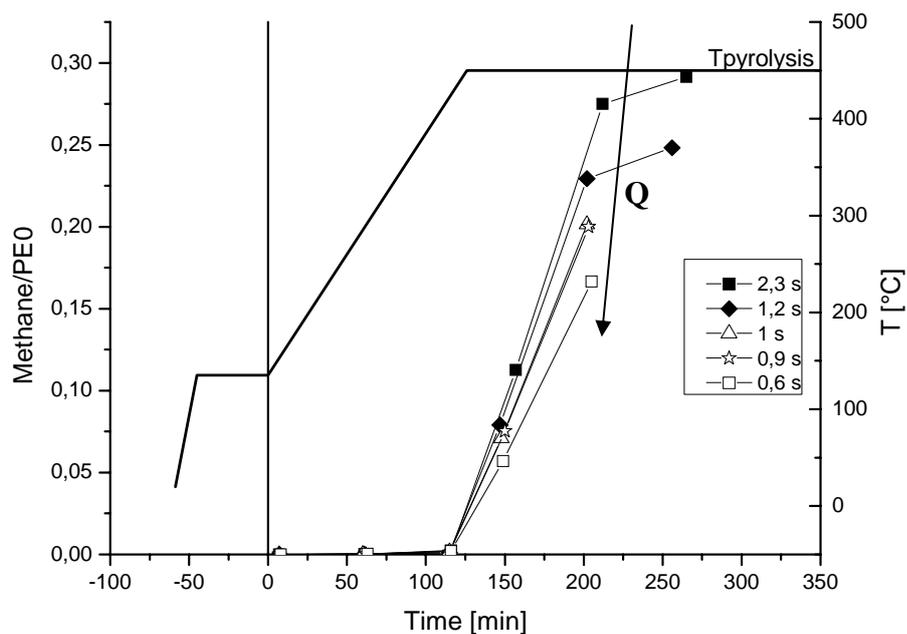


Figura 5-20: Quantità cumulata nel tempo di metano, rispetto al PE alimentato, nelle prove, distinte solo per θ nel forno di cracking. Per riferimento è riportato anche il profilo $T(t)$ adottato.

La Figura 5-20 mostra che un aumento della portata Q di inerte, ossia una diminuzione di θ , porta ad una diminuzione nella produzione del metano. Poiché questo prodotto si presume venga dalla decomposizione dell'etilene/etano, il comportamento è coerente con un aumento contestuale di etilene. A differenza dell'etilene, il metano è favorito da θ maggiori, in quanto ipotizziamo che i radicali instabili, creati dalla degradazione primaria della plastica, abbiano più tempo per ricombinarsi nei composti saturi più stabili.

Il meccanismo di degradazione del polimero, con la possibilità di avere anche ricombinazione di prodotti intermedi, è coerente con i meccanismi ipotizzati correntemente e riportati in letteratura ([5], [6], [7]).

Per quanto riguarda i composti aromatici, ancora una volta si può confermare che solo il benzene è presente in quantità apprezzabili, mentre il toluene è del tutto trascurabile (resa < 1%).

Dalla Figura 5-21, che riporta la resa in benzene vs il tempo di prova, si osserva che una diminuzione nei tempi di contatto sfavorisce la produzione di benzene.

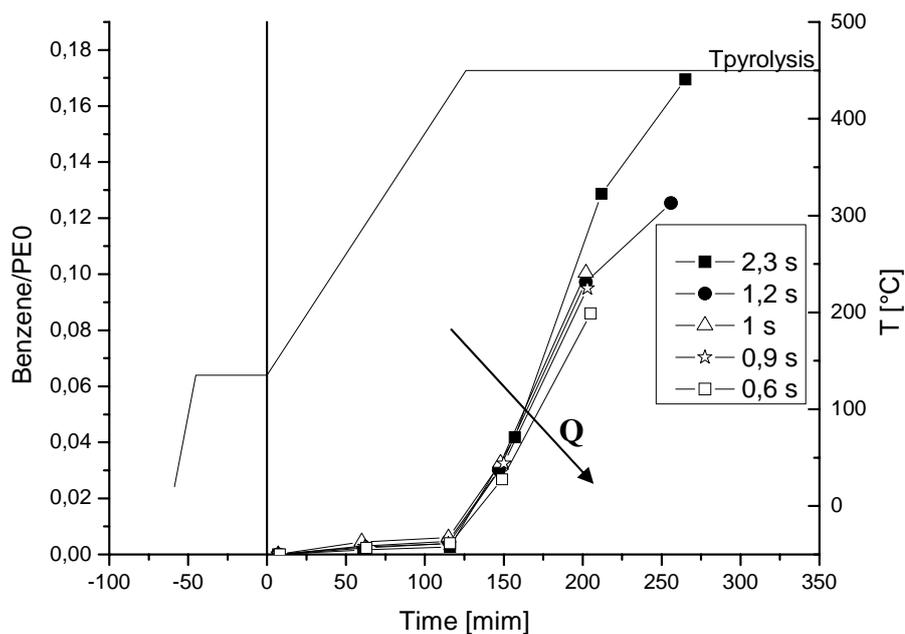


Figura 5-21: Quantità cumulata nel tempo di benzene, rispetto al PE alimentato, nelle prove, distinte solo per θ nel forno di cracking. Per riferimento è riportato anche il profilo $T(t)$ adottato.

Questo fenomeno trova analogia con quanto già spiegato per il composto metano, ossia che una permanenza maggiore dei gas di pirolisi nel reattore di cracking porta ad una maggior formazione di composti stabili, come appunto il benzene.

Per quanto riguarda la % di gas prodotti, rispetto alla quantità totale di plastica reagita, la figura 3.16 suggerisce che, con i flussi più alti di elio (da 300 a 600 ml/min circa), cioè con minori θ , questo rapporto si stabilizza attorno ad un valore medio dell'80%; mentre, diminuendo la portata di carrier, cioè aumentando θ , tale % precipita rapidamente, aumentando parallelamente la produzione di oli.

Infatti, lavorando con tempi di contatto alti, i gas hanno più probabilità di ricombinarsi in composti aromatici, che vengono condensati nel pallone di raccolta sotto forma di oli.

Inoltre, diminuendo la portata di carrier, tende ad aumentare il residuo solido di plastica non reagita nel fornello, per cui il PE reagito nel corso della prova non è più approssimabile con il PE alimentato all'inizio della prova nel fornello (PE0). Per questa ragione la Figura 5-22, in ordinata, raffronta la quantità totale di gas ottenuti alla quantità di polietilene effettivamente convertita, non quella caricata inizialmente.

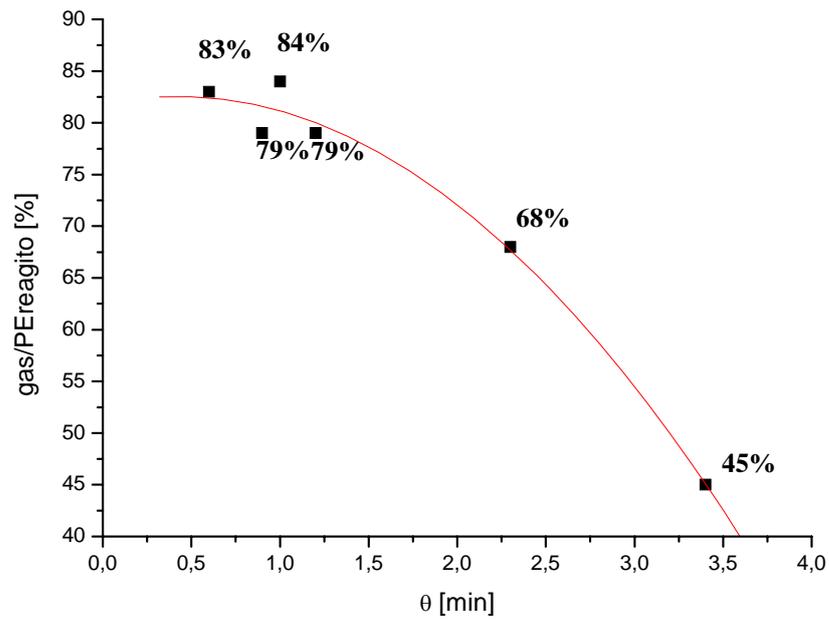


Figura 5-22: Andamento della quantità % dei gas di pirolisi su plastica reagita, nelle varie prove.

Va osservato che l'effetto di aumentare la portata di gas inerte, che fluisce attraverso l'impianto, produce due effetti macroscopici: aumenta la quantità totale di gas prodotti e, all'interno di questi, aumenta la percentuale di etilene rispetto al metano e di etilene rispetto al benzene, come mostrano le seguenti Figura 5-23 e Figura 5-24:

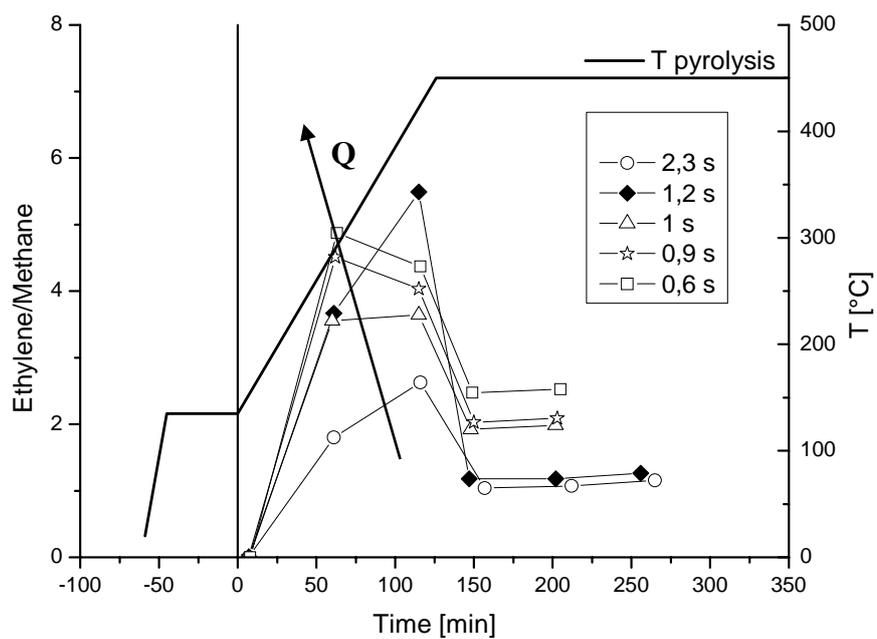


Figura 5-23: Quantità cumulata nel tempo di etilene rispetto al metano, nelle prove, distinte solo per θ nel forno di cracking. Per riferimento è riportato anche il profilo $T(t)$ adottato.

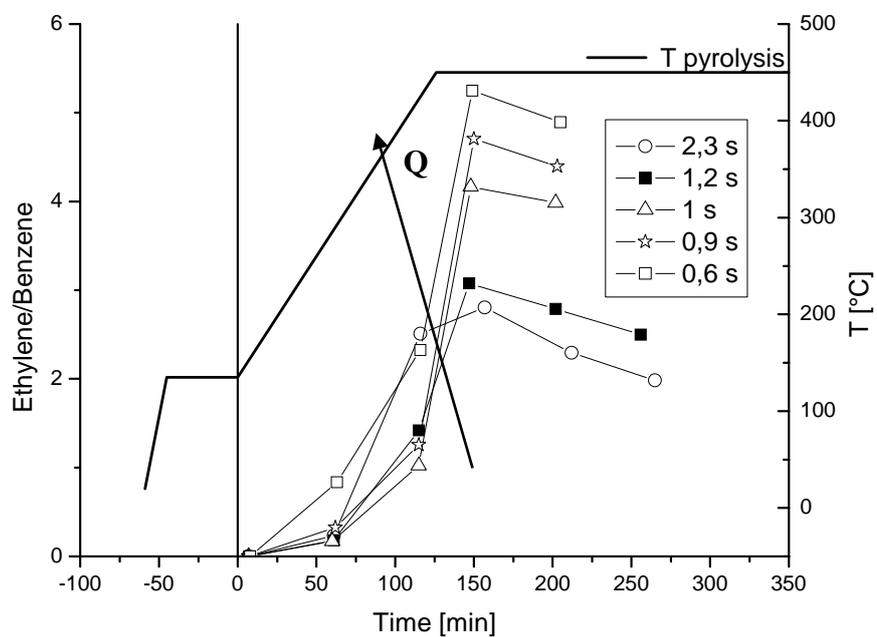


Figura 5-24: Quantità cumulata nel tempo di etilene rispetto al benzene, nelle prove, distinte solo per θ nel forno di cracking. Per riferimento è riportato anche il profilo $T(t)$ adottato.

Il secondo aspetto è stato argomentato in termini di meccanismo di degradazione. L'interpretazione dell'evidenza sperimentale che la produzione di gas è incrementata da portate di inerte maggiori, non è affatto ovvia. L'ipotesi che si è formulata è basata su considerazioni di efficienza di mass transfer nel primo stadio di pirolisi. All'interno del primo reattore l'inerte ha lo scopo di asportare i vapori prodotti per trasferirli al secondo stadio di cracking. La geometria del primo reattore non è da questo punto di vista particolarmente ottimale, poiché l'inerte entra ed esce da due condotti relativamente piccoli e localizzati posti sulla flangia di chiusura superiore. La struttura del moto all'interno del forno di pirolisi è stata riprodotta con un codice di fluidodinamica (Comsol Multiphysics) per rendersi conto del grado di cortocircuitazione del flusso d'inerte (ovvero la sua tendenza ad uscire subito dopo essere entrato senza percorrere il volume sovrastante la plastica, che si sta pirolizzando). La Figura 5-25 conferma questa ipotesi e suggerisce che effettivamente un incremento della portata d'inerte determina un getto in ingresso tale da mescolare più efficacemente l'atmosfera sopra il fuso e quindi favorire una maggiore trascinarsi di vapori al secondo stadio. In aggiunta questo processo favorisce il rinnovo della composizione dell'atmosfera antistante la superficie della plastica in corso di polimerizzazione, prevenendo ricadute e ricondensazioni che potrebbero aversi se la degradazione nel primo stadio fosse un processo di equilibrio, sia chimico (decomposizione/ ricomposizione) che fisico (evaporazione/ condensazione).

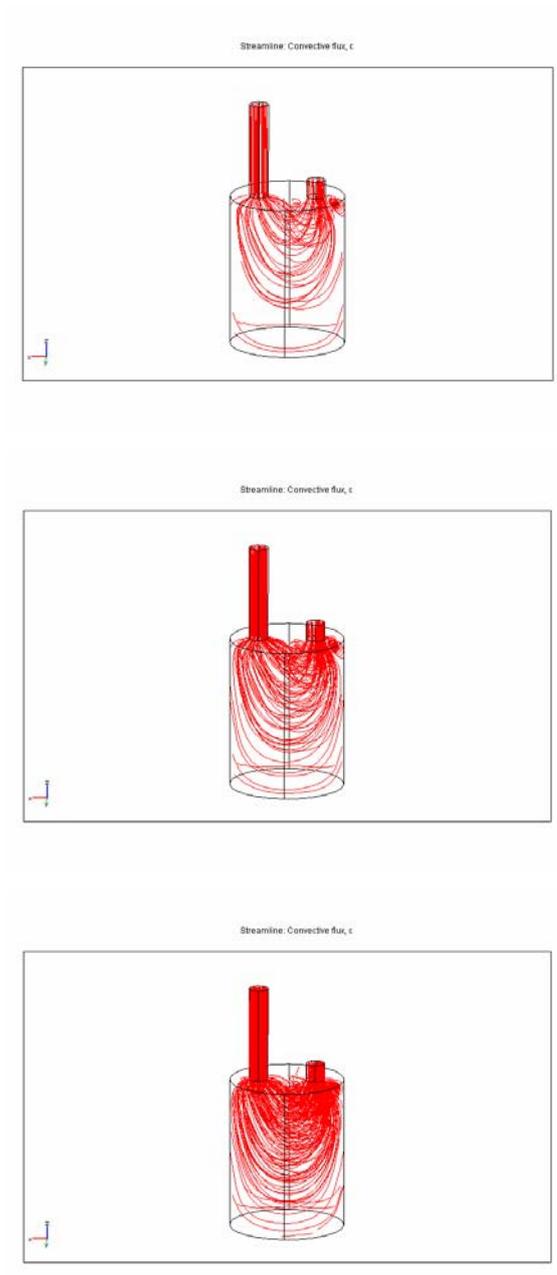


Figura 5-25: Linee di corrente del gas inerte all'interno del reattore di pirolisi, per valori crescenti di portata (dall'alto verso il basso).

5.4 CONCLUSIONI

Un bilancio complessivo sulle prove di degradazione termica effettuate porta alle seguenti conclusioni sintetiche.

- differenti storie termiche $T(t)$, a cui si sottopone la plastica in fase solida, influiscono in modo significativo sulla produzione (quantità) dei composti gassosi di interesse, ma non sulla concentrazione e sulla distribuzione finale degli stessi prodotti; in particolare, si è sperimentalmente verificato che all'aumentare della velocità di riscaldamento della plastica (nell'intervallo 150-400°C/h) aumenta la produzione di gas totali, fino ad un punto di massimo, corrispondente ad una velocità di riscaldamento pari a 300°C/h; le concentrazioni degli stessi composti, nei gas, invece, restano approssimativamente costanti, al variare delle $T(t)$ (60% per l'etilene e 30% per il metano); i bilanci di massa per questo gruppo di prove (vedi APPENDICE I) si chiudono molto bene, con una media del 90% circa.
- nell'intervallo di temperature di cracking investigato (800-900°C) la più favorevole a massimizzare il monomero etilene è la più elevata (900°C). Le analisi effettuate hanno evidenziato una maggior conversione generale in gas di tutti i principali composti (etilene, metano, benzene e gas totali) all'aumentare della temperatura di reazione;
- la quantità di monomero etilene si massimizza lavorando con bassi tempi di contatto θ e, quindi, con elevati flussi di gas di trasporto, indagati nell'intervallo 100-600ml/min (corrispondenti ai tempi di residenza nel cracking $\theta = 3,4-0,6$ s).

Si è osservato che le rese in etilene quasi raddoppiano quando $\theta \leq 1$ s. Inoltre, lavorando con alti flussi d'elio (bassi θ), le rese in benzene sono di un ordine di grandezza inferiore, rispetto a quelle di etilene (con θ compreso tra 0,6 e 1 s, la resa in etilene è pari al 40% circa, mentre quella del benzene può arrivare al 5%);

Quindi, alla luce dei test effettuati, si può affermare di aver dimostrato che la formazione del monomero etilene è favorita da alte temperature di cracking e da bassi tempi di contatto nell'impianto.

Si è mediamente ottenuta una quantità di gas di reazione molto soddisfacente, fino all'80% del PE alimentato, con residuo di plastica non reagita praticamente nullo; infine, la resa in etilene, rispetto al PE alimentato, ha raggiunto valori molto alti, attorno al 40%, prossimo al limite di equilibrio termodinamico.

5.5 BIBLIOGRAFIA

- [1] Paul T. Williams, Elizabeth A. Williams, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, Volume 51, Issues 1-2, July 1999, Pages 107-126.
- [2] Mastellone M.L., Perugini F., Ponte M., Arena U. (2002), *Polymer degradation and stability*, **75**, 479-487.
- [3] J. A. Conesa, R. Font and A. Marcilla, *Energy Fuels*, 1997, **11**, 126.
- [4] J. Aguado and D. Serrano, *Feedstock recycling of plastic wastes*, RSC, 1999.
- [5] E. Ranzi, M. Dente, T. Faravelli, G. Bozzano, S. Fabini, R. Nava, V. Cozzani, L. Tognotti, **40-41** (1997) 305-319
- [6] Z. Belohlav, L. Fiedler, *Chem. Biochem. Eng. Q.* **10** (3) (1996) 113-117
- [7] Bockhorn H., Hornug A., Hornung U., *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **1999**, 50, 77-101

CAPITOLO 6. PIROLISI DI POLIETILENE E POLISTIRENE

6.1 INTRODUZIONE

Nel corso dell'ultimo anno di Dottorato, i test sperimentali si sono rivolti, con maggior attenzione, alla prima degradazione termica dei polimeri in olio combustibile. E' questo un metodo di riciclo dei rifiuti plastici in rapida ascesa: infatti, molti studi di letteratura, mostrano la capacità di convertire i polimeri plastici in idrocarburi liquidi ([1], [2], [3], [4], [5], [6], [7]).

Utilizzando un reattore a singolo stadio (forno di *pirolisi*), si sono sottoposti a degradazione termica blanda (temperature inferiori 500°) due tipi di plastiche, l'LLDPE ed il PS, osservando che è possibile ottenere preferenzialmente prodotti diversi, intervenendo su alcuni parametri operativi (storie termiche $T(t)$, temperature di condensazione, tempi di attraversamento dell'impianto).

6.2 DEGRADAZIONE TERMICA DI LLDPE IN OLIO COMBUSTIBILE

Con l'impianto a singolo stadio, rappresentato in Figura 6-1, si è sottoposto a pirolisi il polietilene (LLDPE, vedi scheda tecnica al Paragrafo 4.3), con lo scopo di decomporlo in sottoprodotti liquidi combustibili.

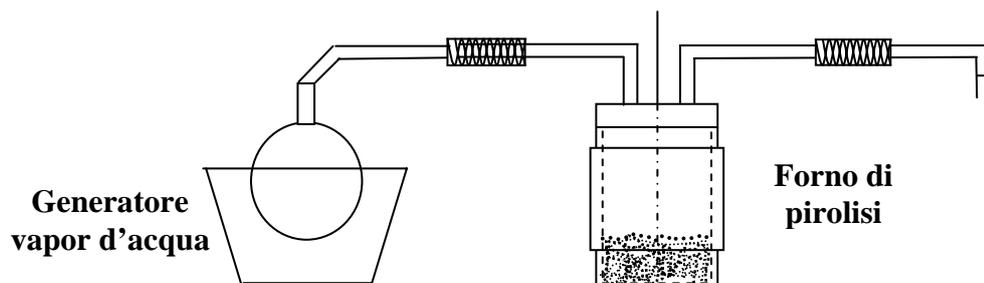


Figura 6-1: Rappresentazione schematica dell'impianto di condensazione di oli di PE.

A differenza delle prove fin qui effettuate si è utilizzato vapor d'acqua come carrier inerte, di trasporto: infatti, ipotizzando una realizzazione di questo processo su scala industriale, l'uso dell'acqua è economicamente praticabile a differenza dell'impiego di un inerte come l'azoto, o peggio ancora l'elio, utilizzato nelle prove di laboratorio.

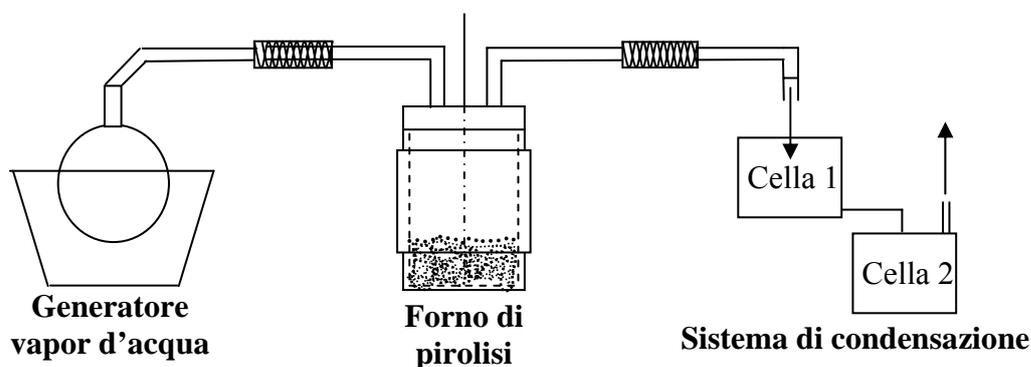
Come si vede in Figura 6-1, l'impianto è costituito da un generatore di vapore, nel quale viene inserito un pallone in vetro pirex. Nel pallone, viene caricata dell'acqua distillata: la resistenza del generatore è modulabile, in modo tale da avere un controllo diretto sulla portata di vapore acqueo prodotta e, di conseguenza, sul tempo di permanenza dei vapori di oli, all'interno del reattore. Questo parametro è da noi ritenuto determinante per orientare la composizione degli oli prodotti.

Dal pallone, il vapore attraversa un braccio in acciaio, attorno al quale è avvolta una resistenza a spirale riscaldata, in modo tale che il vapor d'acqua non condensi lungo la linea, prima di giungere al forno di *pirolisi*. Qui, all'interno di un crogiolo, viene caricata la plastica da degradare.

Dal forno, esce un secondo braccio in acciaio, anch'esso riscaldato da una resistenza a spirale, affinché i vapori d'acqua e di oli non condensino, comportando l'inevitabile intasamento dell'apparecchiatura e un esito incerto della conversione. Questo secondo braccio è collegato, infine, al sistema di condensazione.

In Figura 6-2 è rappresentato l'impianto completo, con cui si sono effettuate le prove di degradazione termica di LLDPE, descritte nei paragrafi 6.2.1 e 6.2.2.

Come si può notare, la zona di condensazione frazionata è costituita da 2 celle di raccolta-oli (in pirex), ognuna impostabile ad una diversa temperatura di condensazione, progressivamente sempre più bassa. Per la precisione, ogni zona di condensazione è costituita da un condensatore (un tubo in vetro, lungo circa 20 cm), su cui è avvolta una resistenza (impostabile ad una specifica $T_{\text{condensazione}}$) e da una vera e propria cella di raccolta prodotti sottostante: nelle tabelle riportate in APPENDICE E, i 2 termini (condensatori – celle) vengono pesati separatamente; il più delle volte, i pesi dei condensatori, tra inizio e fine prova, restano invariati. L'ultima cella è dotata di uno sfiato, da cui escono i prodotti incondensabili.



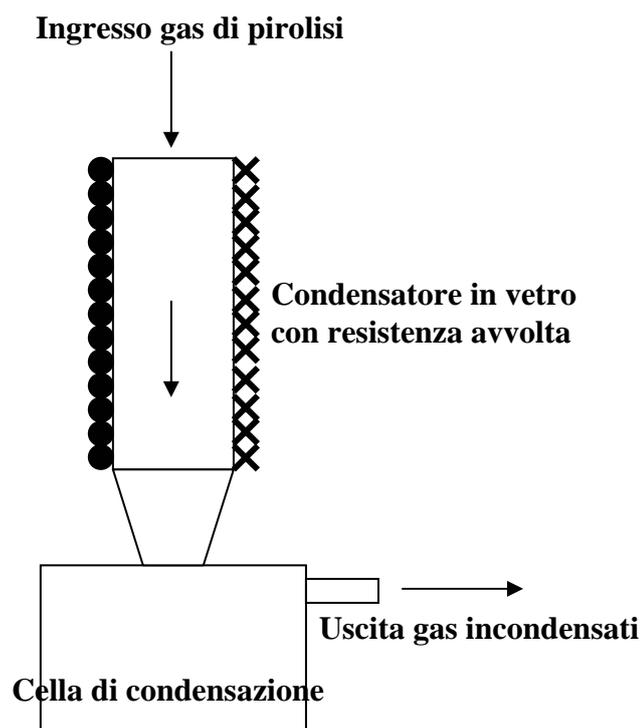


Figura 6-2: Rappresentazione schematica del sistema di condensazione frazionata (sopra) e dettaglio di un elemento di condensazione (sotto).

E' evidente che il sistema di condensazione può essere arricchito con un qualsivoglia numero di celle in serie, in modo tale da frazionare il prodotto oleoso nel maggior numero di tagli possibili: ciò apporta al processo degli indubbi vantaggi economici, in quanto ogni prodotto, condensato a temperatura diversa, ha proprietà diverse, che possono essere variamente impiegate dal mercato.

La distribuzione del numero di atomi di carbonio ed il peso molecolare (PM) medio di questi composti sono caratteristici del tipo di prodotto che si è condensato.

Il PM fornisce informazioni utili sull'intervallo di temperature di ebollizione dei prodotti ottenuti: è, quindi, un importante fattore nei processi petrolchimici, perché permette di identificarne i possibili usi futuri.

Nei paragrafi 6.2.1, 6.2.2 e 6.2.3 si analizzano le rese percentuali negli oli condensati, al variare dei seguenti parametri:

- Profilo di riscaldamento, $T(t)$;
- $T_{\text{condensazione}}$ alle celle;
- tempi di attraversamento dell'impianto θ .

In tutte le prove effettuate nell'ambito della pirolisi di LLDPE, non si è mai sperimentato se la durata della prova (cioè il tempo di mantenimento della plastica, nel forno di pirolisi,

alla temperatura finale) sia un parametro che influenza i dati sperimentali: tutte le prove sono state interrotte nel momento in cui la temperatura del forno di pirolisi raggiunge l'ultimo set di temperatura impostato.

La durata delle prove, quindi, varia in funzione del tipo di rampa $T(t)$, impostata al fornello (vedi tabelle in APPENDICE E).

Le prove condotte a parità di rampa $T(t)$, possono comunque presentare una piccola differenza nella durata della prova (qualche minuto), che riteniamo trascurabile.

Invece, nell'ambito della pirolisi del PS, il parametro tempo di mantenimento della plastica alla temperatura finale è stato ampiamente indagato (vedi Paragrafo 6.3.1), dimostrando che tempi diversi modificano le quantità di oli raccolti al condensatore.

Possiamo, quindi, solo ipotizzare che, come per il PS, anche per LLDPE, la durata della prova abbia influenza sulle quantità raccolte degli oli di reazione: solo ulteriori prove sul PE possono confermare questa ipotesi.

In entrambi i casi, sia per la pirolisi del PE che del PS, non si è dimostrato se durate di prova differenti influenzino le composizioni degli oli.

6.2.1 VARIAZIONE DEI PROFILI DI RISCALDAMENTO DEL FORNO DI PIROLISI

Le rampe di temperatura sono state variate in termini di T_{finale} di reazione e di velocità di riscaldamento v .

Vediamo dapprima l'influenza della variazione della T_{finale} di reazione sulla quantità di oli condensati.

La variazione di questo parametro, indagata nel range 450-490°C, è stata verificata sull'impianto rappresentato in Figura 6-2, dotato di una o due celle di condensazione.

Le condizioni operative delle prove sono riportate, in dettaglio, in APPENDICE E (Tabella E - 1, Tabella E - 2, Tabella E - 3).

In generale, per tutto questo gruppo di prove, si sono assunte T di condensazione alle celle costanti, pari a 100°C, per la prima, e, dove utilizzata, 80°C per la seconda. E' stata impiegata una portata di inerte, anch'essa costante, pari a circa 9 L/min di vapore acqueo.

La Tabella 6-1 riassume le condizioni di esercizio delle prove e la % di oli ottenuta, rispetto alla plastica reagita¹¹, nelle celle di condensazione¹².

¹¹ Nel forno di pirolisi, a fine prova, il residuo può ritenersi sempre del tutto trascurabile; quindi, la plastica alimentata al reattore coincide con la plastica reagita.

$T_{\text{condensazione}} \text{ cella 1-2 } [^{\circ}\text{C}]$	$Q_{\text{vapore}} \text{ [L/min]}$	$T_{\text{finale}} \text{ [}^{\circ}\text{C]}$	$\% \text{oli/plastica reagita}$
100	9	450	85,0
100	9	470	75,0
100-80	9	480	60,7

Tabella 6-1: Condizioni operative delle prove e % di oli ottenuti.

La Figura 6-3 grafica i dati riportati in Tabella 6-1: si nota come, all'aumentare della temperatura finale di reazione, gli oli raccolti nelle celle di condensazione diminuiscano.

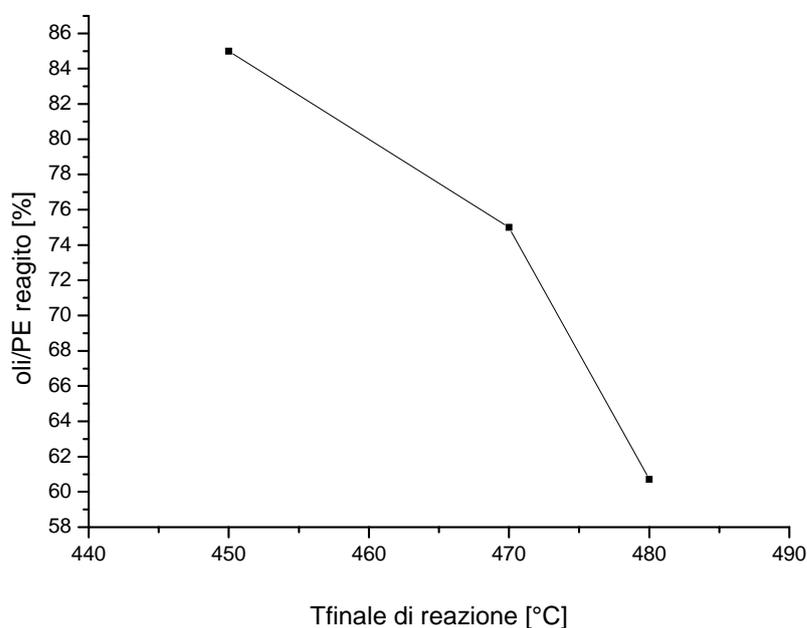


Figura 6-3: Andamento degli oli condensati, vs T_{finale} di reazione.

Questo risultato è in accordo con quanto reperito in letteratura [2], dove è riportato che un aumento della temperatura di reazione, in generale, favorisce la produzione di gas, a scapito di quella degli oli.

Inoltre, questo comportamento è pure in accordo con quanto da noi stessi precedentemente osservato in laboratorio (vedi Paragrafo 5.3): in quella sessione di prove, si è osservato che un aumento della T_{finale} di pirolisi, oltre a produrre meno condensabili, porta alla formazione di un composto oleoso dal PM via via minore, ossia con n° medio di atomi di C minore (Vedi

¹² Laddove si faccia riferimento a prove svolte utilizzando 2 celle di condensazione, il valore degli oli % totale si calcola sommando gli oli condensati separatamente nelle 2 celle (% oli = % oli cella 1 + % oli cella 2).

Tabella 5-2): questo significa composti più volatili e quindi una minore condensazione, alle T impiegate (100-80°C).

Per capire questo aspetto, si consideri la Figura 6-4 che mostra la temperatura di transizione fra liquido e vapore (boiling T) e di transizione fra solido e liquido (T melting) di alcuni composti lineari saturi. Si vede che nell'intervallo di $80 < T_{\text{condensazione}} < 100^\circ\text{C}$, condensano composti con numero di atomi di C > 7 . Quelli con $C < 7$, invece, essendo gas a 100-80°C, escono dall'impianto come prodotti incondensabili.

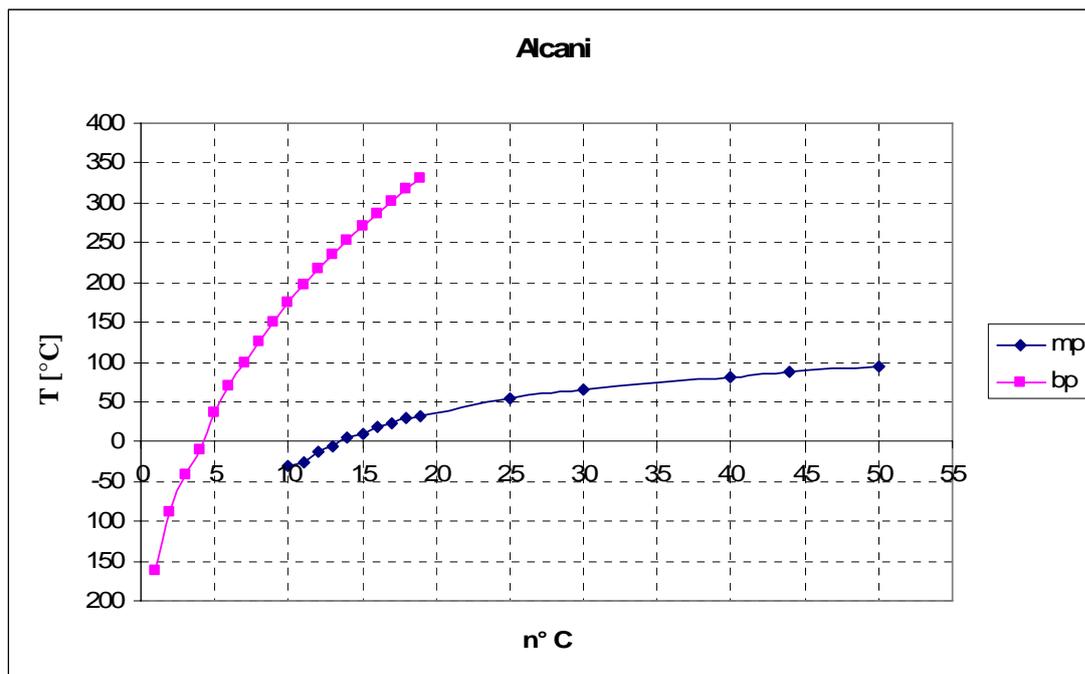


Figura 6-4: Melting e boiling point di alcuni alcani (idrocarburi lineari saturi).

Va aggiunto che non è da escludere la possibilità che temperature più elevate nel forno di pirolisi influenzino anche l'effettiva temperatura nei condensatori che al momento viene semplicemente controllata con una termocoppia sull'esterno. Tuttavia a fronte dell'analogo set-point di temperatura di condensazione (sull'esterno) potrebbero aversi profili di temperatura ben diversi all'interno, con valori molto alti nel bulk del fluido e profili radiali di temperatura molto marcati. Questo porterebbe una riduzione dell'efficienza degli stadi di condensazione con una conseguente penalizzazione nella quantità di oli raccolti.

In un secondo momento, la variazione delle storie termiche $T(t)$ è stata effettuata in termini di variazione delle velocità di riscaldamento v .

Questi test sono stati condotti sull'impianto raffigurato in Figura 6-2, sempre con il sistema di condensazione a 2 celle.

Le condizioni operative di queste prove sono riportate, in dettaglio, in APPENDICE E (Tabella E - 4, Tabella E - 5 e Tabella E - 6).

In generale, per tutto il gruppo di prove, si sono assunti costanti i seguenti parametri:

le T di condensazione alle celle (100°C, la prima, ed 80°C, la seconda); la portata di inerte (9 L/min di vapore acqueo) e la T_{finale} di reazione (pari a 480°C).

Si è variata, invece, la seconda parte della rampa di temperatura T(t)¹³.

La Tabella 6-2 riassume le condizioni di esercizio delle prove e la % di oli ottenuta, rispetto alla plastica reagita, nelle celle di condensazione.

T _{condensazione} cella 1-2 [°C]	Q _{vapore} [L/min]	v [°C/h]	%oli/plastica reagita
100-80	9	130	65,0
100-80	9	150	60,7
100-80	9	220	48,0

Tabella 6-2: Condizioni operative delle prove e % di oli ottenuti.

La Figura 6-5 grafica i dati riportati in Tabella 6-2: si nota come, all'aumentare della velocità di riscaldamento, gli oli condensati nelle celle diminuiscano.

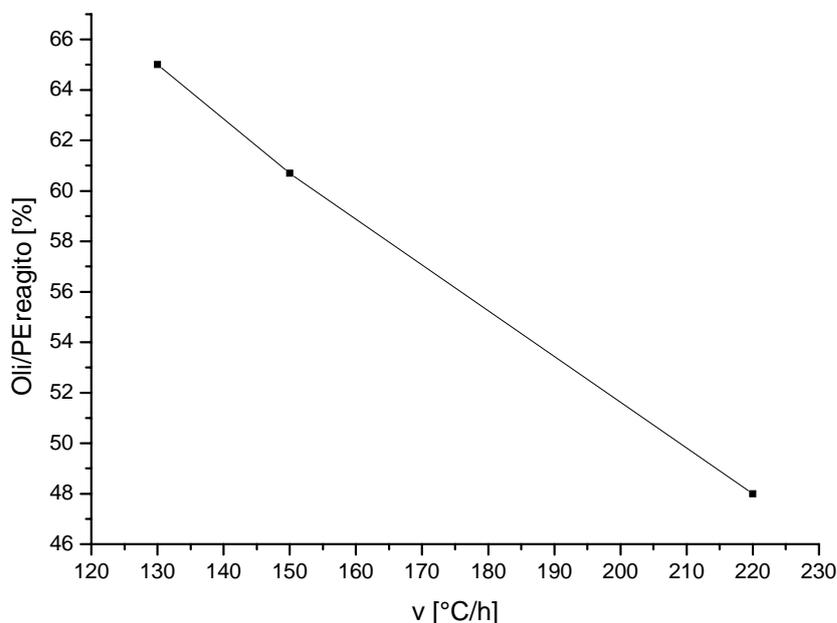


Figura 6-5: Andamento degli oli condensati, vs velocità di riscaldamento.

¹³ La prima parte della T(t) è, per tutte le prove, pari a 500°C/h fino a 135°C; segue l'isoterma per 30-40 minuti.

Anche altri autori in letteratura hanno osservato questo comportamento [3], evidenziando come velocità di riscaldamento maggiori, siano sfavorevoli alla conversione del polimero in oli.

Anche in questo caso le esperienze riportate nel CAPITOLO 5 suggeriscono che una velocità di riscaldamento più elevata favorisca la formazione di prodotti più basso bollenti e quindi più difficilmente condensabili.

6.2.2 VARIAZIONE DELLE TEMPERATURE DI CONDENSAZIONE ALLE CELLE

Mantenendo costanti tutti gli altri parametri (portata di vapor d'acqua - 9 L/min - e storie termiche T(t)), si sono variate le temperature di condensazione alle celle di raccolta oli.

Questi test sono stati condotti sull'impianto raffigurato in Figura 6-2, sempre con il sistema di condensazione a 2 celle.

Le condizioni operative delle prove sono riportate, in dettaglio, in APPENDICE E (Tabella E - 7, Tabella E - 8 e Tabella E - 9).

La Tabella 6-3 riassume le condizioni di esercizio delle prove e la % di oli ottenuta, rispetto alla plastica reagita, nelle celle di condensazione.

$T_{\text{condensazione 1}}$	$T_{\text{condensazione 2}}$	T(t)	Q_{vapore} [L/min]	%oli/plastica reagita
100	80	500°C/h fino a 135°C isoterma per 35-40 min 150°C/h fino a 480°C	9	60,7
100	60	idem	9	84
100	40	idem	9	97

Tabella 6-3: Condizioni operative delle prove e % di oli ottenuti.

La Figura 6-6 grafica i dati riportati in Tabella 6-3: in linea con quanto ci si attendeva, si nota come, al diminuire della temperatura di condensazione della seconda cella (nel range 80-40°C), la % di oli condensati aumenti, raggiungendo valori di prodotto oleoso decisamente elevati (fino al 97%).

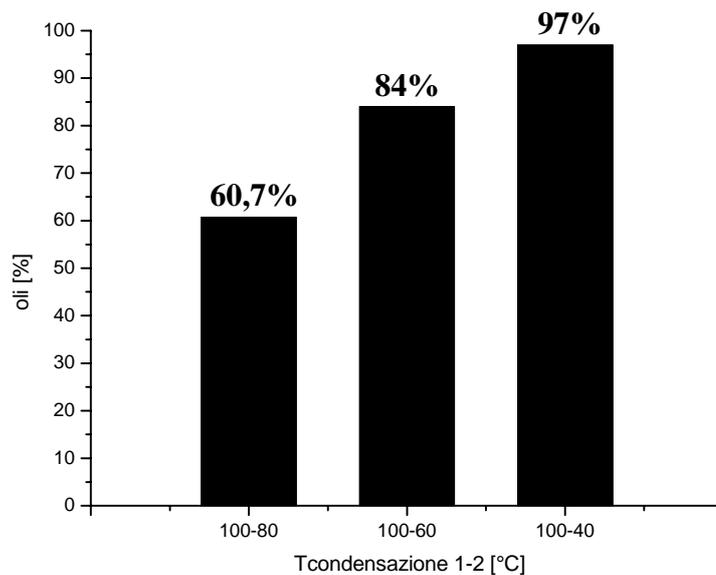


Figura 6-6: Andamento degli oli condensati, vs $T_{\text{condensazione}}$ celle 1-2.

Questo conferma che si formano prodotti a basso peso molecolare per fermare i quale bisogna scendere a temperature inferiori. La ragione per la quale si sono utilizzate temperature di condensazione relativamente elevate (80, 100°C) è per consentire un drenaggio degli oli più pesanti, all'interno dei condensatori che diversamente, a temperature più basse tenderebbero a intasarli. Se ne conclude che è particolarmente importante costruire un treno di condensazione che abbia all'inizio, in prossimità dell'uscita dal forno di pirolisi, temperature sufficientemente elevate da consentire una buona viscosità degli oli più pesanti e, successivamente nella sequenza, temperature di vie più basse.

Negli stadi successivi il problema dell'intasamento non si porrebbe più se i primi stadi hanno rimosso con sufficiente efficienza gli oli più pesanti e viscosi.

6.2.3 VARIAZIONE DEI TEMPI DI ATTRAVERSAMENTO DELL'IMPIANTO

Per testare l'influenza della variazione dei tempi di attraversamento dell'impianto su quantità e qualità degli oli condensati, si è utilizzato il reattore riportato in Figura 6-7.

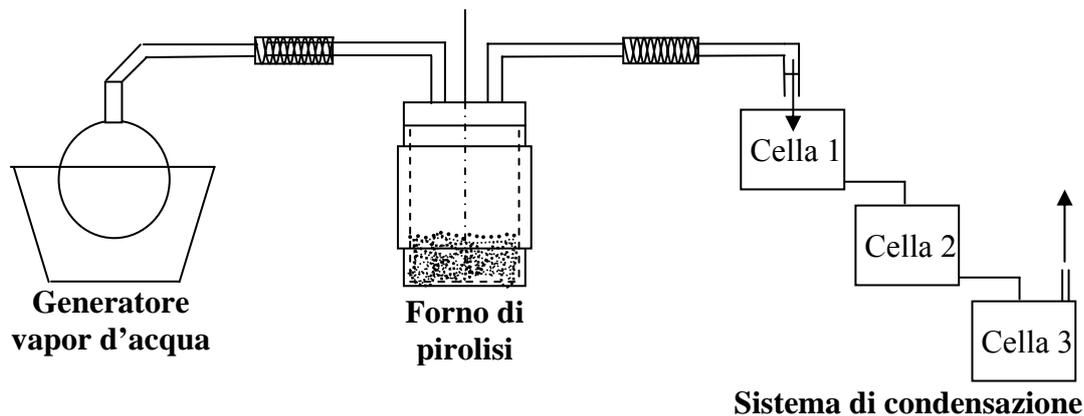


Figura 6-7: Impianto di condensazione frazionata, con 3 celle di condensazione oli.

Il reattore è del tutto analogo a quello della Figura 6-2, ma in questa sessione di prove si è fatto ricorso ad un sistema di condensazione a 3 celle di raccolta, per frazionare ulteriormente il prodotto condensabile.

Per modificare θ , all'interno del forno di pirolisi, è possibile variare:

- il volume del reattore V_{reattore} ;
- la portata d'inerte Q_{vapore} .

In un primo tempo, mantenendo una portata di vapor d'acqua costante, pari a circa 8,5 L/min, si è deciso di variare il parametro V_{reattore} : per variare tale parametro, vengono posizionati o meno (a seconda che si voglia diminuire o aumentare, rispettivamente, il V_{reattore}) dei dischi di acciaio (di spessori noti), al di sotto del crogiuolo, che contiene la plastica, all'interno del fornello di pirolisi. In questo modo, si varia il volume libero del forno, nella parte sovrastante la plastica.

Le condizioni operative delle prove e tutte le pesate effettuate, per i bilanci di massa finali, sono riportate dettagliatamente in APPENDICE E (vedi Tabella E - 10, Tabella E - 11 e Tabella E - 12). La Tabella 6-4, mostra, in sintesi, i risultati di alcuni test effettuati.

Si tenga in considerazione che, per tutte le prove, le temperature di condensazione alle celle sono impostate, rispettivamente, a 200, 170 e 100°C.

Anche la rampa di riscaldamento $T(t)$ resta invariata in tutti i test (500°C/h fino a 135°C; isoterma per 30 minuti; 200°C/h fino a 480°C).

$V_{\text{reattore}} [\text{cm}^3]$	$\theta [\text{s}]^{14}$	Oli cella 1 [%]	Oli cella 2+3 ¹⁵ [%]	Oli tot ¹⁶ [%]
107	0,8	35,60	52,88	88,48
125	0,87	39,79	46,60	86,39
197	1,38	42,41	41,36	83,77

Tabella 6-4: Risultati ottenuti a parità di Q_{vapore} (ca. 8,5 L/min), variando V_{reattore} .

La Figura 6-8 grafica i dati riportati in Tabella 6-4: si riporta l'andamento degli oli condensati, in funzione della variazione del tempo di attraversamento dei composti nel reattore.

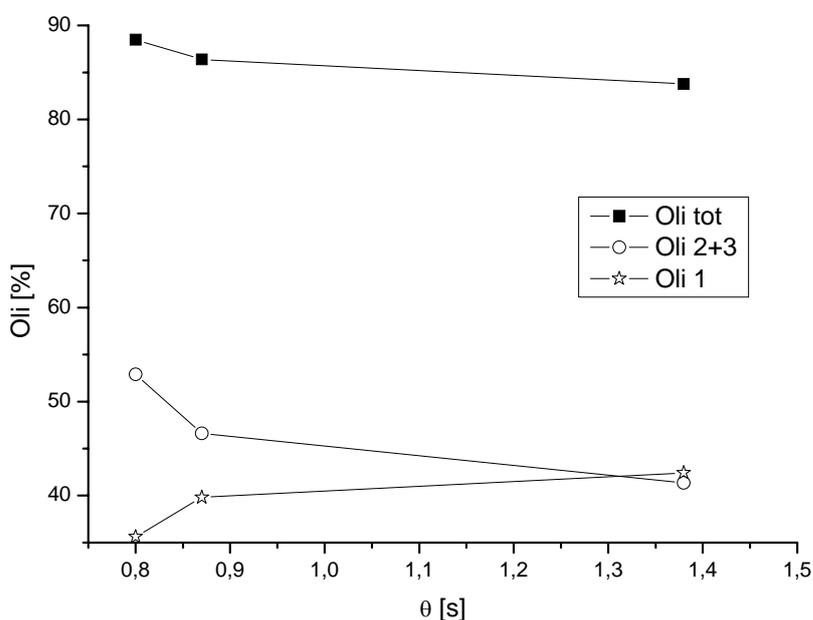


Figura 6-8: Andamento degli oli condensati, in funzione della variazione di θ .

Dalla Figura 6-8, si può concludere che, a parità di portata d'inerte (circa 8,5 L/min di vapor d'acqua), all'aumentare del V_{reattore} , ossia all'aumentare di θ , gli oli condensati in cella 1 aumentano, mentre quelli condensati nelle celle 2 e 3 diminuiscono. In altre parole, aumenta la frazione di condensato che precipita a temperature maggiori (200°C) e diminuisce quella che condensa a T minori (170-100°C). Riferendosi alla figura 2.4, all'aumentare di V_{reattore} , aumenta la quantità di oli condensati più pesanti (con n° di atomi di C>12) e diminuisce

¹⁴ Per definizione, i tempi di attraversamento θ , a cui qui si fa riferimento, sono tempi idraulici, valutati semplicemente come rapporto tra il volume del reattore e la portata di vapor d'acqua.

¹⁵ Gli oli condensati nelle celle 2 e 3 vengono valutati assieme, sommandone i valori corrispondenti.

¹⁶ Questo valore si ottiene sommando gli oli raccolti in cella 1, 2 e 3 e quelli condensati (in piccola %) sul raccordo che unisce il reattore al sistema di condensazione: questo dato non è riportato in Tabella, ma è consultabile in APPENDICE E, alla voce "gommino".

quella di oli più leggeri ($C < 12$): il PM complessivo degli oli condensati, perciò, aumenta, poiché, per definizione, $PM_{tot} = x_1 PM_1 + x_{2+3} PM_{2+3}$.

È per contro interessante notare che la quantità di oli totali condensati non sembra essere influenzata dalla variazione di $V_{reattore}$, mantenendosi sempre su valori molto alti, con media pari a 86% circa. Se ne conclude quindi che la variazione di tempo di permanenza ottenuta variando il volume del reattore modifica la composizione degli oli prodotti ma non l'efficienza nella loro produzione.

In un secondo momento, sempre con l'obiettivo di indagare come variano gli oli condensabili al variare di θ , si è mantenuto costante il volume del reattore (pari a circa 183 cm³) e si è variata la portata d'inerte.

Le condizioni operative delle prove e tutte le pesate effettuate, per i bilanci di massa finali, sono riportate dettagliatamente in APPENDICE E (vedi Tabella E - 13, Tabella E - 14 e Tabella E - 15).

La Tabella 6-5, mostra, in breve, i risultati di alcuni test effettuati.

Q_{vapore} [L/min]	θ [s]	Oli cella 1 [%]	Oli cella 2+3 [%]	Oli tot [%]
0,30	36,30	73,30	0,52	74,35
1,03	10,70	64,92	16,75	85,34
4,80	2,30	40,31	45,03	86,91

Tabella 6-5: Risultati ottenuti a parità di $V_{reattore}$ (ca. 183 cc), variando Q_{vapore} .

La Figura 6-9 grafica i dati riportati in Tabella 6-5: si riporta l'andamento degli oli condensati, ancora in funzione della variazione del tempo di attraversamento dei composti nel reattore.

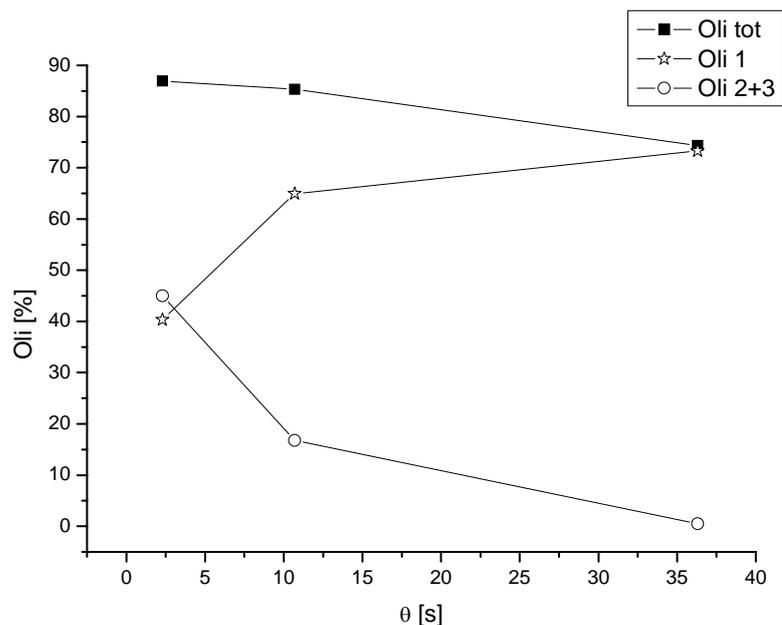


Figura 6-9: Andamento degli oli condensati, in funzione della variazione di θ .

Dalla Figura 6-9, si può osservare come, a parità di volume del reattore (circa 183 cm^3), al diminuire della portata di carrier inerte (Q_{vapore}), ossia all'aumentare di θ , gli oli condensati in cella 1 aumentino, mentre quelli condensati nelle celle 2+3 diminuiscano: questo è in accordo con quanto già precedentemente osservato, in riferimento alle prove riportate in Tabella 6-4.

Sia che si vari $V_{reattore}$, mantenendo costante Q_{vapore} , sia che si faccia l'opposto, quindi, l'effetto di θ sugli oli condensati è lo stesso.

Anche in questo caso, aumentano gli oli più pesanti (con n° di atomi di C > 12) e diminuiscono quelli più leggeri (C < 12): ancora, il PM complessivo degli oli condensati aumenta, dato che $PM_{tot} = x_1 PM_1 + x_{2+3} PM_{2+3}$.

La quantità di oli totali condensati, pur calando leggermente, all'aumentare di θ , non sembra essere troppo influenzata dalla variazione di Q_{vapore} , e si mantiene, anche in questo caso, su valori piuttosto alti, con media pari a 82% circa.

Alla luce di queste ultime prove, al variare il tempo di contatto dei vapori di oli nel reattore, si può concludere che all'interno del forno, prevalgono le reazioni di ricombinazione delle catene molecolari, piuttosto che le reazioni di pirolisi, visto che per tempi di permanenza più elevati gli oli in cella 1 (quelli a più alto peso molecolare) aumentano, mentre quelli nelle celle 2+3 diminuiscono.

Infatti, se prevalessero gli oli raccolti negli stadi di condensazione più a valle significherebbe che nell'atmosfera del reattore di pirolisi si sarebbero avute reazioni di ulteriore pirolisi, che creano catene molecolari più corte, ossia composti più leggeri, che condenserebbero nelle successive celle 2 e 3.

Come già discusso nel CAPITOLO 5, rimane sempre il dubbio riguardo all'efficienza dei meccanismi di trasporto all'interno del reattore di pirolisi. Questo significa capire in che misura la fluidodinamica, modificata dalle portate d'inerte, ma anche dalla distribuzione dei volumi, possa favorire o sfavorire una più rapida rimozione dei vapori dalla superficie della plastica in decomposizione.

6.2.4 ANALISI DEGLI OLI CONDENSATI, DALLA PIROLISI DI PE

Gli oli ottenuti dalla degradazione termica di LLDPE, sono stati analizzati tramite gas cromatografia accoppiata a spettrometri di massa (GC-MS Carlo Erba HRGC 5300+Trio 1000 – Vedi APPENDICE G – Paragrafo 2), utilizzando diclorometano come solvente di eluizione.

Questo strumento ha richiesto una iniziale taratura, mediante composti liquidi standard, innanzitutto per prendere dimestichezza con lo strumento, e poi per poter riconoscere, tramite il loro tempo di eluizione in colonna, i principali costituenti del prodotto oleoso, ottenuto dalla degradazione termica del PE.

Sono stati iniettati in colonna gli standard dell'esene, eptano, decano, esadecano ed eicosano¹⁷: a titolo d'esempio, si riportano in Figura 6-10, i cromatogrammi del decano e dell'esadecano.

Con le condizioni operative impostate al GC-MS, per l'analisi degli oli derivanti dalla pirolisi di LLDPE (Flusso d'elio = 60 mL/min; Split 30/30 (Split less); T iniettore = 280°C; T detector (FID) = 300°C; Rampa di T = 60°C per 1 minuto; 10°C/min fino a 95°C e resto per 1 minuto; 2,5°C/min fino a 200°C e resto per 1 minuto; 1,5°C/min fino a 310°C), il decano (C10) e l'esadecano (C16) risultano avere un tempo di ritenzione in colonna pari, rispettivamente a circa 9 e 33 minuti¹⁸.

¹⁷ Tra quelli elencati, l'eicosano è l'unico composto solido a temperatura ambiente: per iniettarlo al GC-MS, si è utilizzato diclorometano, come solvente.

¹⁸ In ogni spettro, il primo picco significativo rappresenta il solvente utilizzato per la diluizione.

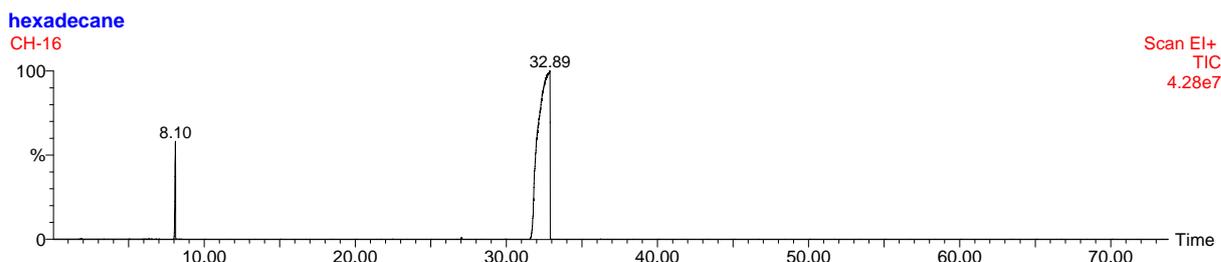
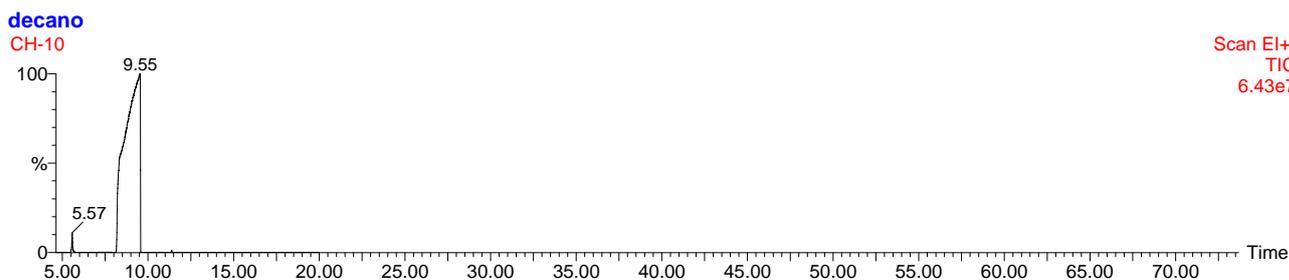
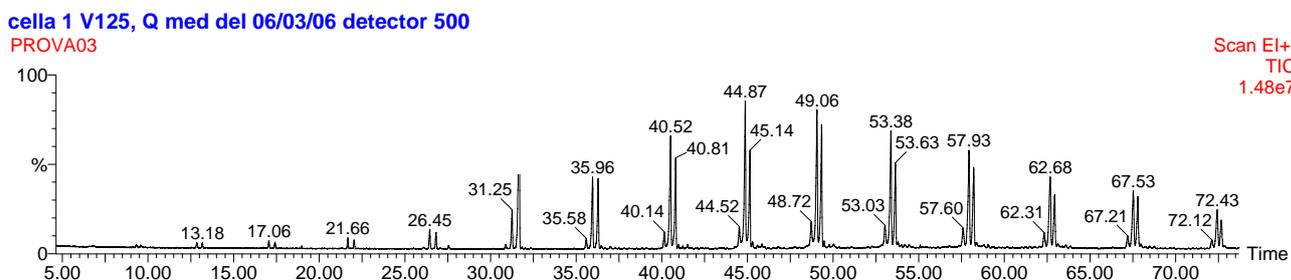


Figura 6-10: Cromatogramma ottenuto al GC-MS, iniettando decano (sopra) ed esadecano (sotto), diluiti in diclorometano.

Analogamente, per l'eicosano (C₂₀), si è ricavato un tempo di ritenzione in colonna di circa 49 minuti.

Mettendo a confronto, per ogni prova, lo spettro ricavato analizzando un campione di olio, prelevato dalla cella 1, e quello relativo ad un olio proveniente dalle celle 2+3, si nota chiaramente come in cella 1 condensino oli più pesanti, mentre nelle celle 2+3 oli più leggeri. La Figura 6-11 si riferisce al gruppo di prove condotto a parità di portata di vapore (circa 8,5 L/min), variando il volume del reattore (vedi Tabella 6-4): in particolare, si mettono a confronto i cromatogrammi degli oli di cella 1 con gli oli delle celle 2+3, relativamente alla prova condotta con $V_{reattore} = 125 \text{ cm}^3$.



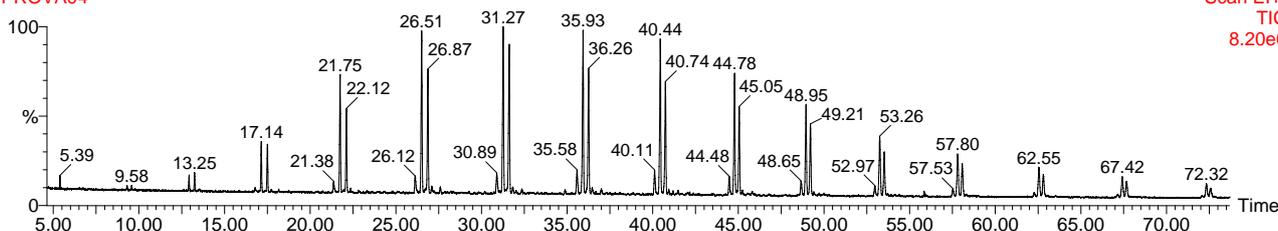


Figura 6-11: Cromatogramma ottenuto iniettando un campione di olio, prelevato dalla cella 1 (sopra) e dalle celle 2+3 (sotto) ($Q_{\text{vapore}} = 8,5 \text{ L/min}$; $V_{\text{reattore}} = 125 \text{ cm}^3$).

Nel cromatogramma di Figura 6-11 –sopra-, il composto che compare con una maggior quantità % è il C19 (tempo di ritenzione in colonna = 45 minuti ca.)¹⁹; in Figura 6-11 -sotto-, invece, è l'idrocarburo C16: si nota come il picco massimo della ipotetica curva gaussiana, che si può costruire sui cromatogrammi ottenuti, si sposti verso sinistra, confermando che il PM medio degli oli condensati nelle celle 2+3 è minore di quello degli oli raccolti in cella 1. Non solo il PM, ma anche l'aspetto visivo del prodotto condensato differisce chiaramente da una cella all'altra: in cella 1, infatti, gli oli hanno un colore marrone scuro; mentre quelli nelle celle 2 e 3, giallo chiaro/bianco.

Un altro aspetto che li differenzia è che gli oli/cere della cella 1 faticano di più a sciogliersi nel solvente diclorometano (è necessario scaldare la soluzione, associandovi una vigorosa agitazione); mentre gli oli/cere delle altre celle non presentano questo inconveniente.

Per trovare una conferma della differente natura dei prodotti condensati nelle celle 1, 2 e 3, si sono effettuate alcune analisi, tramite DSC (Q10P Pressure DSC della TA-INSTRUMENTS – Vedi APPENDICE G – Paragrafo 3).

In Figura 6-12, ad esempio, sono raffigurati i termogrammi dei 2 campioni di oli, il primo prelevato dalla cella 1, il secondo dalle celle 2+3, sempre ottenuti nel corso della prova condotta con $Q_{\text{vapore}} = 8,5 \text{ L/min}$ e $V_{\text{reattore}} = 125 \text{ cm}^3$.

¹⁹ In base ai tempi di ritenzione in colonna dei composti, è possibile formulare delle ipotesi di identificazione: in virtù del fatto che un elemento viene eluito in colonna tanto più velocemente, quanto più è leggero, è presumibilmente lecito supporre che questo picco sia un idrocarburo C19, comparando sui cromatogrammi immediatamente prima del picco tarato C20.

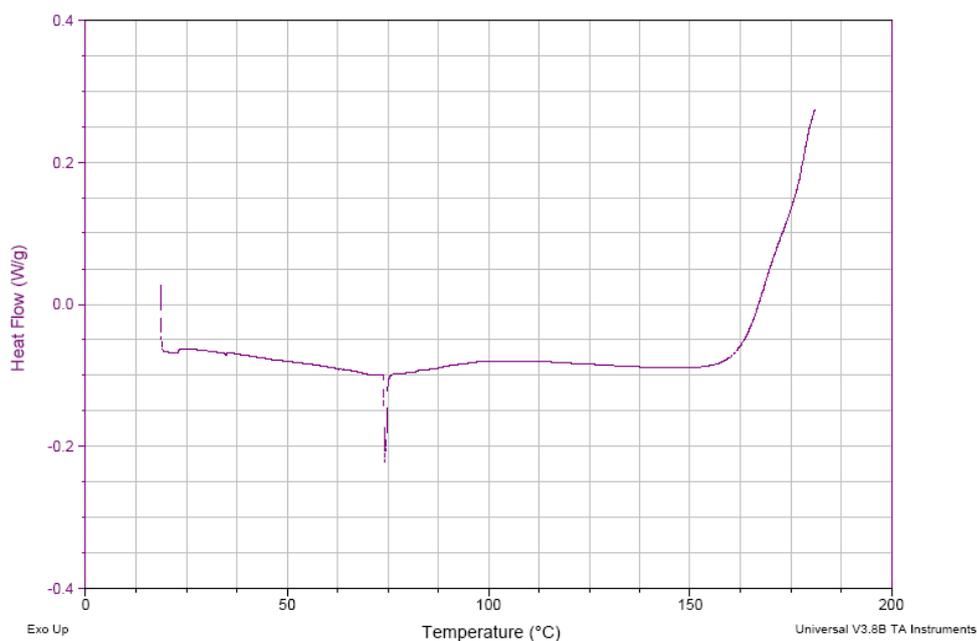
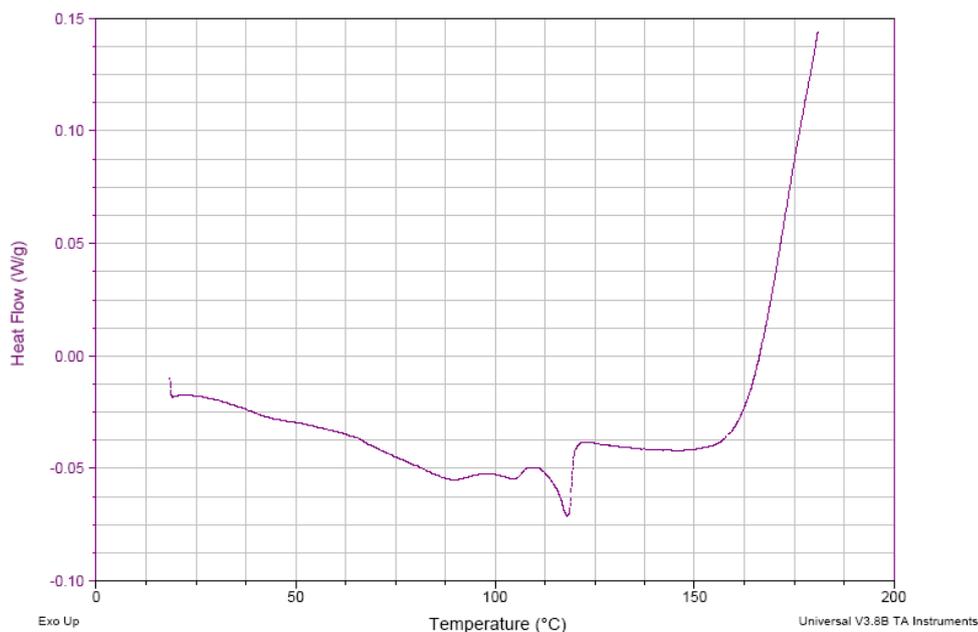


Figura 6-12: Termogrammi ottenuti dalle DSC, effettuate sui campioni di oli prelevati dalla cella 1 (sopra) e dalla cella 2+3 (sotto) ($Q_{\text{vapore}} = 8,5 \text{ L/min}$; $V_{\text{reattore}} = 125 \text{ cm}^3$).

Nella Figura 6-12 –sopra-, si nota come la linea dell'heat flow (flusso di calore dal campione allo strumento; se negativo indica fenomeni endotermici come le fusioni) sia negativa e degradi verso il basso, all'aumentare della temperatura, attraverso una serie di piccoli gradini, fino a creare un picco più marcato (a circa 125°C): la serie di gradini rappresenta i vari punti di fusione di tutti i composti presenti nel campione oleoso; il picco indica il melting point del composto presente in maggior quantità nello stesso campione. Si noti che molto prossimo la

temperatura di fusione del polietilene, facendo sospettare che vi siano ancora quantitativi piuttosto significativi di catene polimeriche pressoché intatte. Le stesse considerazioni si possono ripetere per il termogramma di Figura 6-12 -sotto-, con il picco massimo verso il basso a circa 70°C. In questo caso è evidente che il composto dominante è nettamente più leggero nelle celle più a valle lungo il treno di condensazione.

Si notano chiaramente le differenze tra i 2 report, a conferma del fatto, ancora una volta, che gli oli in cella 1 hanno caratteristiche chimiche ben diverse dagli oli condensati nelle celle 2+3: abbiamo, quindi, raggiunto lo scopo di queste prove, ossia quello di condensare, in modo frazionato, oli/cere con proprietà chimico-fisiche e quindi merceologiche differenti.

Difficile, invece, è trovare una corrispondenza tra i picchi massimi di fusione (125 e 70°C), visibili in questi termogrammi, ed il composto presente in maggior quantità fornito dal GC-MS (C19 e C16): cioè, il punto di fusione del C19 (sia esso alcano o alchene), che secondo la Figura 6-11 –sopra- è l'idrocarburo principale negli oli di cella 1, non è di circa 125°C; e neppure il C16 ha melting point vicino ai 70°C²⁰.

Per spiegare questa anomalia, si è osservato che ogni picco, che compare sul cromatogramma del GC-MS, risulta composto, in realtà, da una tripletta di picchi, come si nota dall'ingrandimento, riportato in Figura 6-13.

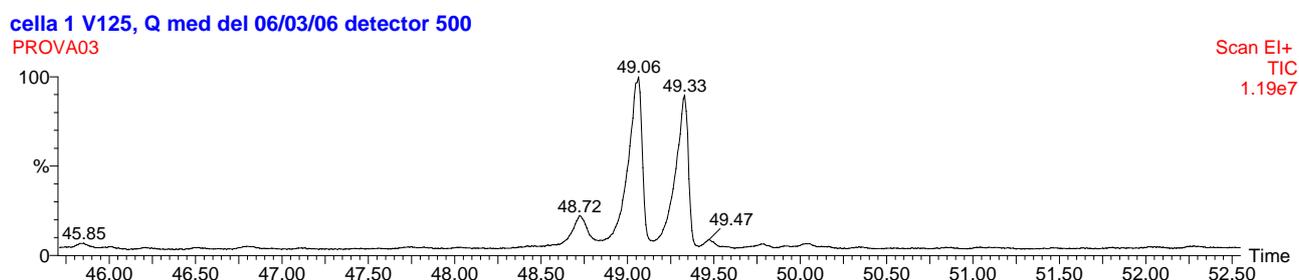


Figura 6-13: Esempio di tripletta, ricavata ingrandendo una zona del cromatogramma.

La presenza delle triplette è stata evidenziata anche da altri autori in letteratura [2] e corrisponde alla naturale combinazione, a pari numero di atomi di carbonio, di alcadiene-alchene-alcano lineari, con l'alchene presente in maggiori quantità, seguito poi dall'alcano e dall'alcadiene corrispondente.

²⁰ L'alcano C16 (Hexadecano C₁₆H₃₄) ha melting point pari a circa 18°C; l'alcano C19 (Nonadecano C₁₉H₄₀), 30-34°C; analogamente, l'alchene C16 (Hexadecene C₁₆H₃₂) ha punto di fusione pari a circa 3-5°C.

Prima di questa osservazione, si era convinti che gli oli condensati fossero costituiti solamente da alcani ed alcheni, con i composti saturi in genere prevalenti su quelli insaturi, come discusso al Paragrafo 5.3.

Ipotizziamo, perciò, che sia da attribuire alla presenza della miscela alcadieni-alcheni-alcani, la responsabilità della modifica dei punti di fusione, rispetto al melting point dei composti presi singolarmente.

Un'ulteriore possibilità è quella che le due analisi non siano effettivamente comparabile poiché nel GC-MS si analizza solo ciò che si è riusciti a solubilizzare e quindi non le frazioni più pesanti che invece sono interamente presenti nel campione trattato alla DSC.

6.3 DEGRADAZIONE TERMICA DI PS IN MONOMERO STIRENE

Accanto alla degradazione termica del PE, esiste una letteratura più recente sulla pirolisi di altri polimeri plastici ([3], [4], [5], [6], [7]).

Molti sono gli studi condotti, ad oggi, sul recupero di monomero stirene, dalla degradazione del PS: le sperimentazioni hanno dimostrato che, in genere, dal cracking di PE e PP si ottiene, come prodotto prevalente, una fase gas, mentre il PS dà una maggiore resa nella fase liquida-oleosa, costituita soprattutto da stirene [5].

Con l'obiettivo di massimizzare la conversione di polistirene in olio, sono state condotte, presso il nostro laboratorio di ricerca, una serie di esperimenti, operando cambiamenti alle variabili operative in gioco (temperature, flusso d'elio, plastica alimentata).

Con l'impianto mostrato in Figura 6-14, si sono eseguiti 4 differenti gruppi di prove, di seguito elencati:

- I gruppo: variazione della temperatura finale T_{finale} al forno di pirolisi e del tempo di mantenimento della stessa;
- II gruppo: variazione della massa di plastica caricata;
- III gruppo: variazione della portata di inerte;
- IV gruppo: variazione della temperatura di condensazione $T_{\text{condensazione}}$.

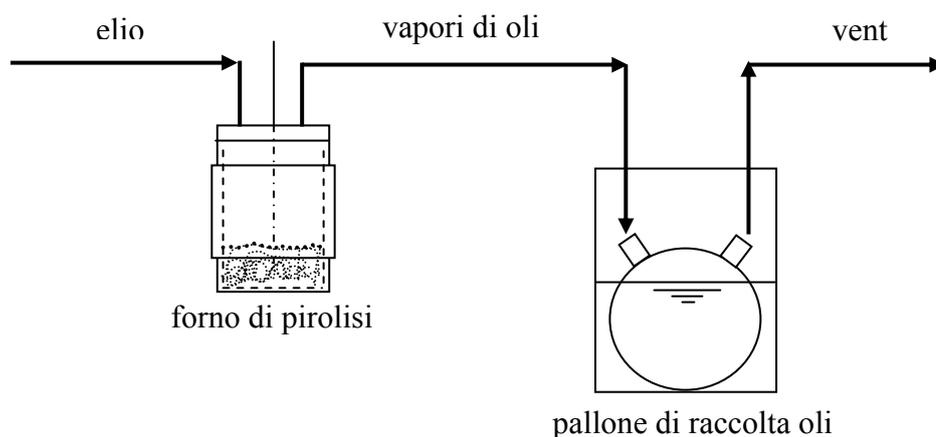


Figura 6-14: Impianto di pirolisi di polistirene.

L'apparecchiatura illustrata in Figura 6-14 è del tutto simile a quella già adottata per altre sperimentazioni di degradazione termica, condotte su LLDPE. In questo caso, il sistema di condensazione è costituito da un unico stadio (pallone in vetro pirex, immerso in un bagno a differenti $T_{\text{condensazione}}$).

Tutti gli esperimenti sono realizzati a pressione ambiente (1 atm) e le rampe di temperatura al forno di pirolisi $T(t)$ iniziano sempre da temperatura ambiente (20°C circa).

Il PS utilizzato ha le seguenti caratteristiche tecniche:

- | | |
|---------------------------------|--|
| - denominazione chimica | polistirene (GPPS) |
| - nome commerciale | edistir® tipi normali. |
| - fornito da | Polimeri Europa Spa - Divisione Elastomeri e Stirenici |
| - aspetto - stato fisico a 23°C | solido (granuli di diametro e lunghezza 3 mm) |
| - colore | trasparente azzurrato o colorato |
| - odore | nessuno |
| - densità reale | 1050 Kg/m ³ |
| - densità apparente | ~ 650 Kg/m ³ |
| - temperatura di rammollimento | 89 – 106°C (Vicat ISO 306/A) |
| - temperatura di decomposizione | > 300°C |
| - autoinfiammabilità | > 450°C |
| - solubilità in acqua | insolubile |
| - solubilità in altri solventi | solubile in solventi alogenati, aromatici, chetoni |
| - potere calorico inferiore | ca. 10000 Kcal/kg |

6.3.1 VARIAZIONE DELLA TEMPERATURA FINALE DI REAZIONE E DEL SUO TEMPO DI MANTENIMENTO

Nel primo gruppo di prove, è stata variata la temperatura finale del processo e, di volta in volta, la durata dell'isoterma alla temperatura finale.

Si è adottata sempre la stessa $T(t)$, eseguendo un riscaldamento a velocità costante, pari a 150°C/h , partendo da temperatura ambiente. Inizialmente, come fatto per LLDPE, si era pensato di impostare dei profili di riscaldamento che prevedessero di mantenere il sistema, per un determinato intervallo di tempo, nell'intorno della temperatura di fusione del polimero: in questo modo, si pensava di lasciare il tempo necessario alla plastica per fondere completamente e quindi di reagire in modo uniforme. Tuttavia, analisi svolte alla DSC, non hanno fornito riscontri per quanto riguarda il punto di fusione del polistirene; anzi, hanno rivelato che il PS allo studio è un polimero amorfo e come tale è privo di temperatura di fusione. Sottoposto a riscaldamento, quindi, rammollisce e alla fine depolimerizza senza fondere.

Si è utilizzata anche una portata d'elio costante, pari a 400 mL/min circa.

Il pallone di condensazione è immerso in un bagno di acqua corrente, mantenuto a circa 15°C .

La Tabella 6-6 schematizza le prove condotte in questo primo gruppo e ne elenca le condizioni operative essenziali:

Nome prova	$T_{\text{finale}} [^{\circ}\text{C}]$	t isoterma finale [min]
1A	350	0
1B	350	30
1C	350	90
2A	380	0
2B	380	30
2C	380	90
3A	410	0
3B	410	30
3C	410	90
4A	450	0
4B	450	30
4C	450	90
5A	480	0
5B	480	30
5C	480	90

Tabella 6-6: Condizioni operative del primo gruppo di prove.

Il dettaglio di tutte le pesate iniziali e finali, ed i relativi bilanci di massa, è riportato in APPENDICE F. A questa stessa Appendice si faccia riferimento per ritrovare tutti dati con i quali sono stati costruiti tutti i grafici presenti in questa sezione della Tesi.

I primi test, effettuati alla T_{finale} di 350°C , hanno evidenziato che, con l'aumentare della durata dell'isoterma, la percentuale di oli e di gas prodotti aumenta pressoché linearmente, mentre il residuo solido di reazione tende a zero molto velocemente.

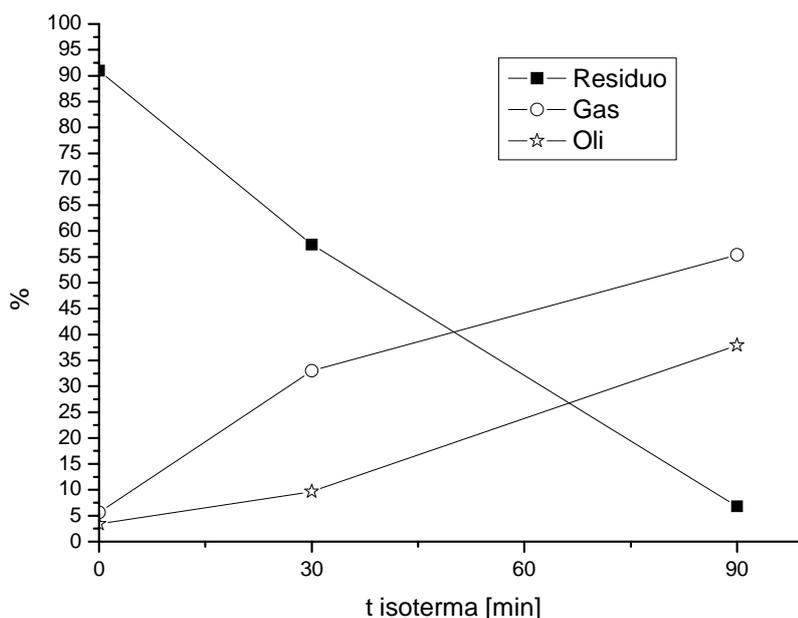


Figura 6-15: % di oli, gas e residuo, ottenuti nel corso delle prove fino a 350°C .

Come evidenziato nella Figura 6-15, la durata dell'isoterma influisce in modo considerevole sulla resa nei 3 principali prodotti di reazione: la temperatura di 350°C , cioè, è ancora piuttosto bassa e quindi diventa determinante, ai fini della conversione, la durata della prova.

I test effettuati alla T_{finale} di 380°C , presentano una crescita iniziale nella percentuale di oli e gas, seguita, successivamente, da un livellamento nei loro valori.

Il residuo di reazione arriva infine ad annullarsi.

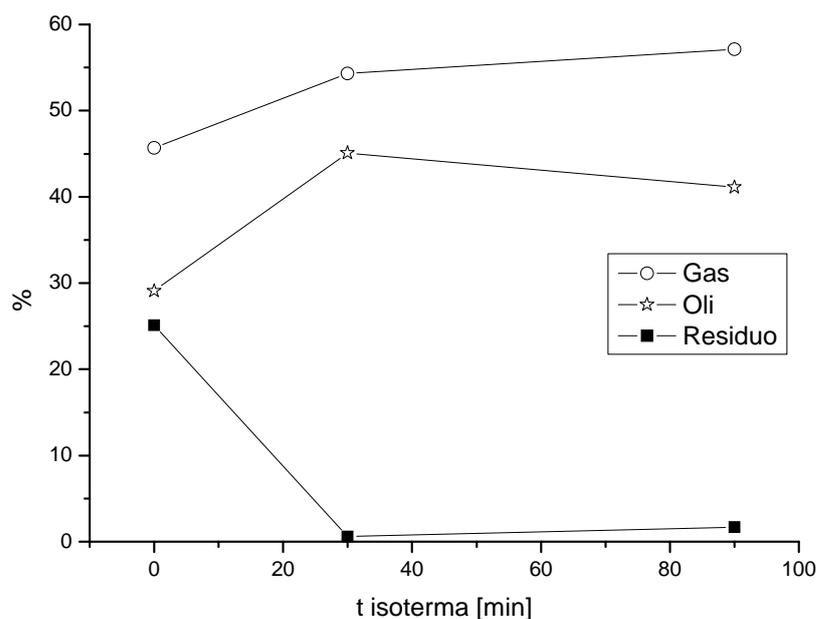


Figura 6-16: % di oli, gas e residuo, ottenuti nel corso delle prove fino a 380°C.

Confrontando i test condotti a 350°C (cfr. Figura 6-15) con questi ultimi (cfr. Figura 6-16), si osserva che, avendo aumentato la T_{finale} al forno di pirolisi, la durata dell'isoterma influisce sempre meno sui prodotti finali di reazione: infatti, le % dei 3 prodotti tendono ad assumere un valore asintotico (in media, 43% per gli oli e 56% per i gas) già dopo 30 min (e forse molto prima).

Come preannunciato dai test condotti alla T_{finale} di 350 e di 380°C, i test condotti a 410°C hanno confermato il totale livellamento delle % in uscita di oli e gas, stabilizzatesi rispettivamente attorno al 38 e al 62% (vedi Figura 6-17).

In linea con il suo precedente andamento, il residuo si annulla completamente.

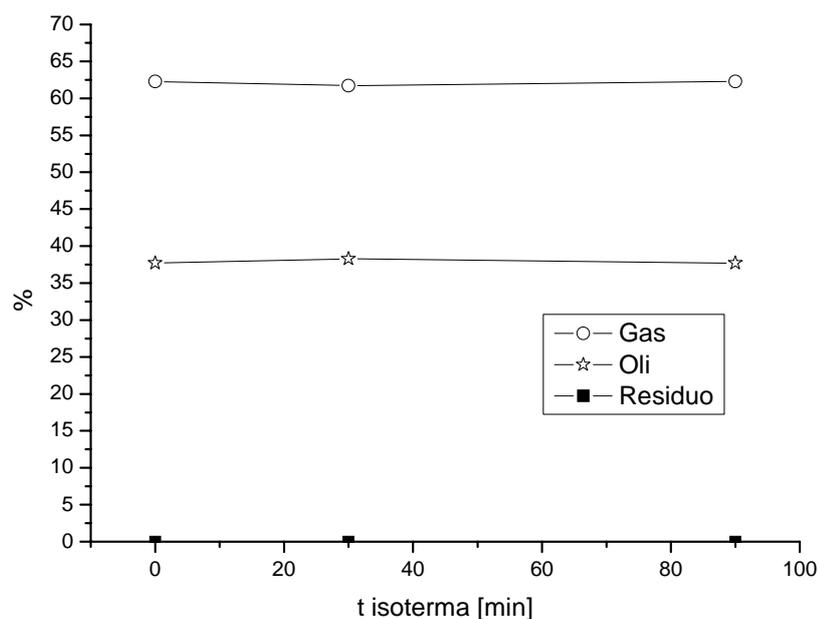


Figura 6-17: % di oli, gas e residuo, ottenuti nel corso delle prove fino a 410°C.

In questo caso la durata dell'isoterma non influisce affatto sulle rese % nei prodotti di pirolisi poiché la reazione decomposizione è così rapida che si completa già durante la fase di riscaldamento fino alla temperatura finale.

L'esperimento 4A ($T_{\text{finale}} = 450^{\circ}\text{C}$, 0 min di isoterma) manifesta un notevole aumento nella % di oli ottenuti (circa 55%), rispetto a tutti i precedenti test: la % di oli prodotti, infatti, arriva a superare quella dei gas (vedi Figura 6-18).

I test 4B e 4C, invece, si riportano ai soliti valori già precedentemente ottenuti (circa 40% per gli oli e 60% per i gas).

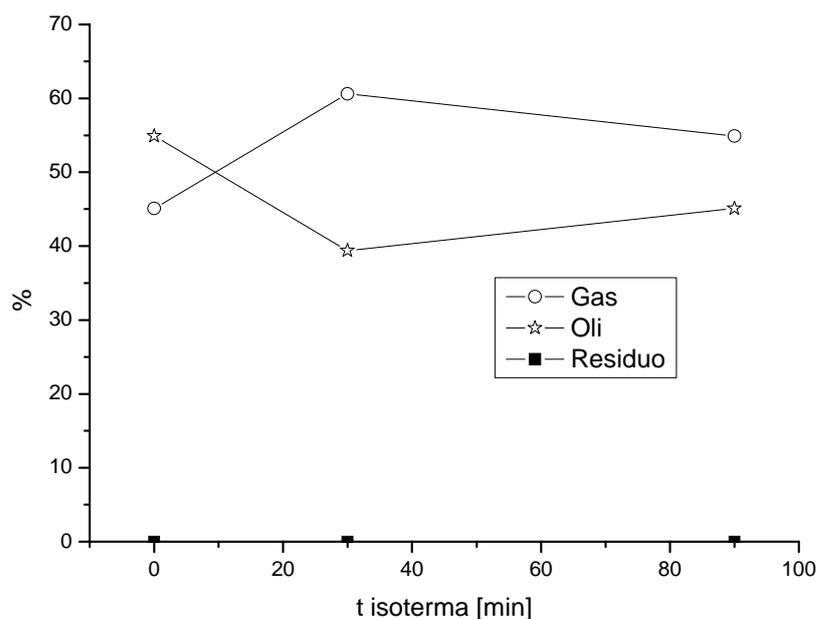


Figura 6-18: % di oli, gas e residuo, ottenuti nel corso delle prove fino a 450°C.

Il residuo è ormai sempre pari a 0 e, quindi, l'andamento dei gas è semplicemente complementare a quello degli oli.

Con i test compiuti sin qui, si è potuto osservare che con una T_{finale} pari a 350°C, l'aumento della durata dell'isoterma provoca un netto incremento nella resa degli oli e dei gas; con l'aumentare della T_{finale} da 380 a 410°C, si osserva che la durata dell'isoterma diventa via via sempre meno influente: questo si manifesta nel livellamento delle % degli oli e dei gas. E', cioè, la T_{finale} a giocare un ruolo fondamentale sulle rese finali. Alla T_{finale} di 450°C, addirittura, mantenere più a lungo il sistema alla temperatura finale di prova provoca un abbattimento degli oli, a favore della produzione di gas.

Gli ultimi test, condotti alla $T_{\text{finale}} = 480^\circ\text{C}$ confermano questa tendenza: si sono ottenuti valori, nella % di oli, inferiori rispetto alla prova precedente; inoltre, gli oli diminuiscono all'aumentare della durata dell'isoterma, cioè, l'isoterma sfavorisce la produzione della fase oleosa (vedi Figura 6-19).

Si ritiene, quindi, di aver individuato nella prova a 450°C, la T_{finale} di reazione ottimale per la massimizzazione della resa in oli, come mostra la Figura 6-20.

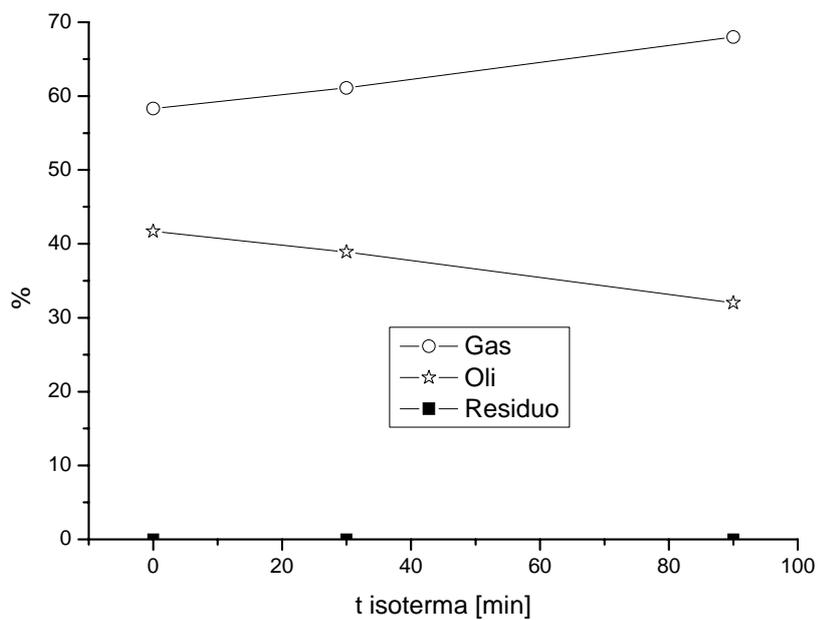


Figura 6-19: % di oli, gas e residuo, ottenuti nel corso delle prove fino a 480°C.

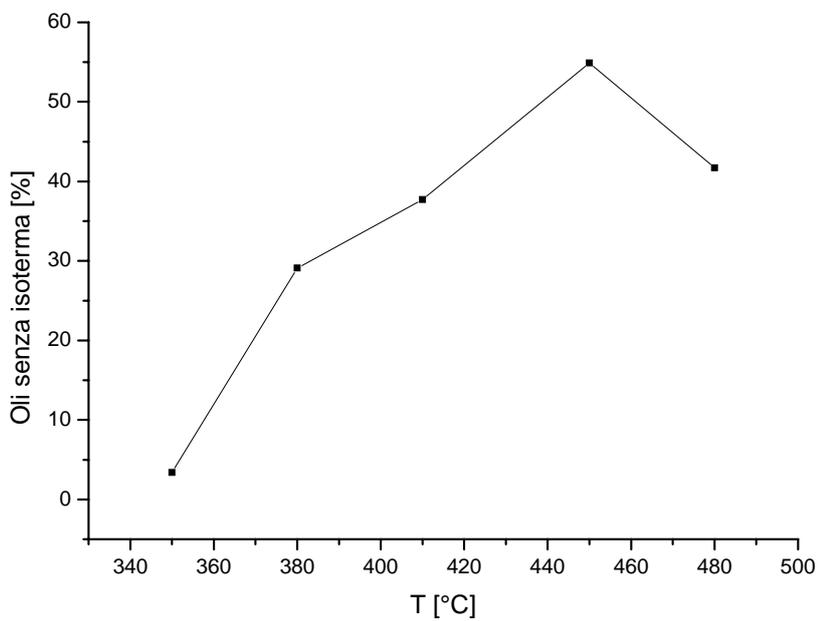


Figura 6-20: Andamento della % degli oli al variare della T_{finale} di prova, senza alcuna permanenza alla temperatura finale (isoterma pari a 0 min).

La Figura 6-21 riassume tutte le prove effettuate, per quanto riguarda i risultati ottenuti sui soli oli.

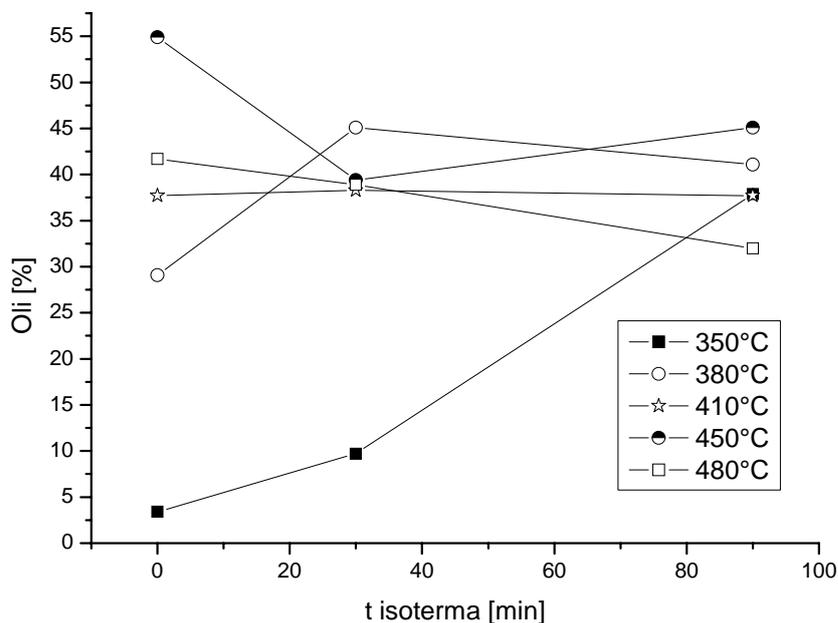


Figura 6-21: grafico riassuntivo delle % di oli ottenute, nelle prove 1A, 1B, 1C - 2A, 2B, 2C - 3A, 3B, 3C - 4A, 4B, 4C - 5A, 5B, 5C.

Come detto sopra, si è osservato che, una volta raggiunta una T_{finale} sufficientemente elevata per innescare rapidamente la reazione (410°C), il tempo di mantenimento dell'isoterma è, prima, del tutto ininfluenza e poi va addirittura a sfavorire le rese finali negli oli ($450\text{-}480^{\circ}\text{C}$).

Il fenomeno in base al quale si osserva una diminuzione nelle rese, all'aumentare del tempo di prova, è stato spiegato ipotizzando che la fase oleosa, condensata nel pallone, sia soggetta, nel tempo, a parziale ri-vaporizzazione: ovvero che, il flusso di elio caldo, lambendo la superficie del condensato, provochi una perdita di prodotto oleoso (evaporazione in corrente di inerte).

A questo processo, si andrebbe poi a sommare l'intrinseca volatilità dell'olio condensato, in gran parte costituito da stirene monomero.

In altre parole risulta evidente che la decomposizione del polistirene è piuttosto facile già a basse temperature (anche 350°C). Si è visto che alla temperatura più bassa indagata è necessario un certo tempo per arrivare a decomposizione completa. Incrementando ulteriormente la temperatura, a cui si porta il forno, emergono aspetti poco chiari, presumibilmente dovuti a disturbi nella sezione di condensazione. Mandare un gas inerte sempre più caldo può limitare l'efficienza dei condensatori. La limitazione può avere due

forme: incapacità di abbassare a sufficienza la temperatura della corrente, proveniente dal reattore, per condensare tutto; perdita di materiale condensato, esponendolo a gas ancora caldi per lungo tempo.

La seconda ipotesi è stata confermata da un esperimento, che ha permesso di valutare il mass transfer cui sono soggetti i prodotti liquidi di reazione, condensati nel sistema di raccolta.

Le condizioni operative di questo test sperimentale sono: $T(t) = 500^{\circ}\text{C}/\text{h}$ fino a 380°C ; portata di elio = 150 mL/min; massa di PS caricata = 3,5 g; temperatura di condensazione = 0°C .

In Tabella 6-7 sono riportati tutti i dati, raccolti nel corso della prova: la prima colonna rappresenta il tempo da inizio prova; la seconda e la terza colonna sono i pesi dei 2 palloni, utilizzati, alternativamente, per raccogliere gli oli; la quarta colonna rappresenta la temperatura al forno di pirolisi; la quinta colonna è il tempo, valutato a partire dal raggiungimento dei 380°C ; la sesta e la settima colonna riportano, rispettivamente, gli oli raccolti, in grammi e in %, rispetto al PS caricato nel reattore.

tempo [min]	Pallone1	Pallone2	T [°C]	t isoterma [min]	Oli [gr]	Oli [%]
0	106,90	94,89	22		0,00	0,00%
44	106,90	95,30	380	0	0,41	11,71%
64	108,96	95,30	380	20	2,47	70,57%
84	108,96	95,33	380	40	2,50	71,43%
104	108,84	95,33	380	60	2,38	68,00%
124	108,84	95,29	380	80	2,34	66,86%
144	108,81	95,29	380	100	2,31	66,00%
164	108,81	95,26	380	120	2,28	65,14%
184	108,78	95,26	380	140	2,25	64,29%

Tabella 6-7: Dati raccolti nel test del mass transfer.

La Figura 6-22 riporta l'andamento degli oli prodotti, espressi in grammi, nel tempo.

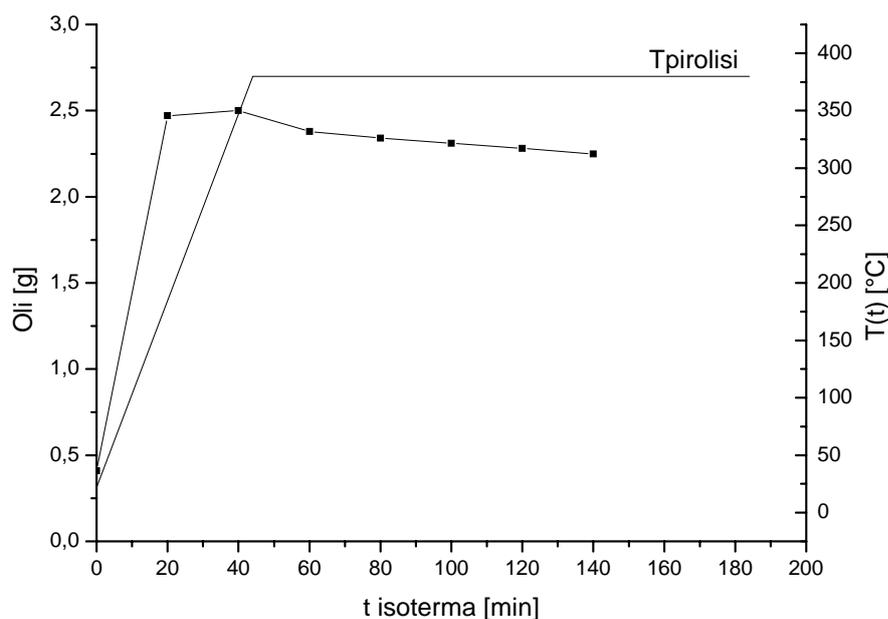


Figura 6-22: Andamento degli oli condensati.

A partire dal punto di massima formazione degli oli, calcolando la pendenza della retta, che meglio approssima i punti sperimentali, si può affermare che la quantità di composto oleoso, che volatilizza nel tempo, è pari a circa 1,5 mg/min.

In questo test, dove non si raggiunge una temperatura finale particolarmente elevata, si riscontra un evidente effetto di perdita di oli a valle dei condensatori, per prolungata esposizione a una corrente d'inerte caldo.

6.3.2 VARIAZIONE DELLA MASSA DI PLASTICA CARICATA

I test, effettuati in questo gruppo di prove, sono stati eseguiti caricando masse diverse di PS, nel forno di pirolisi: lo scopo è quello di osservare se una maggiore quantità di massa caricata possa influire sulle percentuali finali di resa.

Si è presa, come riferimento, una massa di plastica $M_0 = 1,75$ g. Quindi, si sono eseguite 3 prove, una con massa pari a M_0 , una con doppia massa ($2M_0$) e l'altra con tripla massa ($3M_0$), nelle medesime condizioni operative.

La $T(t)$ e il flusso d'elio adottati sono sempre gli stessi: 150°C/h fino a 450°C , con 0 minuti di isoterma, e 400 mL/min d'inerte.

In questo caso, però, il pallone è immerso in un bagno di acqua e ghiaccio, per mantenere la temperatura di condensazione, durante la prova, costante e pari a circa 0°C.

Le prove di questo gruppo sono nominate 6A, 6B e 6C: tutti i dati ad esse relativi, si possono consultare nelle rispettive tabelle, riportate in APPENDICE F.

Va detto, innanzitutto, che la prova 6A ($T_{\text{finale}} = 450^{\circ}\text{C}$, M_0) fornisce una % di oli maggiore, rispetto alle prove del I gruppo (75,5% contro 40-55%), poiché si è spinta maggiormente la condensazione, adottando una minor temperatura di condensazione, pari a 0°C, rispetto ai 15°C prima utilizzati. Tuttavia, le prove di questo gruppo sono tutte coerenti perché utilizzano la stessa temperatura di condensazione (circa 0 °C), ma nell'unico caso (6A) in cui si possa fare un confronto incrociato con altre prove, sia ha la discrepanza detta. Questa discrepanza anticipa l'importanza dell'effetto della temperatura di condensazione che verrà indagato successivamente.

La prova 6B ($T_{\text{finale}} = 450^{\circ}\text{C}$, $2M_0$) evidenzia una percentuale di oli uguale a quella della prova 6A, pari, cioè, a circa 75,5.

Nella prova 6C ($T_{\text{finale}} = 450^{\circ}\text{C}$, $3M_0$), invece, si ha un aumento nella percentuale di residuo (circa 3%), con una conversione in oli calata al 54%.

La Figura 6-23 rappresenta le conversioni in oli, gas e residuo, riscontrate nelle 3 prove effettuate.

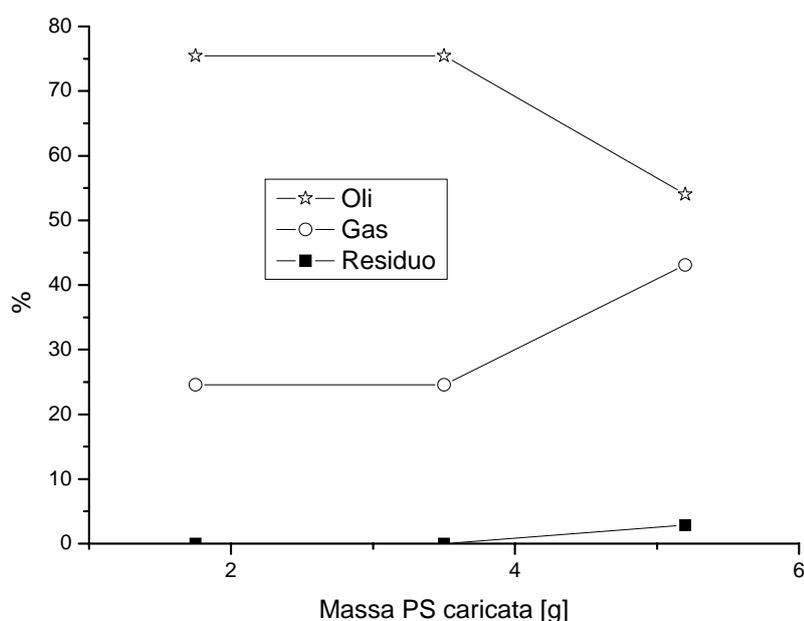


Figura 6-23: Andamento delle % degli oli, gas e residui dei test 6A, 6B e 6C.

La durata della prova (i test 6A, 6B e 6C sono tutti privi di isoterma finale) è quindi sufficiente a far decomporre un quantitativo di plastica pari a M_0 e a $2M_0$, ma non una massa più elevata, come quella di $3M_0$.

Come osservato, non essendoci differenze nelle rese in olio, tra le prove effettuate con M_0 , e con $2M_0$, si è preferito continuare ad utilizzare una massa doppia, pari a $2M_0$, per evitare di esaurire la plastica nel crogiolo, nel caso in cui si fosse verificata la necessità di far durare una prova per un tempo maggiore a quello medio.

6.3.3 VARIAZIONE DELLA PORTATA DI INERTE

Variare la portata di carrier incide notevolmente sulle rese dei prodotti finali di pirolisi del PS. Si ritiene che un aumento dei tempi di contatto θ nel reattore comporti un abbassamento della quantità di stirene ottenuto, in quanto hanno modo di instaurarsi delle reazioni secondarie che portano alla formazione prevalente di altri composti, diversi dal monomero. D'altro canto, la diminuzione del flusso di inerte, e quindi un aumento di θ , fa anche aumentare la quantità totale di oli (che includono lo stirene). Si ritiene quindi che esista una configurazione di flusso ottimale, tale da ottenere il miglior compromesso tra quantità di oli e quantità di stirene in essi.

Per indagare questo aspetto, in questa serie di prove, si è variata la portata di elio in un range compreso tra i 100 e i 600 mL/min: si sono eseguite 5 prove, denominate 7A, 7B, 7C, 7D e 7E.

In ogni prova, si è mantenuta costante la $T(t)$ (150°C/h fino a 450°C , con 0 minuti di isoterma finale) e la massa di plastica caricata, pari a $2M_0$ (3,50 g di PS). Si è sempre utilizzato un sistema di condensazione ad acqua e ghiaccio, per mantenere una temperatura di condensazione stabile, attorno a 0°C .

Per tutte gli altri dati e informazioni, si vedano le rispettive tabelle in APPENDICE F.

I risultati ottenuti in questa serie di prove confermano che la diminuzione della portata di inerte favorisce un aumento nella produzione di olio totali (vedi Figura 6-24).

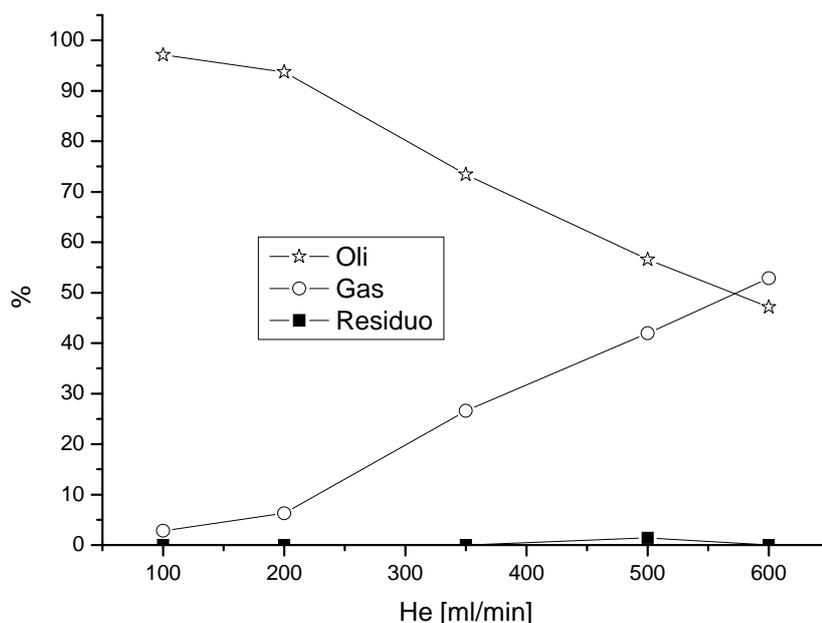


Figura 6-24: Andamento della % di oli, gas e residuo, in funzione della portata di elio.

La portata di inerte, assieme alla T_{finale} di reazione, risulta uno dei parametri che influisce maggiormente sulla % finale di oli condensati.

Dalla Figura 6-24, si nota che conviene utilizzare bassi flussi d'inerte, per massimizzare la produzione di oli. Tra l'altro, elevate portate di carrier tendono a far rievaporare il condensato e a diminuire, di conseguenza, i prodotti liquidi di reazione (fenomeno del mass transfer).

La prova eseguita con il flusso più basso di elio (100 mL/min – 7E -) ha fornito una resa in oli molto alta, pari al 97%.

L'interpretazione di questi risultati è duplice. In primo luogo, l'aumento della quantità di oli prodotti, quando il tempo di permanenza nell'atmosfera del reattore è maggiore, suggerisce che esistano delle reazioni in fase di gas (omogenee) che, disponendo di maggior tempo, formano specie a più alto peso molecolare, più facilmente condensabili. Un'altra interpretazione, purtroppo assai verosimile, è che l'aumento della portata di inerte distorca i risultati dell'esperimento, causando una condensazione meno efficiente per i due meccanismi detti (minor efficienza di raffreddamento e rievaporazione del condensato). Di conseguenza, si tenderebbe a concludere che una portata maggiore produca meno oli, quando in realtà potrebbero semplicemente essere stati scorrettamente quantificati, perché non efficacemente raccolti e trattenuti.

Nell'interpretazione della Figura 6-24 si ricordi che la quantità di gas è calcolata per differenza fra la quantità di polimero caricato e la quantità di oli + residui raccolti. Non ci si faccia trarre in inganno da quest'interpretazione dei bilanci, che suggerisce che una minore quantità di oli sia una maggiore produzione di gas. È possibile, e corrisponderebbe alla prima interpretazione sopra riportata, ma non è comprovato. Se valesse la seconda ipotesi, la Figura 6-24 ci informerebbe semplicemente che la quantità di oli raccolta non è effettivamente rappresentativa della quantità prodotta.

6.3.4 VARIAZIONE DELLA TEMPERATURA DI CONDENSAZIONE

Come già intuito da alcune prove riportate in precedenza, un aumento di efficienza nello stadio di condensazione può consentire un recupero maggiore di oli. Si è deciso, quindi, di indagare altri metodi e temperature di condensazione.

Sono stati effettuati 3 test, in questo gruppo di prove, mantenendo costanti i parametri $T(t)$ (500°C/h fino a 450°C , con 0 minuti di isoterma finale), portata di elio (150 mL/min) e massa di PS caricata ($2M_0 = 3,5$ g). Le 3 prove sono denominate, in APPENDICE F, 8A, 8B e 8C.

La Figura 6-25 mostra come, al diminuire della $T_{\text{condensazione}}$, aumenti la % di prodotto oleoso condensato.

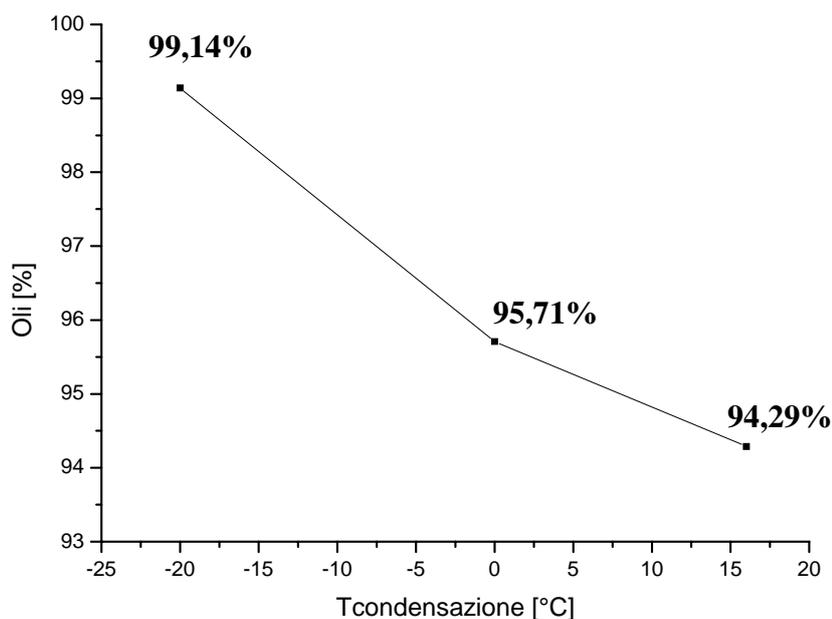


Figura 6-25: Andamento della percentuale degli oli condensati nel pallone di raccolta, al variare della temperatura di condensazione.

La prova 8A, condotta ad una $T_{\text{condensazione}}$ pari a -20°C , ha fornito, in assoluto, la massima conversione in oli (più del 99%), dimostrando in maniera evidente che il PS si decompone quantitativamente producendo oli condensabili, la cui corretta quantificazione richiede una condensazione molto efficiente, presumibilmente a causa di composti basso bollenti. Non si dimentichi che lo stesso stirene monomero ha una tensione di vapore (propensione ad evaporare) molto alta già a temperatura ambiente.

6.3.5 ANALISI DEGLI OLI CONDENSATI, DALLA PIROLISI DI PS

Così come già fatto per alcuni idrocarburi al Paragrafo 6.2.4, anche per l'analisi dell'olio condensato, in seguito alla degradazione termica del PS, si è proceduto innanzitutto alla taratura del composto stirene al GC-MS (Carlo Erba HRGC 5300 - Vedi APPENDICE G – Paragrafo 2) (vedi Figura 6-26).

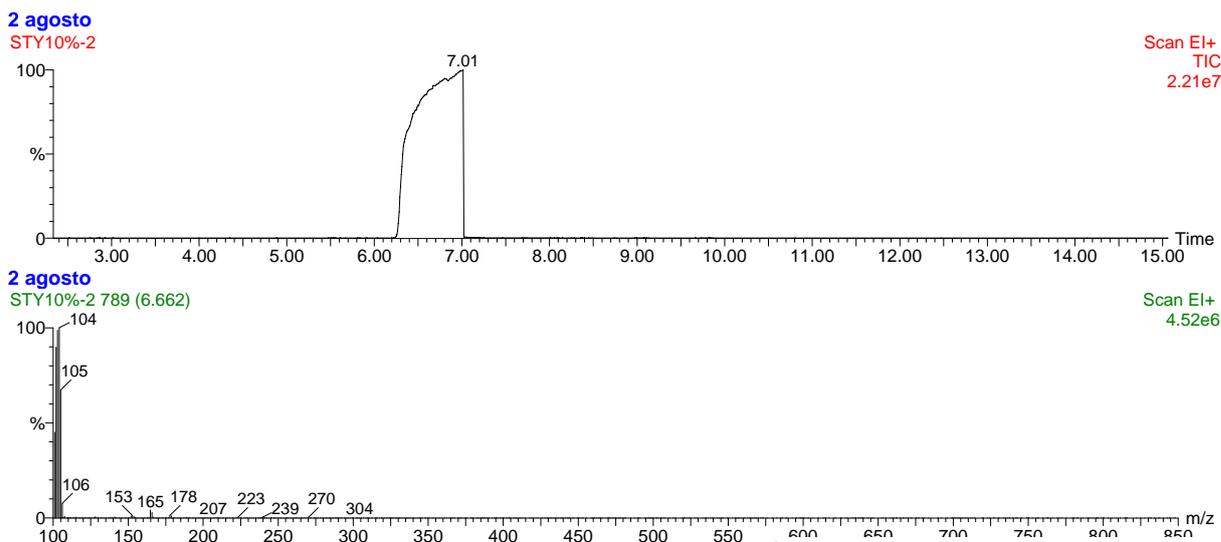


Figura 6-26: Cromatogramma (sopra) e spettro (sotto) dello stirene al GC-MS.

Le condizioni operative al GC-MS, per l'analisi degli oli derivanti dalla pirolisi di PS, sono le seguenti: Flusso d'elio = 60 mL/min; Split 1/30; T iniettore = 280°C; T detector (FID) = 300°C; Rampa di T = 60°C per 5 minuti; 5°C/min fino a 110°C e resto per 1 minuto; 5°C/min fino a 220°C e resto per 1 minuto; 5°C/min fino a 300°C. Con queste condizioni di analisi, lo stirene risulta avere un tempo di eluizione in colonna pari a circa 7 minuti: questo ci permette di riconoscere qualitativamente il monomero.

Per iniettare gli oli condensati, all'interno dello strumento di analisi, si è utilizzato etanolo, come solvente di diluizione, in rapporto di 5:1 (5 parti di etanolo e 1 di campione).

I cromatogrammi, riportati in Figura 6-27 e Figura 6-28, si riferiscono, rispettivamente, agli oli raccolti nel corso della prova 8A ($T_{\text{condensazione}} = -20^{\circ}\text{C}$) e della prova 8B ($T_{\text{condensazione}} = 0^{\circ}\text{C}$).

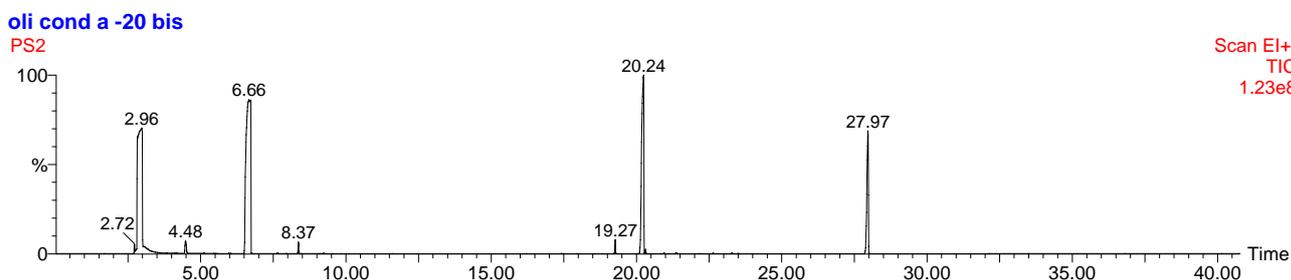


Figura 6-27: Cromatogramma ottenuto al GC-MS, relativo agli oli condensati nel corso della prova 8A ($T_{\text{condensazione}} = -20^{\circ}\text{C}$).

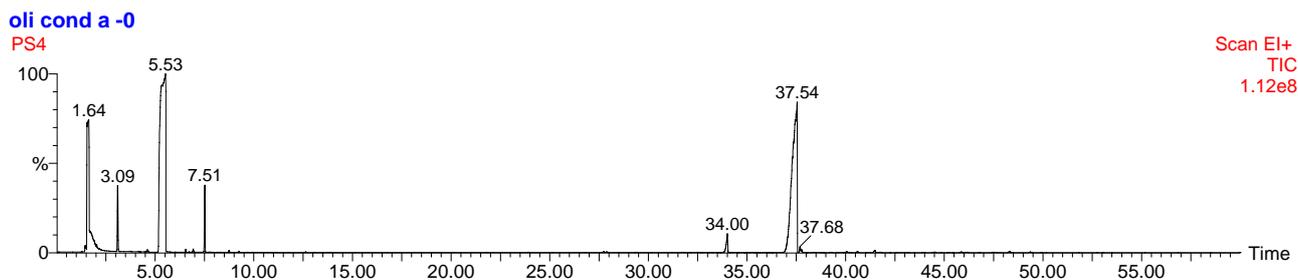


Figura 6-28: Cromatogramma ottenuto al GC-MS, relativo agli oli condensati nel corso della prova 8B ($T_{\text{condensazione}} = 0^{\circ}\text{C}$).

Con riferimento alla Figura 6-27, il primo picco significativo, al tempo = 2,96 minuti, rappresenta il solvente etanolo; il picco a 6,6 minuti, invece, rappresenta proprio il monomero stirene; gli ultimi 2 picchi, a 20,24 e 27,97 minuti, sono 2 composti poliaromatici: dalla degradazione termica del PS, quindi, con le condizioni operative utilizzate, si ottiene un olio dalla composizione molto meno articolata, rispetto a quella degli oli derivanti dalla pirolisi di LLDPE (cfr. cromatogramma di Figura 6-11).

Qui, infatti, escludendo il picco dell'etanolo, si ricava un olio costituito essenzialmente da 3 composti, presenti in quantità significative: il monomero e i 2 poliaromatici.

I 2 numeri che compaiono in Figura 6-29, accanto ad ogni picco, rappresentano, rispettivamente, il tempo di eluizione in colonna e l'area di quel picco.

Si può notare come il picco dello stirene compaia, sul cromatogramma, con la maggior estensione d'area: questo ci fa concludere che il prodotto oleoso ottenuto sia principalmente costituito dal monomero. Una più precisa valutazione della quantità con cui lo stirene è presente nell'olio, si può effettuare solamente disponendo di una retta di taratura del composto, per il momento non ancora disponibile.

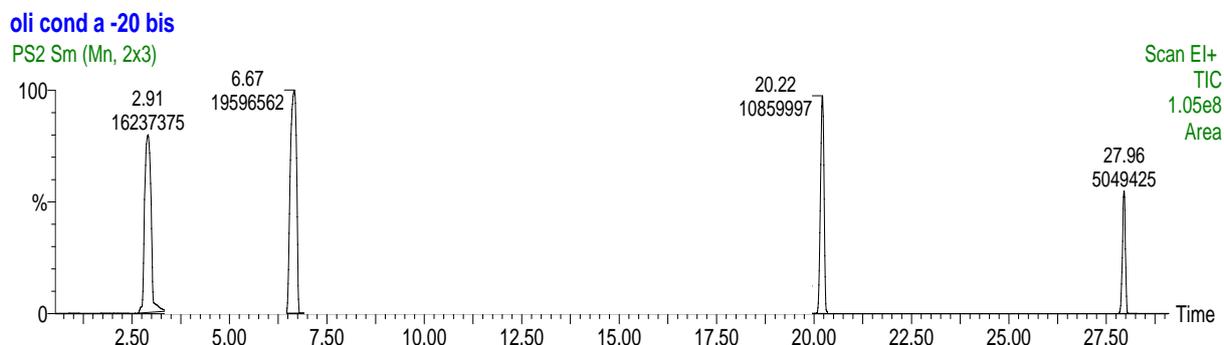


Figura 6-29: Integrazione dei picchi ottenuti nella prova 8A ($T_{\text{condensazione}} = -20^{\circ}\text{C}$).

In Figura 6-28, sempre escludendo il primo picco, che rappresenta il solvente, si hanno addirittura 2 soli picchi significativi: quello relativo allo stirene ($t = 5,53$ min) e quello di un poliaromatico ($t = 37,54$ min).

Anche in questo caso, si nota che, in Figura 6-30, è il monomero stirene il composto presente in maggior quantità, nel prodotto oleoso.

Da queste prime analisi qualitative, effettuate al GC-MS sugli oli da pirolisi del PS, risulta che l'olio ottenuto, condensando a 0°C , contenga il monomero stirene in quantità maggiori, rispetto all'olio condensato a -20°C : lo si può dedurre dal valore delle aree dei picchi corrispondenti, in Figura 6-29 e Figura 6-30.

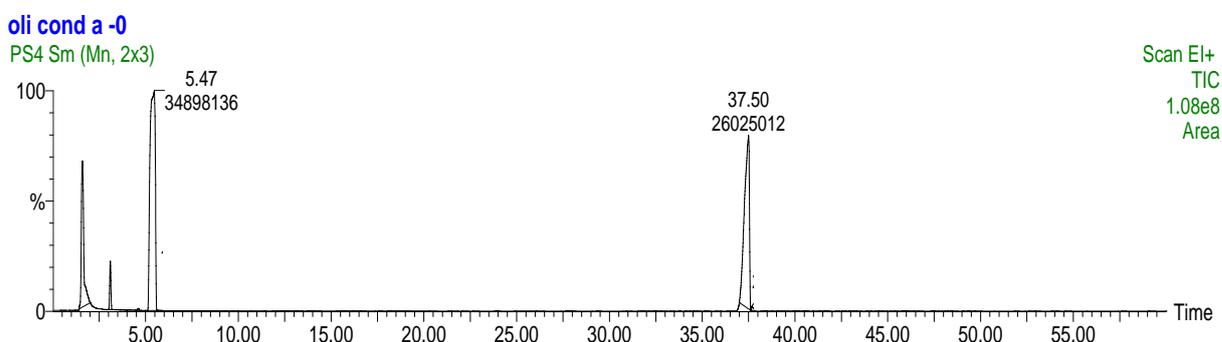


Figura 6-30: Integrazione dei picchi ottenuti nella prova 8B ($T_{\text{condensazione}} = 0^{\circ}\text{C}$).

6.4 CONCLUSIONI

Nel corso dell'ultimo anno di Dottorato è stata indagata la possibilità di convertire in oli combustibili alcuni polimeri plastici, quali LLDPE e PS, mediante pirolisi.

Si è dimostrata la capacità di condensare idrocarburi liquidi, in quantità e con caratteristiche differenti, al variare di alcuni parametri operativi, come le storie termiche $T(t)$, le temperature di condensazione, i tempi di attraversamento dell'impianto θ , le quantità di massa alimentate nel forno.

Diverse proprietà chimiche e fisiche degli oli ottenuti si riflettono in altrettanti diversi utilizzi dei prodotti stessi, sul mercato.

Per quanto riguarda la degradazione termica dell'**LLDPE**:

1) le rampe di temperatura $T(t)$ sono state variate prima in termini di T_{finale} di reazione e poi di velocità di riscaldamento v . Si è osservato che:

- un aumento della temperatura finale di reazione, in generale, favorisce la produzione di gas, a scapito di quella degli oli: aumentando T_{finale} si ha la formazione di un composto oleoso dal PM via via minore, ossia con n° medio di atomi di C minore, con conseguente minore condensazione, alle T impiegate (100-80°C);
- anche un aumento nella velocità di riscaldamento v risulta sfavorevole alla conversione del polimero in oli.

2) Modificando il parametro $T_{\text{condensazione}}$, si è dimostrato come, al diminuire della temperatura impostata alle celle di raccolta-oli, la % di prodotto condensato aumenti, raggiungendo valori decisamente elevati (fino al 97%).

3) Infine, per modificare θ , all'interno del forno di pirolisi, si è agito variando prima il volume del reattore V_{reattore} e poi la portata d'inerte Q_{vapore} . In entrambi i casi, è risultato che, all'aumentare di θ , gli oli condensati nella cella 1 aumentano, mentre quelli condensati nelle celle 2+3 diminuiscono: quindi, aumenta la frazione di condensato che precipita a temperature maggiori ($T_{\text{condensazione}}$ cella 1 = 200°C) e diminuisce quella che condensa a T minori ($T_{\text{condensazione}}$ cella 2 e 3 = 170-100°C).

In altri termini, all'aumentare di θ , aumenta la quantità di oli condensati più pesanti (con n° di atomi di C > 12) e diminuisce quella di oli più leggeri (C < 12): il PM complessivo degli oli condensati, perciò, aumenta.

Tuttavia, la quantità di oli totali condensati non sembra essere influenzata dalla variazione di θ , mantenendosi sempre su valori molto alti, con media pari a 85% circa.

Analizzando separatamente gli oli condensati nelle celle 1, 2 e 3, tramite GC-MS e DSC, si è confermato che dalla pirolisi dell'LLDPE è possibile ottenere, in modo differenziato, idrocarburi liquidi, tra loro diversi, con diverso numero di atomi di carbonio in catena.

Per quanto riguarda la degradazione termica del **PS**:

1) Variando la T_{finale} di reazione e, di volta in volta, il tempo dell'isoterma alla stessa temperatura finale, si è notato che:

- la durata dell'isoterma influisce in modo considerevole sulla resa nei 3 principali prodotti di reazione (oli, gas e residuo solido) quando la T_{finale} è ancora piuttosto bassa (350-380°C).

- aumentando la T_{finale} al forno di pirolisi, invece, la durata dell'isoterma influisce sempre meno sui prodotti finali di reazione, fino a non influenzerli affatto (410°C): infatti, le % dei 3 prodotti tendono ad assumere valori pressoché costanti (in media, 38% per gli oli e 62% per i gas, con residuo solido completamente nullo). E', cioè, la T_{finale} a giocare un ruolo fondamentale sulle rese finali.
- A T_{finale} maggiore (450-480°C), addirittura, mantenere più a lungo il sistema alla temperatura finale di prova provoca un abbattimento degli oli, a favore della produzione di gas.

Il fenomeno in base al quale si osserva una diminuzione delle rese in oli, all'aumentare del tempo di prova, è stato spiegato ipotizzando che la fase oleosa, condensata nel pallone, sia soggetta, nel tempo, a parziale rivaporizzazione (evaporazione nella corrente di inerte). A questo processo, si andrebbe poi a sommare l'intrinseca volatilità dell'olio condensato.

2) Raddoppiando la massa di PS caricata nel reattore, non si sono osservate differenze nelle rese nei 3 prodotti di pirolisi; invece, triplicando il valore della massa di riferimento, si è registrato un abbattimento nella produzione di oli, con la comparsa di una certa quantità (3% circa) di residuo solido di reazione: il tempo di durata della prova (uguale in tutti i test), perciò, è sufficiente a far decomporre un quantitativo di plastica pari a M_0 e a $2M_0$, ma non una massa più elevata, come quella di $3M_0$.

3) Variare la portata di carrier incide notevolmente sulle rese nei prodotti finali di pirolisi del PS: in generale, si è osservato che un aumento dei tempi di contatto θ nel reattore, ossia la diminuzione del flusso di inerte impiegato, comporta un aumento nella produzione di oli.

4) Infine, al diminuire della $T_{\text{condensazione}}$, aumenta la % di prodotto oleoso condensato: a -20°C, si ha praticamente la totale conversione del PS in olio (più del 99%).

Analizzando, al GC-MS, gli oli ottenuti dalla pirolisi del PS, si è constatato che la loro composizione risulta molto semplice: il campione oleoso, infatti, è costituito al massimo da soli 2 o 3 composti, di cui uno è proprio il monomero stirene.

L'integrazione dei picchi, che compaiono sui cromatogrammi, ha permesso di osservare che lo stirene, che si ha l'obiettivo di massimizzare, è presente in quantità largamente superiore rispetto agli altri composti.

6.5 BIBLIOGRAFIA

- [1] M. A. Uddin, K. Koizumi, K. Murata and Y. Sakata, *Polymer Degradation and Stability*, Volume 56, Issue 1, April 1997, Pages 37-44.
- [2] P. T. Williams and E. A. Williams, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Volume 51, Issues 1-2, July 1999, Pages 107-126.
- [3] S.-S. Kim and S. Kim, *Chemical Engineering Journal*, Volume 98, Issues 1-2, 15 March 2004, Pages 53-60.
- [4] Y. Liu, J. Qian and J. Wang, *Fuel Processing Technology*, Volume 63, Issue 1, March 2000, Pages 45-55.
- [5] A. Demirbas, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Volume 72, Issue 1, August 2004, Pages 97-102.
- [6] C.-G. Lee, Y.-J. Cho, P.-S. Song, Y. Kang, J.-S. Kim and M.-J. Choi, *Catalysis Today*, Volumes 79-80, 30 April 2003, Pages 453-464.
- [7] A. Karaduman, E. H. Simsek, B. Çiçek and A. Y. Bilgesü, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Volume 60, Issue 2, August 2001, Pages 179-186.
- [8] Bouster C., Vermande P., Veron J., (1989), *Journal of Analytical Applied Pyrolysis*, **15**, 249-259.

CAPITOLO 7. CONCLUSIONI

7.1 PROGETTO ALLO STUDIO

I materiali plastici risultano essere diffusi in molti campi delle attività umane, grazie al loro basso costo, alle caratteristiche di leggerezza, alle proprietà isolanti, alla resistenza agli agenti atmosferici, chimici e meccanici, alla facilità di lavorazione e colorazione e, non da ultimo, alle loro proprietà adesive.

Poiché la richiesta di plastica è in costante aumento, la sfida è quella di trovare dei modi per garantire il massimo grado di recupero, al fine di evitare perdite di preziose risorse, al termine del ciclo vitale di un prodotto o di un imballo in materiale plastico.

Negli ultimi anni, stanno avendo grande impulso le iniziative di sperimentazione e di ricerca, con l'obiettivo di individuare nuove opportunità e campi di applicazione per i rifiuti plastici, raccolti in modo differenziato.

Il modo migliore è quello di utilizzare tutte le tecniche di recupero oggi disponibili, trovando la loro più efficiente combinazione, per ottimizzare l'equilibrio tra vantaggi ambientali e costi.

E' indubbio che c'è stato un tempo passato in cui l'industria non ha mostrato la necessaria attenzione per l'ambiente, un po' per ignoranza e un po' per comodità: infatti, l'attenzione all'ambiente è impegnativa e pertanto costosa. Questo tempo è definitivamente e fortunatamente passato: oggi la coscienza ambientale è largamente diffusa, non solo nell'opinione pubblica, ma anche nella stessa industria, la quale deve essere in grado di produrre in modo sicuro ed ecologicamente corretto, sulla base di una severa legislazione europea. Di qui il concetto di 'ecoefficienza', che significa essere efficaci nella protezione dell'ambiente, scegliendo, a parità di effetto, la via meno costosa.

E' necessario, quindi, quando si parla di smaltimento di materie plastiche, prendere in considerazione tutte le possibili opzioni di cui si dispone e cioè il riciclo meccanico-fisico, il recupero energetico ed il riciclo chimico, perché solo dalla combinazione intelligente dei diversi strumenti disponibili, è possibile trovare soluzioni 'ecoefficienti'.

Nel riciclo, è ovviamente necessario che la domanda corrisponda all'offerta. Non avrebbe senso, infatti, raccogliere materiale, il cui riciclo non potesse essere prodotto e commercializzato in modo accettabile sotto l'aspetto ambientale ed economico.

Deve, inoltre, essere tenuta in considerazione la fluttuazione dei prezzi del petrolio sul mercato mondiale, avendo questa notevoli conseguenze sul valore delle materie plastiche recuperate e, quindi, sulla convenienza del riciclo stesso.

Nello specifico, il riciclo chimico (o feedstock recycling) consiste nell'inversione del processo produttivo dei polimeri, conducendolo dalla plastica alle materie prime. I residui polimerici, cioè, possono essere riprocessati a materie gregge di base ed essere nuovamente usati nelle raffinerie o nell'industria petrolchimica. Il feedstock recycling risulta particolarmente interessante allorquando i rifiuti hanno un basso grado di omogeneità e sono contaminati da costituenti non polimerici.

Il riciclo chimico è uno strumento molto interessante, anche se non ancora favorevole dal punto di vista economico.

C'è, quindi, ancora molto da imparare sulla potenziale attuabilità di questa tecnologia e sulla sua possibilità di aumentare il riciclo in futuro.

Il progetto allo studio si intraprende proprio con questo obiettivo: mettere a punto un impianto pilota che consenta di eseguire lo studio della degradazione delle materie plastiche di scarto, tramite pirolisi e cracking termico.

La pirolisi è un processo di decomposizione di una sostanza per azione del calore e in assenza di ossigeno, in cui un substrato (la plastica da riciclare, appunto), produce un residuo solido, una frazione liquida (costituita da prodotti condensabili a temperatura ambiente, oli) e gas. La nostra attenzione si è rivolta soprattutto alla degradazione termica di polietilene e di polistirene, in considerazione della grande quantità con cui questi polimeri sono presenti nei rifiuti solidi urbani, dovuta alla versatilità e molteplicità di utilizzi che queste plastiche consentono.

7.2 RISULTATI CONSEGUITI NEI 3 ANNI DI DOTTORATO

I anno di Dottorato

Mediante prove preliminari e qualitative di cracking, è parsa chiara l'impossibilità pratica di utilizzare alcune apparecchiature sperimentali, testate in laboratorio in modo orientativo (reattore a polvere di PE in gas e reattore a fusione con filo libero).

Tale impraticabilità è dovuta essenzialmente a 2 fattori:

- il verificarsi del cosiddetto fenomeno di *sticking*, ossia di appiccicamento delle polveri e del filo di PE alla parete interna del reattore: questo rende quanto mai incerta la

determinazione dei tempi di contatto del polimero nell'impianto e non dà sufficienti garanzie di ripetibilità e riproducibilità delle prove;

- il profilo di temperatura lungo l'asse longitudinale del reattore di cracking risulta troppo dissimile dall'ideale andamento (a gradino) che tale parametro dovrebbe assumere nell'impianto, per rendere significativa la valutazione del tempo di reazione.

Per il superamento dei precedenti problemi, si è messo a punto un nuovo impianto: il reattore a fusione in tubo.

Si è concepita anche la realizzazione di un micro-forno, di pochi cm di lunghezza complessiva, necessario per il raggiungimento delle più alte temperature di cracking (fino a 900°C) e per la minimizzazione dei tempi di contatto θ .

Successivamente, con questo impianto, sono state condotte prove sperimentali di cracking, con lo scopo di determinare l'influenza delle diverse condizioni operative, sulle rese nei prodotti gassosi.

Lavorando con polietilene, è risultato logico cercare di massimizzare la resa produttiva in etilene e, muovendosi in questa direzione, di ricercare tempi di contatto, pressioni e temperature ottimali.

Sulla base dei dati e delle informazioni reperite in letteratura, si è cercato di scandagliare il campo dei bassi tempi di contatto e delle alte temperature: in tale ambito, infatti, è possibile massimizzare la resa in olefine e, soprattutto, nel monomero etilene.

Un bilancio complessivo sulle prove di cracking condotte con il reattore a fusione in tubo, ci porta ad affermare che:

- è possibile pirolizzare LLDPE ad elevata temperatura e tempi di contatto contenuti, ottenendo elevate conversioni (fino all'83%) del polimero;
- si sono registrate rese abbondanti, soprattutto in etilene (fino al 50%) e, a seguire, in metano, propilene, idrogeno, etano e propano; si noti che, oltre ad avere un'importante produzione di monomero, fra i restanti prodotti prevalgono sostanze di pregio, quali idrogeno e idrocarburi insaturi.

Il reattore costruito, quindi, si è rivelato un utile strumento per lo studio preliminare del cracking del polietilene e ha permesso di confermare l'ipotesi iniziale, ossia la possibilità di ottenere il monomero dal polimero in quantitativi industrialmente significativi, mediante decomposizione termica.

Alla luce dei risultati ottenuti, si sono programmate modifiche nella struttura dell'impianto e nelle modalità di reazione, per meglio controllare il tempo di permanenza, alle diverse temperature, la cui influenza sulla selettività del processo di degradazione termica è cruciale.

II anno di Dottorato

Per comprendere come avvenga, all'interno dell'impianto sperimentale, la decomposizione del polimero plastico, dallo stato solido a quello gassoso, si è deciso di concepire un reattore che permetta di realizzare la degradazione termica in 2 fasi: in un primo stadio (*forno di pirolisi*), si valutano le condizioni più favorevoli alla conversione del solido in olio e solo dopo, in uno stadio successivo (*forno di cracking*), si studiano quelle che, a partire dal composto oleoso, portano alla massima formazione di gas.

Si ipotizza, cioè, che sforzando la formazione dello stadio intermedio tra lo stato solido (pesante) e quello gassoso (leggero), ossia lo stato oleoso, la conseguente formazione di gas sia maggiore e ne possa trarre notevoli vantaggi, in termini di resa in monomeri utili.

Un bilancio complessivo sulle prove di degradazione termica effettuate porta alle seguenti conclusioni sintetiche:

- differenti storie termiche $T(t)$, a cui si sottopone la plastica in fase solida, influiscono in modo significativo sulla produzione (quantità) dei composti gassosi di interesse, ma non sulla concentrazione e sulla distribuzione finale degli stessi prodotti; in particolare, si è sperimentalmente verificato che all'aumentare della velocità di riscaldamento della plastica (nell'intervallo 150-400°C/h) aumenta la produzione di etilene, metano e gas totali, fino ad un punto di massimo, corrispondente ad una velocità di riscaldamento pari a 300°C/h; le concentrazioni degli stessi composti, nei gas, invece, restano pressappoco costanti, al variare delle $T(t)$ (60% per l'etilene e 30% per il metano); i bilanci di massa per questo gruppo di prove (vedi APPENDICE I) si chiudono molto bene, con una media del 90% circa.
- nell'intervallo di temperature di cracking investigato (800-900°C) la più favorevole a massimizzare il monomero etilene è la più elevata (900°C). Le analisi effettuate hanno evidenziato una maggior conversione generale in gas di tutti i principali composti (etilene, metano, benzene e gas totali) all'aumentare della temperatura di reazione;
- la quantità di monomero etilene si massimizza lavorando con bassi tempi di contatto θ e, quindi, con elevati flussi di gas di trasporto, indagati nell'intervallo 100-600ml/min (corrispondenti ai tempi di residenza nel cracking $\theta = 3,4-0,6$ s).

Si è osservato che le rese in etilene quasi raddoppiano quando $\theta \leq 1$ s. Inoltre, lavorando con alti flussi d'elio (bassi θ), le rese in benzene sono di un ordine di grandezza inferiore, rispetto a quelle di etilene (con θ compreso tra 0,6 e 1 s, la resa in etilene è pari al 40% circa, mentre quella del benzene è del 5%);

Quindi, alla luce dei test effettuati, si può affermare di aver dimostrato che la formazione del monomero etilene è favorita da alte temperature di cracking e da bassi tempi di contatto nell'impianto.

Si è mediamente ottenuta una quantità di gas di reazione molto soddisfacente, fino all'80% del PE alimentato, con residuo di plastica non reagita praticamente nullo; infine, la resa in etilene, rispetto al PE alimentato, ha raggiunto valori molto alti, attorno al 40%, limite di equilibrio termodinamico.

III anno di Dottorato

E' stata, infine, indagata la possibilità di convertire in oli combustibili, alcuni polimeri plastici, quali LLDPE e PS, mediante pirolisi.

Si è dimostrata la capacità di condensare idrocarburi liquidi, in quantità e con caratteristiche differenti, al variare di alcuni parametri operativi, come le storie termiche $T(t)$, le temperature di condensazione, i tempi di attraversamento dell'impianto θ e le quantità di massa alimentate nel reattore.

Diverse proprietà chimiche, fisiche e meccaniche degli oli ottenuti si riflettono in altrettanti diversi utilizzi dei prodotti stessi sul mercato.

Per quanto riguarda la degradazione termica dell'**LLDPE**:

1) le rampe di temperatura $T(t)$ sono state variate prima in termini di T_{finale} di reazione e poi di velocità di riscaldamento v . Si è osservato che:

- un aumento della temperatura finale di reazione, in generale, favorisce la produzione di gas, a scapito di quella degli oli: aumentando T_{finale} si ha la formazione di un composto oleoso dal PM via via minore, ossia con n° medio di atomi di C minore, con conseguente minore condensazione, alle T impiegate (100-80°C);
- anche un aumento nella velocità di riscaldamento v risulta sfavorevole alla conversione del polimero in oli.

2) Modificando il parametro $T_{\text{condensazione}}$, si è dimostrato come, al diminuire della temperatura impostata alle celle di raccolta-oli, la % di prodotto condensato aumenti, raggiungendo valori decisamente elevati (fino al 97%).

3) Infine, per modificare θ , all'interno del forno di pirolisi, si è agito variando prima il volume del reattore V_{reattore} e poi la portata d'inerte Q_{vapore} . In entrambi i casi, è risultato che, all'aumentare di θ , gli oli condensati nella cella 1 aumentano, mentre quelli condensati nelle celle 2+3 diminuiscono: quindi, aumenta la frazione di condensato che precipita a temperature

maggiori ($T_{\text{condensazione}} \text{ cella } 1 = 200^{\circ}\text{C}$) e diminuisce quella che condensa a T minori ($T_{\text{condensazione}} \text{ cella } 2 \text{ e } 3 = 170\text{-}100^{\circ}\text{C}$).

Dato che, all'aumentare di θ , gli oli in cella 1 aumentano, mentre quelli nelle celle 2+3 diminuiscono, ciò significa che, all'interno del forno, prevalgono le reazioni di ricombinazione delle catene molecolari, piuttosto che le reazioni di pirolisi.

Infatti, se prevalessero queste ultime, gli oli in cella 1, all'aumentare di θ , diminuirebbero, poiché i vapori di oli impiegherebbero il tempo a loro disposizione soprattutto per spezzarsi, andando a creare catene molecolari più corte, ossia composti più leggeri, che condenserebbero nelle successive celle 2 e 3.

In altri termini, all'aumentare di θ , aumenta la quantità di oli condensati più pesanti (con n° di atomi di $C > 12$) e diminuisce quella di oli più leggeri ($C < 12$): il PM complessivo degli oli condensati, perciò, aumenta, poiché, per definizione, $PM_{\text{tot}} = x_1 PM_1 + x_{2+3} PM_{2+3}$.

Tuttavia, la quantità di oli totali condensati non sembra essere influenzata dalla variazione di θ , mantenendosi sempre su valori alti, con media pari all'85% circa.

Analizzando separatamente gli oli condensati nelle celle 1, 2 e 3, tramite GC-MS e DSC, si è confermato che, dalla pirolisi dell'LLDPE, è possibile ottenere, in modo differenziato, idrocarburi liquidi, tra loro diversi per aspetto fisico, PM medi e temperature di fusione.

Per quanto riguarda la degradazione termica del **PS**:

1) Variando la T_{finale} di reazione e, di volta in volta, il tempo dell'isoterma alla stessa temperatura finale, si è notato che:

- la durata dell'isoterma influisce in modo considerevole sulla resa nei 3 principali prodotti di reazione (oli, gas e residuo solido) quando la T_{finale} è ancora piuttosto bassa ($350\text{-}380^{\circ}\text{C}$).
- aumentando la T_{finale} al forno di pirolisi, la durata dell'isoterma influisce sempre meno sui prodotti finali di reazione, fino a non influenzerli affatto (410°C): infatti, le % dei 3 prodotti tendono ad assumere valori pressoché costanti (in media, 38% per gli oli e 62% per i gas, con residuo solido completamente nullo). E', cioè, la T_{finale} a giocare un ruolo fondamentale sulle rese finali.
- A T_{finale} maggiore ($450\text{-}480^{\circ}\text{C}$), addirittura, mantenere più a lungo il sistema, alla temperatura finale di prova, provoca un abbattimento degli oli, a favore della produzione di gas.

Il fenomeno in base al quale si osserva una diminuzione delle rese in oli, all'aumentare del tempo di prova, è stato spiegato ipotizzando che la fase oleosa, condensata nel pallone, sia soggetta, nel tempo, a parziale ri-vaporizzazione (evaporazione in corrente di inerte). A questo processo, si andrebbe poi a sommare l'intrinseca volatilità dell'olio condensato.

2) Raddoppiando la massa di PS caricata nel reattore, non si sono osservate differenze nelle rese nei 3 prodotti di pirolisi; invece, triplicando il valore della massa di riferimento, si è registrato un abbattimento nella produzione di oli, con la comparsa di una certa quantità (3% circa) di residuo solido di reazione: il tempo di durata della prova (uguale in tutti i test), perciò, è sufficiente a far decomporre un quantitativo di plastica pari a M_0 e a $2M_0$, ma non una massa più elevata come quella di $3M_0$.

3) Variare la portata di carrier incide notevolmente sulle rese nei prodotti finali di pirolisi del PS: in generale, si è osservato che un aumento dei tempi di contatto θ nel reattore, ossia la diminuzione del flusso di inerte impiegato, comporta un aumento nella produzione di oli.

4) Infine, al diminuire della $T_{\text{condensazione}}$, aumenta la % di prodotto oleoso condensato: a -20°C , si ha praticamente la totale conversione del PS in olio (più del 99%).

Analizzando, al GC-MS, gli oli ottenuti dalla pirolisi del PS, si è constatato che la loro composizione risulta molto semplice: il campione oleoso, infatti, è costituito al massimo da soli 2 o 3 composti, di cui uno è proprio il monomero stirene.

L'integrazione dei picchi, che compaiono sui cromatogrammi, ha permesso di osservare che lo stirene, che si ha l'obiettivo di massimizzare, è presente in quantità superiore rispetto agli altri composti.

APPENDICE A. Risultati delle prove sperimentali ottenuti con il reattore a fusione in tubo

I prova

Nella Tabella A - 1, sono indicate le condizioni operative della prima prova di pirolisi.

Polimero alimentato	LLDPE setacciato
T_{forno} (°C)	400
T_{GC} (°C)	100
P_{riduttore} (bar, relativi)	2
Flusso_{He} (ml/min)	506,804

Tabella A - 1: Condizioni operative della I prova di pirolisi.

Nella Tabella A - 2, sono riportate le aree medie dei picchi, riconosciuti al GC, nel corso della prima prova di pirolisi.

FID	Area media picco (pA*s)
Picco 1 (Metano)	4,093
Picco 2 (Etilene)	4,287
Picco 3 (Etano)	9,389

Tabella A - 2: Aree medie dei picchi, ottenuti nel corso della I prova di pirolisi.

Nella Tabella A - 3, è riportato un riassunto dei risultati ottenuti nella prima prova di pirolisi.

	Metano	Etilene	Etano
Area media picco (pA*s)	4,093	4,287	9,389
t_{rit} colonna (min)	0,642	1,155	1,369
x (% Volum.)	0,0014	0,01	0,00009
l/min prodotti	0,0000071	0,0000507	4,56E-07
mol/min prodotti	2,95E-07	2,11E-06	1,9E-08
g/min prodotti	0,00000473	0,0000591	0,00000057

g_{tot} prodotti	0,000514	0,00642	0,000062
Portata gas tot (g/min)	0,0000644		
Resa 1 (%)	0,01	0,13	0,0013
Resa 2 (%)	1,3	16	0,15
Resa 3 (%)	7,3	91,8	0,9

Tabella A - 3: Riassunto dei risultati ottenuti nella I prova di pirolisi.

Nella Tabella A - 4, si riportano tutti i dati misurati e calcolati durante la prima prova di pirolisi.

	Dato misurato/calcolato²¹	Dati assoluti	Dati relativi (%)
(Peso estrusore + LLDPE)_i	misurato	1229,37 g	
(Peso tubo in pirex)_i	misurato	232,79 g	
(Peso pallone a tre colli)_i	misurato	349,12 g	
(Peso estrusore + LLDPE)_f	misurato	1224,50 g	
(Peso tubo in pirex)_f	misurato	invariato	
(Peso pallone a tre colli)_f	misurato	353,95 g	
LLDPE alimentato	calcolato	4,87 g	
Residuo	calcolato	4,83 g	99,2
Oli	calcolato	0 g	
LLDPE pirolizzato	calcolato	0,04 g	0,8
LLDPE pirolizzato	misurato	0,007 g	
Gas di pirolisi	calcolato	0,04 g	0,8

²¹ I dati misurati sono quelli ricavati tramite uno strumento di misura (bilancia, cronometro o gas-cromatografo); i dati calcolati, invece, sono ottenuti da operazioni elementari (per differenza o divisione); i dati percentuali riportati nella terza colonna sono rapportati alla quantità di LLDPE alimentato al reattore di pirolisi.

Si osservi come, in alcuni casi, la differenza tra gli stessi dati, calcolati e misurati, risulti essere molto grande: si stanno, cioè, quantificando dei termini fortemente disturbati da errori. Riscontrare la perfetta coincidenza tra dati misurati e calcolati è impossibile, a causa degli inevitabili errori nella valutazione dei vari termini che compongono i bilanci (imprecisioni di pesata e approssimazioni nella quantificazione dei prodotti di pirolisi) e del fatto che non tutte le specie gassose, prodotte dalla reazione e rilevate dal GC, possono essere identificate e/o valutate (picchi incogniti).

Gas di pirolisi	misurato	0,007 g	0,14
t_{prova}	misurato	108,683 min	
Portata LLDPE alimentato	calcolato	0,0448 g/min	
Portata residuo	calcolato	0,0444 g/min	
Portata LLDPE pirolizzato	calcolato	0,00037 g/min	
Portata gas di pirolisi	calcolato	0,00037 g/min	
Portata gas di pirolisi	misurato	0,0000644 g/min	

Tabella A - 4: Dati misurati e calcolati durante la I prova di pirolisi.

II prova

Nella Tabella A - 5, sono indicate le condizioni operative della seconda prova di pirolisi.

Polimero alimentato	LLDPE setacciato
T_{forno} (°C)	500
T_{GC} (°C)	Varie rampe di temperatura
P_{riduttore} (bar, relativi)	2
Flusso_{He} (ml/min)	480,534

Tabella A - 5: Condizioni operative della II prova di pirolisi.

Nella Tabella A - 6, sono riportate le aree medie dei picchi, riconosciuti al GC, nel corso della seconda prova di pirolisi.

FID	Area media picco (pA*s)
Picco 1 (Metano)	194,38
Picco 2 (Etilene)	439,6
Picco 3 (Etano)	685,59
Picco 4 (Propilene)	877,76
Picco 5 (Propano)	1169,35
Picco 6 (Non identificato: NI)	675,92
Picco 7 (NI)	1442,59

TCD	Area media picco (pA*s)
Idrogeno	1,732

Tabella A - 6: Aree medie dei picchi, ottenuti nel corso della II prova di pirolisi.

Nella Tabella A - 7, è riportato un riassunto dei risultati ottenuti nella seconda prova di pirolisi.

	Metano	Etilene	Etano	Propilene	Propano	Idrogeno
Area media picco (pA*s)	194,38	439,6	685,59	877,76	1169,35	1,732
x (% Volum.)	0,006	0,015	0,0071	0,0092	0,009	0,0922
l/min prodotti	0,0000288	0,0000721	3,4E-05	0,000044	0,000043	0,000443
mol/min prodotti	0,0000012	0,000003	1,4E-06	0,0000018	0,0000018	0,000018
g/min prodotti	0,0000192	0,000084	4,3E-05	0,0000774	0,0000793	0,000036
g_{tot} prodotti	0,00225	0,0098	0,005	0,0091	0,0093	0,0042
Portata gas tot (g/min)	0,00034					
Resa 1 (%)	0,08	0,34	0,17	0,31	0,32	0,1
Resa 2 (%)	0,2	1	0,54	0,97	1	0,45
Resa 3 (%)	5,7	24,8	12,6	22,8	23,4	10,7

Tabella A - 7: Riassunto dei risultati ottenuti nella II prova di pirolisi.

Nella Tabella A - 8, si riportano tutti i dati misurati e calcolati durante la seconda prova di pirolisi.

	Dato misurato/calcolato	Dati assoluti	Dati relativi (%)
(Peso estrusore + LLDPE)_i	misurato	1230,05 g	
(Peso tubo in pirex)_i	misurato	232,78 g	

(Peso pallone a tre colli)_i	misurato	349,26 g	
(Peso filtro)_i	misurato	164,48 g	
(Peso estrusore + LLDPE)_f	misurato	1227,12 g	
(Peso tubo in pirex)_f	misurato	233,13 g	
(Peso pallone a tre colli)_f	misurato	351,05 g	
(Peso filtro)_f	misurato	164,69 g	
LLDPE alimentato	calcolato	2,93 g	
Residuo	calcolato	2,00 g	68,3
Oli	calcolato	0,35 g	11,9
LLDPE pirolizzato	calcolato	0,93 g	31,7
LLDPE pirolizzato	misurato	0,39 g	
Gas di pirolisi	calcolato	0,58 g	19,8
Gas di pirolisi	misurato	0,04 g	1,36
t_{prova}	misurato	117 min	
Portata LLDPE alimentato	calcolato	0,025 g/min	
Portata residuo	calcolato	0,017 g/min	
Portata oli	calcolato	0,003 g/min	
Portata LLDPE pirolizzato	calcolato	0,00795 g/min	
Portata gas di pirolisi	calcolato	0,00496 g/min	
Portata gas di pirolisi	misurato	0,00034 g/min	

Tabella A - 8: Dati misurati e calcolati durante la II prova di pirolisi.

III prova

Nella Tabella A - 9, sono indicate le condizioni operative della terza prova di pirolisi.

Polimero alimentato	LLDPE setacciato
T_{forno} (°C)	700
T_{GC} (°C)	Varie rampe di temperatura
P_{riduttore} (bar, relativi)	2
Flusso_{He} (ml/min)	505,476

Tabella A - 9: Condizioni operative della III prova di pirolisi.

Nella Tabella A - 10, sono riportate le aree medie dei picchi, riconosciuti al GC, nel corso della terza prova di pirolisi.

FID	Area media picco (pA*s)
Picco 1 (Metano)	96,82
Picco 2 (Etilene)	155,49
Picco 3 (Etano)	39,44
Picco 4 (Propilene)	31,75
Picco 5 (Propano)	27,19
Picco 6 (NI)	22,57

TCD	Area media picco (pA*s)
Idrogeno	2,82

Tabella A - 10: Aree medie dei picchi, ottenuti nel corso della III prova di pirolisi.

Nella Tabella A - 11, è riportato un riassunto dei risultati ottenuti nella terza prova di pirolisi.

	Metano	Etilene	Etano	Propilene	Propano	Idrogeno
Area media picco (pA*s)	96,82	155,49	39,44	31,75	27,19	2,82
x (% Volum.)	0,0036	0,012	0,00025	0,00051	0,0000029	0,12
l/min prodotti	0,0000182	0,000061	1,3E-06	0,0000026	1,4 E-08	0,00062
mol/min prodotti	0,0000007	0,0000025	5,4 E-08	0,0000001	6,1 E-10	0,000026
g/min prodotti	0,0000122	0,00007	1,6E-06	0,0000045	2,6 E-08	0,000052
g_{tot} prodotti	0,0022	0,013	0,00029	0,00082	0,000005	0,0095
Portata gas tot (g/min)	0,00014					
Resa 1 (%)	0,1	0,6	0,01	0,04	0,0002	0,4
Resa 2 (%)	0,1	0,7	0,02	0,045	0,0003	0,5

Resa 3 (%)	8,7	50	1,2	3,1	0,02	37
-------------------	-----	----	-----	-----	------	----

Tabella A - 11: Riassunto dei risultati ottenuti nella III prova di pirolisi.

Nella Tabella A - 12, si riportano tutti i dati misurati e calcolati durante la terza prova di pirolisi.

	Dato misurato/calcolato	Dati assoluti	Dati relativi (%)
(Peso estrusore + LLDPE)_i	misurato	1230,6 g	
(Peso tubo in pirex)_i	misurato	232,79 g	
(Peso pallone a tre colli)_i	misurato	152,68 g	
(Peso filtro)_i	misurato	138,16 g	
(Peso estrusore + LLDPE)_f	misurato	1228,36 g	
(Peso tubo in pirex)_f	misurato	233,89 g	
(Peso pallone a tre colli)_f	misurato	152,91 g	
(Peso filtro)_f	misurato	138,32 g	
LLDPE alimentato	calcolato	2,24 g	
Residuo	calcolato	0,39 g	17,4
Oli	calcolato	1,1 g	49,1
LLDPE pirolizzato	calcolato	1,85 g	82,6
LLDPE pirolizzato	misurato	1,126 g	
Gas di pirolisi	calcolato	0,75 g	33,5
Gas di pirolisi	misurato	0,026 g	1,2
t_{prova}	misurato	182 min	
Portata LLDPE alimentato	calcolato	0,012 g/min	
Portata residuo	calcolato	0,0021 g/min	
Portata oli	calcolato	0,0060 g/min	
Portata LLDPE pirolizzato	calcolato	0,010 g/min	
Portata gas di pirolisi	calcolato	0,0041 g/min	
Portata gas di pirolisi	misurato	0,00014 g/min	

Tabella A - 12: Dati misurati e calcolati durante la III prova di pirolisi.

IV prova

Nella Tabella A - 13, sono indicate le condizioni operative della quarta prova di pirolisi.

Polimero alimentato	LLDPE setacciato
T_{forno} (°C)	700
T_{GC} (°C)	Varie rampe di temperatura
P_{riduttore} (bar, relativi)	3
Flusso_{He} (ml/min)	471,055

Tabella A - 13: Condizioni operative della IV prova di pirolisi.

Nella Tabella A - 14, sono riportate le aree medie dei picchi, riconosciuti al GC, nel corso della quarta prova di pirolisi.

FID	Area media picco (pA*s)
Picco 1 (Metano)	1677,83
Picco 2 (Etilene)	3848,96
Picco 3 (Etano)	1193,85
Picco 4 (Propilene)	2911,98
Picco 5 (Propano)	253,57
Picco 6 (NI)	1631,4
Picco 7 (NI)	287,8

TCD	Area media picco (pA*s)
Idrogeno	2,63

Tabella A - 14: Aree medie dei picchi, ottenuti nel corso della IV prova di pirolisi.

Nella Tabella A - 15, è riportato un riassunto dei risultati ottenuti nella quarta prova di pirolisi.

	Metano	Etilene	Etano	Propilene	Propano	Idrogeno
Area media picco (pA*s)	1677,83	3848,96	1193,85	2911,98	253,57	2,63
x (% Volum.)	0,042	0,051	0,012	0,03	0,0018	0,12
l/min prodotti	0,000198	0,00024	5,6E-05	0,00014	0,0000085	0,00056
mol/min prodotti	0,0000082	0,00001	2,3E-06	0,0000058	0,0000003	0,000023
g/min prodotti	0,000132	0,00028	0,00007	0,00024	0,0000155	0,000046
g_{tot} prodotti	0,0011	0,0024	0,0006	0,002	0,00013	0,0004
Portata gas tot (g/min)	0,00078					
Resa 1 (%)	0,02	0,05	0,01	0,04	0,003	0,009
Resa 2 (%)	0,2	0,5	0,1	0,4	0,3	0,08
Resa 3 (%)	16,9	35,9	8,8	30,7	1,9	5,8

Tabella A - 15: Riassunto dei risultati ottenuti nella IV prova di pirolisi.

Nella Tabella A - 16, si riportano tutti i dati misurati e calcolati durante la quarta prova di pirolisi.

	Dato misurato/calcolato	Dati assoluti	Dati relativi (%)
(Peso estrusore + LLDPE)_i	misurato	1228,4 g	
(Peso tubo in pirex)_i	misurato	232,81 g	
(Peso pallone a tre colli)_i	misurato	152,69 g	
(Peso filtro)_i	misurato	138,62 g	
(Peso estrusore + LLDPE)_f	misurato	1223,87 g	
(Peso tubo in pirex)_f	misurato	233,01 g	
(Peso pallone a tre colli)_f	misurato	156,55 g	
(Peso filtro)_f	misurato	138,8 g	

LLDPE alimentato	calcolato	4,53 g	
Residuo	calcolato	4,04 g	89,2
Oli	calcolato	0,2 g	4,4
LLDPE pirolizzato	calcolato	0,49 g	10,8
LLDPE pirolizzato	misurato	0,20663 g	
Gas di pirolisi	calcolato	0,29 g	6,4
Gas di pirolisi	misurato	0,00663 g	0,15
t_{prova}	misurato	8,518 min	
Portata LLDPE alimentato	calcolato	0,532 g/min	
Portata residuo	calcolato	0,474 g/min	
Portata oli	calcolato	0,0235 g/min	
Portata LLDPE pirolizzato	calcolato	0,0575 g/min	
Portata gas di pirolisi	calcolato	0,034 g/min	
Portata gas di pirolisi	misurato	0,00078 g/min	

Tabella A - 16: Dati misurati e calcolati durante la IV prova di pirolisi.

APPENDICE B. Impianto a 2 stadi per pirolisi e cracking di PE

Prove I gruppo

La Tabella B - 1 riporta le portate ponderali in g/min dei vari composti, con riferimento alla prova eseguita impostando il profilo T(t) tipo A.

t [min]	T [°C]	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	C ₃ H ₆	H ₂ O
20,80	187	0,0000	0,0002	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0013
25,97	199	0,0004	0,0002	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0010
31,13	213	0,0004	0,0002	0,0001	0,0000	0,0001	0,0000	0,0009
36,30	226	0,0004	0,0002	0,0001	0,0000	0,0001	0,0000	0,0007
41,47	239	0,0004	0,0002	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0006
46,63	252	0,0004	0,0002	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0006
51,80	265	0,0004	0,0002	0,0001	0,0000	0,0001	0,0000	0,0005
56,97	278	0,0004	0,0002	0,0002	0,0000	0,0001	0,0000	0,0005
62,13	290	0,0004	0,0002	0,0002	0,0000	0,0000	0,0000	0,0005
67,30	304	0,0004	0,0002	0,0002	0,0000	0,0001	0,0000	0,0005
72,47	316	0,0004	0,0002	0,0002	0,0000	0,0001	0,0000	0,0004
77,63	329	0,0004	0,0002	0,0002	0,0001	0,0001	0,0000	0,0004
82,80	342	0,0004	0,0003	0,0002	0,0001	0,0001	0,0000	0,0004
87,97	355	0,0004	0,0003	0,0002	0,0001	0,0001	0,0000	0,0004
93,13	369	0,0004	0,0003	0,0004	0,0001	0,0001	0,0000	0,0004
98,30	381	0,0005	0,0003	0,0008	0,0001	0,0002	0,0000	0,0004
103,47	395	0,0008	0,0002	0,0021	0,0001	0,0004	0,0000	0,0004
108,63	407	0,0023	0,0002	0,0067	0,0002	0,0014	0,0002	0,0004
113,80	420	0,0134	0,0003	0,0323	0,0004	0,0041	0,0007	0,0005
118,97	434	0,0487	0,0003	0,1027	0,0020	0,0083	0,0029	0,0007
124,13	443	0,0301	0,0002	0,0665	0,0012	0,0064	0,0016	0,0006
129,30	447	0,0064	0,0002	0,0165	0,0003	0,0026	0,0004	0,0004
134,47	448	0,0022	0,0002	0,0066	0,0002	0,0014	0,0002	0,0004
139,63	449	0,0013	0,0002	0,0038	0,0002	0,0010	0,0001	0,0004
144,80	450	0,0009	0,0002	0,0026	0,0002	0,0008	0,0001	0,0004
149,97	450	0,0008	0,0002	0,0020	0,0001	0,0006	0,0001	0,0004
155,13	450	0,0007	0,0002	0,0017	0,0001	0,0005	0,0001	0,0004
160,30	450	0,0006	0,0002	0,0014	0,0001	0,0005	0,0001	0,0004
165,47	450	0,0006	0,0002	0,0014	0,0001	0,0004	0,0001	0,0004
170,63	450	0,0006	0,0002	0,0012	0,0001	0,0004	0,0001	0,0004
175,80	450	0,0005	0,0002	0,0010	0,0001	0,0003	0,0001	0,0004
180,97	450	0,0005	0,0002	0,0009	0,0001	0,0003	0,0001	0,0004
186,13	450	0,000520	0,000194	0,000899	0,000140	0,000300	0,000071	0,000376
191,30	450	0,00052	0,00020	0,00088	0,00014	0,00029	0,00007	0,00038
196,47	450	0,00050	0,00021	0,00080	0,00014	0,00027	0,00007	0,00037
201,63	450	0,00048	0,00021	0,00072	0,00014	0,00025	0,00006	0,00038
206,80	450	0,00047	0,00022	0,00066	0,00014	0,00023	0,00006	0,00036
211,97	450	0,00046	0,00022	0,00062	0,00014	0,00022	0,00006	0,00034
217,13	450	0,00046	0,00023	0,00058	0,00014	0,00020	0,00006	0,00033
222,30	450	0,00044	0,00024	0,00050	0,00013	0,00018	0,00006	0,00032
227,47	450	0,00044	0,00024	0,00048	0,00013	0,00018	0,00005	0,00031
232,63	450	0,00044	0,00025	0,00048	0,00013	0,00018	0,00006	0,00030
237,80	450	0,00043	0,00025	0,00045	0,00013	0,00017	0,00006	0,00029
242,97	450	0,00042	0,00026	0,00041	0,00013	0,00016	0,00000	0,00028
248,13	450	0,00042	0,00026	0,00041	0,00013	0,00016	0,00000	0,00026
253,30	450	0,00042	0,00026	0,00040	0,00013	0,00015	0,00000	0,00025
258,47	450	0,00042	0,00027	0,00037	0,00013	0,00015	0,00000	0,00025
263,63	450	0,00042	0,00027	0,00037	0,00013	0,00015	0,00000	0,00024
268,80	450	0,00041	0,00028	0,00034	0,00013	0,00014	0,00000	0,00024
273,97	450	0,00041	0,00028	0,00032	0,00013	0,00013	0,00000	0,00023
279,13	450	0,00041	0,00028	0,00031	0,00013	0,00013	0,00000	0,00023
284,30	450	0,00040	0,00029	0,00031	0,00013	0,00013	0,00000	0,00022
289,47	450	0,00040	0,00029	0,00029	0,00013	0,00013	0,00000	0,00022
294,63	450	0,00040	0,00029	0,00028	0,00013	0,00012	0,00000	0,00022
299,80	450	0,00040	0,00029	0,00027	0,00013	0,00012	0,00000	0,00022
304,97	450	0,00039	0,00029	0,00024	0,00013	0,00011	0,00000	0,00021

310,13	450	0,00039	0,00029	0,00024	0,00013	0,00011	0,00000	0,00021
315,30	450	0,00039	0,00029	0,00024	0,00013	0,00011	0,00000	0,00021
320,47	450	0,00039	0,00029	0,00024	0,00013	0,00011	0,00000	0,00021
325,63	450	0,00039	0,00029	0,00023	0,00013	0,00011	0,00000	0,00021

t [min]	T [°C]	1-3C ₄ H ₆	H ₂	O ₂	N ₂	gas totali
20,80	187	0,0000	0,0000	0,0001	0,0003	0,0001
25,97	199	0,0000	0,0000	0,0001	0,0002	0,0005
31,13	213	0,0000	0,0000	0,0001	0,0002	0,0005
36,30	226	0,0000	0,0000	0,0001	0,0002	0,0006
41,47	239	0,0000	0,0000	0,0001	0,0002	0,0006
46,63	252	0,0000	0,0000	0,0001	0,0002	0,0006
51,80	265	0,0000	0,0000	0,0001	0,0002	0,0006
56,97	278	0,0000	0,0000	0,0001	0,0002	0,0007
62,13	290	0,0000	0,0000	0,0001	0,0002	0,0007
67,30	304	0,0000	0,0000	0,0001	0,0002	0,0007
72,47	316	0,0000	0,0000	0,0001	0,0002	0,0007
77,63	329	0,0000	0,0000	0,0001	0,0002	0,0008
82,80	342	0,0000	0,0000	0,0001	0,0002	0,0009
87,97	355	0,0000	0,0000	0,0001	0,0002	0,0009
93,13	369	0,0000	0,0000	0,0001	0,0002	0,0011
98,30	381	0,0000	0,0000	0,0001	0,0002	0,0017
103,47	395	0,0000	0,0001	0,0001	0,0002	0,0035
108,63	407	0,0000	0,0003	0,0001	0,0002	0,0108
113,80	420	0,0003	0,0017	0,0001	0,0002	0,0513
118,97	434	0,0002	0,0043	0,0001	0,0003	0,1649
124,13	443	0,0003	0,0032	0,0001	0,0003	0,1062
129,30	447	0,0002	0,0009	0,0001	0,0002	0,0265
134,47	448	0,0001	0,0003	0,0001	0,0002	0,0108
139,63	449	0,0001	0,0002	0,0001	0,0002	0,0065
144,80	450	0,0001	0,0001	0,0001	0,0002	0,0047
149,97	450	0,0001	0,0001	0,0001	0,0002	0,0037
155,13	450	0,0001	0,0001	0,0001	0,0002	0,0033
160,30	450	0,0001	0,0001	0,0001	0,0002	0,0029
165,47	450	0,0001	0,0001	0,0001	0,0002	0,0027
170,63	450	0,0001	0,0001	0,0001	0,0002	0,0025
175,80	450	0,0001	0,0000	0,0001	0,0002	0,0022
180,97	450	0,0001	0,0000	0,0001	0,0002	0,0021
186,13	450	0,000054	0,000037	0,000064	0,000211	0,0020
191,30	450	0,00005	0,00004	0,00006	0,00021	0,0020
196,47	450	0,00005	0,00003	0,00007	0,00021	0,0019
201,63	450	0,00005	0,00003	0,00007	0,00022	0,0018
206,80	450	0,00005	0,00003	0,00007	0,00022	0,0017
211,97	450	0,00005	0,00003	0,00006	0,00021	0,0016
217,13	450	0,00005	0,00003	0,00006	0,00021	0,0015
222,30	450	0,00005	0,00002	0,00006	0,00021	0,0014
227,47	450	0,00004	0,00002	0,00006	0,00021	0,0014
232,63	450	0,00004	0,00002	0,00006	0,00021	0,0014
237,80	450	0,00000	0,00002	0,00006	0,00021	0,0013
242,97	450	0,00004	0,00002	0,00006	0,00021	0,0012
248,13	450	0,00005	0,00002	0,00006	0,00021	0,0012
253,30	450	0,00004	0,00002	0,00006	0,00021	0,0012
258,47	450	0,00005	0,00002	0,00006	0,00019	0,0012
263,63	450	0,00005	0,00002	0,00006	0,00021	0,0012
268,80	450	0,00004	0,00002	0,00006	0,00021	0,0011
273,97	450	0,00005	0,00001	0,00007	0,00022	0,0011
279,13	450	0,00004	0,00001	0,00006	0,00021	0,0011
284,30	450	0,00004	0,00001	0,00007	0,00021	0,0011
289,47	450	0,00004	0,00001	0,00006	0,00021	0,0011
294,63	450	0,00005	0,00001	0,00006	0,00021	0,0011
299,80	450	0,00005	0,00001	0,00007	0,00022	0,0010
304,97	450	0,00004	0,00001	0,00006	0,00019	0,0010
310,13	450	0,00005	0,00001	0,00006	0,00020	0,0010
315,30	450	0,00004	0,00001	0,00006	0,00021	0,0010
320,47	450	0,00004	0,00001	0,00006	0,00020	0,0010
325,63	450	0,00005	0,00001	0,00006	0,00020	0,0010

Tabella B - 1: Portate ponderali in g/min dei vari composti nella prova con profilo T(t) tipo A.

La Tabella B - 2 riporta le portate ponderali in g/min dei vari composti, con riferimento alla prova eseguita impostando il profilo T(t) tipo B.

t [min]	T [°C]	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	C ₃ H ₆	H ₂ O
0,00	135	0,0000	0,0059	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0038
5,17	142	0,0004	0,0009	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0022
10,33	156	0,0004	0,0003	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0015
15,50	171	0,0004	0,0002	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0010
20,67	188	0,0004	0,0002	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0008
25,83	205	0,0004	0,0002	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0007
31,00	222	0,0004	0,0002	0,0001	0,0001	0,0000	0,0000	0,0006
36,17	239	0,0004	0,0002	0,0002	0,0000	0,0000	0,0000	0,0005
41,33	257	0,0004	0,0002	0,0002	0,0000	0,0000	0,0000	0,0005
46,50	274	0,0004	0,0002	0,0002	0,0000	0,0000	0,0000	0,0005
51,67	291	0,0004	0,0002	0,0003	0,0001	0,0000	0,0000	0,0004
56,83	309	0,0004	0,0002	0,0003	0,0001	0,0000	0,0000	0,0004
62,00	326	0,0004	0,0002	0,0003	0,0001	0,0000	0,0000	0,0004
67,17	343	0,0004	0,0002	0,0004	0,0001	0,0001	0,0000	0,0004
72,33	360	0,0004	0,0002	0,0004	0,0001	0,0001	0,0000	0,0004
77,50	378	0,0005	0,0002	0,0008	0,0001	0,0001	0,0001	0,0004
82,67	396	0,0009	0,0002	0,0022	0,0002	0,0001	0,0001	0,0004
87,83	412	0,0034	0,0002	0,0099	0,0002	0,0015	0,0003	0,0004
93,00	430	0,0371	0,0002	0,0826	0,0017	0,0063	0,0024	0,0006
98,17	441	0,0466	0,0002	0,1031	0,0024	0,0073	0,0031	0,0007
103,33	447	0,0133	0,0002	0,0335	0,0006	0,0039	0,0008	0,0005
108,50	448	0,0036	0,0002	0,0106	0,0002	0,0019	0,0003	0,0004
113,67	449	0,0017	0,0002	0,0052	0,0002	0,0012	0,0002	0,0004
118,83	450	0,0011	0,0002	0,0034	0,0002	0,0008	0,0001	0,0003
124,00	450	0,0009	0,0002	0,0026	0,0002	0,0007	0,0001	0,0003
129,17	450	0,0008	0,0002	0,0020	0,0001	0,0006	0,0001	0,0004
134,33	450	0,0007	0,0002	0,0017	0,0001	0,0005	0,0001	0,0003
139,50	450	0,0006	0,0002	0,0015	0,0001	0,0004	0,0001	0,0004
144,67	450	0,0006	0,0002	0,0014	0,0001	0,0004	0,0001	0,0004
149,83	450	0,0006	0,0002	0,0012	0,0001	0,0004	0,0001	0,0004
155,00	450	0,0006	0,0002	0,0011	0,0001	0,0003	0,0001	0,0004
160,17	450	0,0005	0,0002	0,0011	0,0001	0,0003	0,0001	0,0004
165,33	450	0,000524	0,000187	0,000946	0,000141	0,000288	0,000078	0,000373
170,50	450	0,00050	0,00019	0,00085	0,00014	0,00026	0,00008	0,00036
175,67	450	0,00050	0,00019	0,00081	0,00014	0,00025	0,00007	0,00033
180,83	450	0,00049	0,00020	0,00075	0,00014	0,00024	0,00006	0,00032
186,00	450	0,00047	0,00020	0,00066	0,00014	0,00021	0,00006	0,00032
191,17	450	0,00047	0,00020	0,00066	0,00014	0,00021	0,00006	0,00030
196,33	450	0,00046	0,00020	0,00062	0,00014	0,00020	0,00006	0,00029
201,50	450	0,00045	0,00021	0,00058	0,00014	0,00019	0,00006	0,00028
206,67	450	0,00044	0,00021	0,00051	0,00014	0,00017	0,00006	0,00027
211,83	450	0,00044	0,00021	0,00051	0,00014	0,00017	0,00005	0,00027
217,00	450	0,00044	0,00022	0,00049	0,00014	0,00017	0,00005	0,00026
222,17	450	0,00043	0,00022	0,00048	0,00013	0,00016	0,00007	0,00000
227,33	450	0,00042	0,00023	0,00044	0,00013	0,00015	0,00005	0,00000
232,50	450	0,00042	0,00023	0,00041	0,00013	0,00015	0,00005	0,00026
237,67	450	0,00042	0,00023	0,00039	0,00013	0,00014	0,00005	0,00026
242,83	450	0,00041	0,00024	0,00034	0,00013	0,00013	0,00005	0,00025
248,00	450	0,00041	0,00024	0,00033	0,00013	0,00012	0,00006	0,00024
253,17	450	0,00041	0,00025	0,00033	0,00013	0,00012	0,00005	0,00024
258,33	450	0,00040	0,00026	0,00030	0,00013	0,00012	0,00005	0,00023
263,50	450	0,00040	0,00026	0,00029	0,00013	0,00011	0,00004	0,00022
268,67	450	0,00040	0,00027	0,00027	0,00013	0,00011	0,00005	0,00023
273,83	450	0,00039	0,00027	0,00025	0,00013	0,00010	0,00000	0,00021
279,00	450	0,00039	0,00028	0,00025	0,00013	0,00011	0,00000	0,00021
284,17	450	0,00039	0,00028	0,00025	0,00013	0,00010	0,00000	0,00021
289,33	450	0,00039	0,00029	0,00023	0,00013	0,00010	0,00000	0,00020
294,50	450	0,00039	0,00029	0,00022	0,00013	0,00010	0,00000	0,00028
299,67	450	0,00039	0,00030	0,00020	0,00013	0,00009	0,00000	0,00028
304,83	450	0,00039	0,00030	0,00020	0,00013	0,00009	0,00000	0,00027
310,00	450	0,00038	0,00030	0,00019	0,00013	0,00009	0,00000	0,00027

315,17	450	0,00038	0,00031	0,00019	0,00013	0,00009	0,00000	0,00026
320,33	450	0,00038	0,00031	0,00019	0,00013	0,00009	0,00000	0,00026
325,50	450	0,00038	0,00031	0,00018	0,00013	0,00009	0,00000	0,00026

t [min]	T [°C]	1-3C ₄ H ₆	H ₂	O ₂	N ₂	gas totali
0,00	135	0,0000	0,0000	0,0214	0,0704	0,0016
5,17	142	0,0000	0,0000	0,0024	0,0077	0,0006
10,33	156	0,0000	0,0000	0,0003	0,0010	0,0005
15,50	171	0,0000	0,0000	0,0001	0,0003	0,0004
20,67	188	0,0000	0,0000	0,0001	0,0002	0,0004
25,83	205	0,0000	0,0000	0,0001	0,0002	0,0005
31,00	222	0,0000	0,0000	0,0001	0,0002	0,0007
36,17	239	0,0000	0,0000	0,0001	0,0002	0,0006
41,33	257	0,0000	0,0000	0,0001	0,0002	0,0007
46,50	274	0,0000	0,0001	0,0001	0,0002	0,0007
51,67	291	0,0000	0,0001	0,0001	0,0002	0,0009
56,83	309	0,0000	0,0001	0,0001	0,0002	0,0009
62,00	326	0,0000	0,0001	0,0001	0,0002	0,0010
67,17	343	0,0000	0,0000	0,0001	0,0002	0,0010
72,33	360	0,0001	0,0000	0,0001	0,0002	0,0012
77,50	378	0,0001	0,0001	0,0001	0,0002	0,0017
82,67	396	0,0001	0,0001	0,0001	0,0002	0,0037
87,83	412	0,0004	0,0005	0,0001	0,0002	0,0157
93,00	430	0,0041	0,0034	0,0001	0,0003	0,1342
98,17	441	0,0052	0,0039	0,0001	0,0003	0,1678
103,33	447	0,0016	0,0017	0,0001	0,0003	0,0538
108,50	448	0,0005	0,0005	0,0001	0,0002	0,0172
113,67	449	0,0002	0,0002	0,0001	0,0002	0,0086
118,83	450	0,0002	0,0001	0,0001	0,0002	0,0059
124,00	450	0,0001	0,0001	0,0001	0,0002	0,0047
129,17	450	0,0001	0,0001	0,0001	0,0002	0,0037
134,33	450	0,0001	0,0001	0,0001	0,0002	0,0032
139,50	450	0,0001	0,0001	0,0001	0,0002	0,0030
144,67	450	0,0001	0,0001	0,0001	0,0002	0,0029
149,83	450	0,0001	0,0001	0,0001	0,0002	0,0025
155,00	450	0,0001	0,0000	0,0001	0,0002	0,0024
160,17	450	0,0001	0,0000	0,0001	0,0002	0,0023
165,33	450	0,000093	0,000041	0,000071	0,000234	0,0021
170,50	450	0,00009	0,00004	0,00007	0,00023	0,0020
175,67	450	0,00008	0,00003	0,00007	0,00024	0,0019
180,83	450	0,00009	0,00003	0,00007	0,00023	0,0018
186,00	450	0,00008	0,00003	0,00007	0,00023	0,0017
191,17	450	0,00008	0,00003	0,00007	0,00023	0,0017
196,33	450	0,00008	0,00003	0,00007	0,00023	0,0016
201,50	450	0,00008	0,00002	0,00007	0,00023	0,0016
206,67	450	0,00008	0,00002	0,00007	0,00023	0,0015
211,83	450	0,00008	0,00002	0,00007	0,00023	0,0014
217,00	450	0,00008	0,00002	0,00007	0,00023	0,0014
222,17	450	0,00008	0,00002	0,00007	0,00023	0,0014
227,33	450	0,00008	0,00002	0,00007	0,00023	0,0013
232,50	450	0,00007	0,00002	0,00007	0,00023	0,0013
237,67	450	0,00007	0,00002	0,00007	0,00023	0,0013
242,83	450	0,00008	0,00001	0,00007	0,00023	0,0012
248,00	450	0,00008	0,00001	0,00007	0,00023	0,0012
253,17	450	0,00008	0,00001	0,00007	0,00023	0,0012
258,33	450	0,00007	0,00001	0,00007	0,00023	0,0011
263,50	450	0,00007	0,00001	0,00007	0,00023	0,0011
268,67	450	0,00007	0,00001	0,00007	0,00023	0,0011
273,83	450	0,00008	0,00001	0,00007	0,00023	0,0010
279,00	450	0,00007	0,00001	0,00007	0,00023	0,0010
284,17	450	0,00007	0,00001	0,00007	0,00024	0,0010
289,33	450	0,00000	0,00001	0,00007	0,00023	0,0009
294,50	450	0,00000	0,00001	0,00007	0,00023	0,0009
299,67	450	0,00000	0,00001	0,00007	0,00024	0,0009
304,83	450	0,00000	0,00001	0,00007	0,00023	0,0009
310,00	450	0,00000	0,00001	0,00007	0,00023	0,0009
315,17	450	0,00000	0,00001	0,00007	0,00023	0,0009
320,33	450	0,00000	0,00001	0,00007	0,00023	0,0009

325,50	450	0,00000	0,00001	0,00007	0,00023	0,0009
--------	-----	---------	---------	---------	---------	--------

Tabella B - 2: Portate ponderali in g/min dei vari composti nella prova con profilo T(t) tipo B.

La Tabella B - 3 riporta le portate ponderali in g/min dei vari composti, con riferimento alla prova eseguita impostando il profilo T(t) tipo C.

t [min]	T [°C]	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	C ₃ H ₆	H ₂ O
0,00	135	0,0000	0,0002	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000	0,0023
5,17	141	0,0004	0,0002	0,0001	0,0001	0,0000	0,0000	0,0016
10,33	157	0,0004	0,0002	0,0001	0,0001	0,0000	0,0000	0,0012
15,50	174	0,0004	0,0002	0,0001	0,0001	0,0000	0,0000	0,0009
20,67	195	0,0004	0,0002	0,0002	0,0001	0,0000	0,0000	0,0007
25,83	216	0,0004	0,0002	0,0002	0,0001	0,0000	0,0000	0,0006
31,00	237	0,0004	0,0002	0,0003	0,0001	0,0000	0,0000	0,0005
36,17	259	0,0004	0,0002	0,0003	0,0001	0,0000	0,0000	0,0005
41,33	280	0,0004	0,0002	0,0004	0,0001	0,0000	0,0000	0,0005
46,50	302	0,0004	0,0002	0,0005	0,0001	0,0000	0,0000	0,0005
51,67	323	0,0004	0,0002	0,0005	0,0001	0,0000	0,0000	0,0004
56,83	345	0,0005	0,0002	0,0006	0,0001	0,0001	0,0000	0,0004
62,00	366	0,0005	0,0002	0,0009	0,0001	0,0001	0,0000	0,0004
67,17	388	0,0008	0,0002	0,0018	0,0001	0,0001	0,0001	0,0004
72,33	410	0,0035	0,0002	0,0108	0,0002	0,0001	0,0003	0,0004
77,50	431	0,0500	0,0002	0,1141	0,0026	0,0070	0,0041	0,0007
82,67	442	0,0418	0,0001	0,0972	0,0024	0,0061	0,0035	0,0006
87,83	447	0,0101	0,0001	0,0282	0,0004	0,0034	0,0007	0,0004
93,00	449	0,0021	0,0001	0,0069	0,0002	0,0014	0,0002	0,0004
98,17	449	0,0016	0,0001	0,0054	0,0002	0,0011	0,0002	0,0003
103,33	450	0,0010	0,0001	0,0030	0,0002	0,0007	0,0002	0,0003
108,50	450	0,0009	0,0001	0,0025	0,0002	0,0006	0,0001	0,0003
113,67	450	0,0008	0,0001	0,0020	0,0002	0,0005	0,0001	0,0003
118,83	450	0,0007	0,0001	0,0020	0,0002	0,0005	0,0001	0,0003
124,00	450	0,0006	0,0001	0,0015	0,0001	0,0004	0,0001	0,0003
129,17	450	0,0006	0,0001	0,0012	0,0001	0,0003	0,0001	0,0003
134,33	450	0,0005	0,0001	0,0010	0,0001	0,0003	0,0001	0,0003
139,50	450	0,0005	0,0001	0,0010	0,0001	0,0003	0,0001	0,0003
144,67	450	0,0005	0,0001	0,0009	0,0001	0,0002	0,0001	0,0003
149,83	450	0,0005	0,0001	0,0008	0,0001	0,0002	0,0001	0,0003
155,00	450	0,0005	0,0001	0,0008	0,0001	0,0002	0,0001	0,0003
160,17	450	0,0005	0,0001	0,0007	0,0001	0,0002	0,0001	0,0003
165,33	450	0,000469	0,000086	0,000704	0,000139	0,000207	0,000067	0,000273
170,50	450	0,00046	0,00009	0,00064	0,00014	0,00019	0,00007	0,00026
175,67	450	0,00045	0,00009	0,00060	0,00014	0,00018	0,00007	0,00026
180,83	450	0,00045	0,00009	0,00063	0,00014	0,00019	0,00007	0,00026
186,00	450	0,00044	0,00009	0,00057	0,00014	0,00017	0,00007	0,00026
191,17	450	0,00043	0,00009	0,00049	0,00014	0,00016	0,00007	0,00025
196,33	450	0,00044	0,00010	0,00056	0,00014	0,00017	0,00007	0,00025
201,50	450	0,00043	0,00010	0,00052	0,00014	0,00016	0,00007	0,00025
206,67	450	0,00042	0,00010	0,00042	0,00013	0,00014	0,00006	0,00024
211,83	450	0,00043	0,00010	0,00047	0,00013	0,00015	0,00006	0,00024
217,00	450	0,00042	0,00010	0,00041	0,00013	0,00014	0,00006	0,00025
222,17	450	0,00041	0,00010	0,00037	0,00013	0,00013	0,00006	0,00024
227,33	450	0,00043	0,00010	0,00048	0,00014	0,00015	0,00006	0,00025
232,50	450	0,00042	0,00010	0,00045	0,00013	0,00015	0,00006	0,00024
237,67	450	0,00041	0,00011	0,00040	0,00013	0,00014	0,00006	0,00024
242,83	450	0,00040	0,00011	0,00034	0,00013	0,00012	0,00005	0,00024
248,00	450	0,00042	0,00011	0,00041	0,00013	0,00014	0,00006	0,00024
253,17	450	0,00041	0,00011	0,00037	0,00013	0,00013	0,00006	0,00024
258,33	450	0,00040	0,00011	0,00034	0,00013	0,00012	0,00005	0,00024
263,50	450	0,00040	0,00011	0,00034	0,00013	0,00012	0,00005	0,00023
268,67	450	0,00041	0,00011	0,00036	0,00013	0,00013	0,00006	0,00023
273,83	450	0,00040	0,00011	0,00030	0,00013	0,00011	0,00005	0,00023
279,00	450	0,00039	0,00011	0,00028	0,00013	0,00011	0,00006	0,00023
284,17	450	0,00040	0,00011	0,00031	0,00013	0,00012	0,00005	0,00023

289,33	450	0,00039	0,00011	0,00029	0,00013	0,00011	0,00005	0,00023
294,50	450	0,00039	0,00012	0,00026	0,00013	0,00010	0,00006	0,00023
299,67	450	0,00039	0,00012	0,00029	0,00013	0,00011	0,00004	0,00023
304,83	450	0,00039	0,00012	0,00025	0,00013	0,00010	0,00000	0,00023
310,00	450	0,00039	0,00012	0,00023	0,00013	0,00010	0,00000	0,00022
315,17	450	0,00039	0,00012	0,00026	0,00013	0,00010	0,00000	0,00022
320,33	450	0,00039	0,00012	0,00027	0,00013	0,00011	0,00000	0,00022
325,50	450	0,00039	0,00012	0,00024	0,00013	0,00010	0,00000	0,00022

t [min]	T [°C]	1-3C ₄ H ₆	H ₂	O ₂	N ₂	gas totali
0,00	135	0,0000	0,0001	0,0002	0,0005	0,0002
5,17	141	0,0000	0,0001	0,0001	0,0004	0,0006
10,33	157	0,0000	0,0000	0,0001	0,0003	0,0007
15,50	174	0,0000	0,0000	0,0001	0,0003	0,0007
20,67	195	0,0000	0,0000	0,0001	0,0002	0,0007
25,83	216	0,0000	0,0000	0,0001	0,0002	0,0008
31,00	237	0,0000	0,0001	0,0001	0,0002	0,0009
36,17	259	0,0000	0,0001	0,0001	0,0002	0,0009
41,33	280	0,0000	0,0001	0,0001	0,0002	0,0010
46,50	302	0,0000	0,0001	0,0001	0,0002	0,0011
51,67	323	0,0000	0,0001	0,0001	0,0002	0,0011
56,83	345	0,0000	0,0001	0,0001	0,0002	0,0013
62,00	366	0,0000	0,0001	0,0001	0,0002	0,0017
67,17	388	0,0000	0,0001	0,0001	0,0002	0,0029
72,33	410	0,0000	0,0007	0,0001	0,0002	0,0151
77,50	431	0,0060	0,0039	0,0001	0,0003	0,1838
82,67	442	0,0051	0,0035	0,0001	0,0003	0,1561
87,83	447	0,0013	0,0013	0,0001	0,0002	0,0442
93,00	449	0,0003	0,0003	0,0001	0,0002	0,0112
98,17	449	0,0003	0,0002	0,0001	0,0002	0,0089
103,33	450	0,0002	0,0001	0,0001	0,0002	0,0052
108,50	450	0,0001	0,0001	0,0001	0,0002	0,0044
113,67	450	0,0001	0,0001	0,0001	0,0002	0,0037
118,83	450	0,0001	0,0001	0,0001	0,0002	0,0037
124,00	450	0,0001	0,0001	0,0001	0,0002	0,0029
129,17	450	0,0001	0,0001	0,0001	0,0002	0,0025
134,33	450	0,0001	0,0000	0,0001	0,0002	0,0022
139,50	450	0,0001	0,0000	0,0001	0,0002	0,0022
144,67	450	0,0001	0,0000	0,0001	0,0002	0,0020
149,83	450	0,0001	0,0000	0,0001	0,0002	0,0018
155,00	450	0,0001	0,0000	0,0001	0,0002	0,0018
160,17	450	0,0001	0,0000	0,0001	0,0002	0,0017
165,33	450	0,000095	0,000031	0,000063	0,000209	0,0017
170,50	450	0,00009	0,00003	0,00006	0,00021	0,0016
175,67	450	0,00009	0,00003	0,00006	0,00021	0,0016
180,83	450	0,00009	0,00003	0,00006	0,00021	0,0016
186,00	450	0,00009	0,00002	0,00006	0,00021	0,0015
191,17	450	0,00009	0,00002	0,00006	0,00021	0,0014
196,33	450	0,00008	0,00002	0,00006	0,00021	0,0015
201,50	450	0,00008	0,00002	0,00006	0,00021	0,0014
206,67	450	0,00009	0,00002	0,00006	0,00021	0,0013
211,83	450	0,00008	0,00002	0,00006	0,00021	0,0014
217,00	450	0,00009	0,00002	0,00006	0,00021	0,0013
222,17	450	0,00008	0,00002	0,00006	0,00021	0,0012
227,33	450	0,00009	0,00002	0,00006	0,00021	0,0014
232,50	450	0,00009	0,00002	0,00006	0,00021	0,0013
237,67	450	0,00008	0,00002	0,00006	0,00021	0,0012
242,83	450	0,00009	0,00002	0,00006	0,00021	0,0012
248,00	450	0,00008	0,00002	0,00006	0,00021	0,0013
253,17	450	0,00008	0,00002	0,00006	0,00021	0,0012
258,33	450	0,00008	0,00002	0,00006	0,00021	0,0012
263,50	450	0,00008	0,00002	0,00006	0,00021	0,0011
268,67	450	0,00007	0,00002	0,00006	0,00021	0,0012
273,83	450	0,00008	0,00001	0,00006	0,00021	0,0011
279,00	450	0,00008	0,00001	0,00006	0,00021	0,0011
284,17	450	0,00008	0,00001	0,00006	0,00021	0,0011
289,33	450	0,00008	0,00001	0,00006	0,00021	0,0011
294,50	450	0,00007	0,00001	0,00006	0,00021	0,0010

299,67	450	0,00007	0,00001	0,00006	0,00021	0,0011
304,83	450	0,00007	0,00001	0,00006	0,00021	0,0010
310,00	450	0,00007	0,00001	0,00006	0,00021	0,0009
315,17	450	0,00007	0,00001	0,00006	0,00021	0,0010
320,33	450	0,00007	0,00001	0,00006	0,00021	0,0010
325,50	450	0,00008	0,00001	0,00006	0,00021	0,0010

Tabella B - 3: Portate ponderali in g/min dei vari composti nella prova con profilo T(t) tipo C.

La Tabella B - 4 riporta le portate ponderali in g/min dei vari composti, con riferimento alla prova eseguita impostando il profilo T(t) tipo D.

t [min]	T [°C]	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	C ₃ H ₆	H ₂ O
0,00	136	0,0000	0,0003	0,0002	0,0000	0,0000	0,0000	0,0039
5,17	143	0,0004	0,0002	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0027
10,33	161	0,0004	0,0002	0,0001	0,0000	0,0001	0,0000	0,0019
15,50	186	0,0004	0,0002	0,0001	0,0000	0,0001	0,0000	0,0013
20,67	207	0,0004	0,0002	0,0002	0,0000	0,0000	0,0000	0,0010
25,83	232	0,0004	0,0002	0,0003	0,0000	0,0000	0,0000	0,0008
31,00	259	0,0004	0,0002	0,0003	0,0000	0,0000	0,0000	0,0007
36,17	284	0,0005	0,0001	0,0004	0,0000	0,0000	0,0000	0,0006
41,33	310	0,0005	0,0001	0,0005	0,0000	0,0001	0,0000	0,0006
46,50	336	0,0005	0,0001	0,0006	0,0000	0,0001	0,0000	0,0006
51,67	362	0,0006	0,0001	0,0010	0,0001	0,0001	0,0000	0,0005
56,83	387	0,0007	0,0001	0,0016	0,0001	0,0003	0,0001	0,0005
62,00	414	0,0048	0,0001	0,0140	0,0003	0,0021	0,0004	0,0006
67,17	434	0,0561	0,0002	0,1210	0,0027	0,0077	0,0041	0,0009
72,33	443	0,0495	0,0001	0,1084	0,0024	0,0071	0,0036	0,0008
77,50	448	0,0083	0,0001	0,0231	0,0003	0,0032	0,0005	0,0005
82,67	449	0,0028	0,0001	0,0089	0,0002	0,0018	0,0002	0,0004
87,83	449	0,0018	0,0001	0,0059	0,0002	0,0013	0,0002	0,0004
93,00	450	0,0010	0,0001	0,0031	0,0002	0,0008	0,0001	0,0004
98,17	450	0,0008	0,0001	0,0022	0,0002	0,0006	0,0001	0,0004
103,33	450	0,0008	0,0001	0,0020	0,0002	0,0006	0,0001	0,0004
108,50	450	0,0007	0,0001	0,0016	0,0001	0,0005	0,0001	0,0004
113,67	450	0,0006	0,0001	0,0014	0,0001	0,0004	0,0001	0,0004
118,83	450	0,0006	0,0001	0,0012	0,0001	0,0004	0,0001	0,0004
124,00	450	0,0006	0,0001	0,0012	0,0001	0,0004	0,0001	0,0004
129,17	450	0,0005	0,0001	0,0010	0,0001	0,0003	0,0001	0,0003
134,33	450	0,0005	0,0001	0,0009	0,0001	0,0003	0,0001	0,0003
139,50	450	0,0005	0,0001	0,0009	0,0001	0,0003	0,0001	0,0003
144,67	450	0,0005	0,0001	0,0009	0,0001	0,0003	0,0001	0,0003
149,83	450	0,0005	0,0001	0,0009	0,0001	0,0003	0,0001	0,0003
155,00	450	0,0005	0,0001	0,0007	0,0001	0,0002	0,0001	0,0003
160,17	450	0,0005	0,0001	0,0006	0,0001	0,0002	0,0001	0,0003
165,33	450	0,00048	0,00013	0,00069	0,00014	0,00023	0,00006	0,000277
170,50	450	0,00047	0,00013	0,00065	0,00014	0,00022	0,00007	0,00026
175,67	450	0,00045	0,00014	0,00057	0,00014	0,00020	0,00005	0,00026
180,83	450	0,00044	0,00014	0,00049	0,00014	0,00017	0,00006	0,00026
186,00	450	0,00045	0,00014	0,00054	0,00014	0,00019	0,00006	0,00025
191,17	450	0,00044	0,00015	0,00052	0,00014	0,00018	0,00006	0,00025
196,33	450	0,00044	0,00015	0,00047	0,00014	0,00017	0,00006	0,00025
201,50	450	0,00042	0,00016	0,00041	0,00013	0,00015	0,00004	0,00025
206,67	450	0,00043	0,00016	0,00043	0,00014	0,00016	0,00006	0,00024
211,83	450	0,00043	0,00016	0,00046	0,00014	0,00017	0,00006	0,00024
217,00	450	0,00042	0,00016	0,00041	0,00013	0,00015	0,00005	0,00024
222,17	450	0,00041	0,00017	0,00035	0,00013	0,00014	0,00005	0,00023
227,33	450	0,00041	0,00017	0,00033	0,00013	0,00013	0,00000	0,00023
232,50	450	0,00042	0,00018	0,00038	0,00013	0,00014	0,00006	0,00023
237,67	450	0,00043	0,00018	0,00042	0,00013	0,00016	0,00006	0,00023
242,83	450	0,00041	0,00018	0,00034	0,00013	0,00013	0,00000	0,00022
248,00	450	0,00041	0,00019	0,00031	0,00013	0,00013	0,00000	0,00022
253,17	450	0,00041	0,00019	0,00033	0,00013	0,00013	0,00005	0,00021
258,33	450	0,00041	0,00019	0,00036	0,00013	0,00014	0,00005	0,00021

263,50	450	0,00040	0,00019	0,00029	0,00013	0,00012	0,00000	0,00020
268,67	450	0,00040	0,00019	0,00028	0,00013	0,00012	0,00000	0,00020
273,83	450	0,00040	0,00019	0,00030	0,00013	0,00012	0,00000	0,00020
279,00	450	0,00041	0,00020	0,00032	0,00013	0,00013	0,00000	0,00019
284,17	450	0,00040	0,00020	0,00028	0,00013	0,00012	0,00000	0,00019
289,33	450	0,00040	0,00020	0,00025	0,00013	0,00011	0,00000	0,00019
294,50	450	0,00039	0,00020	0,00023	0,00013	0,00011	0,00000	0,00019
299,67	450	0,00040	0,00020	0,00027	0,00013	0,00012	0,00000	0,00018
304,83	450	0,00040	0,00019	0,00027	0,00013	0,00012	0,00000	0,00018
310,00	450	0,00040	0,00019	0,00024	0,00013	0,00011	0,00000	0,00018
315,17	450	0,00039	0,00019	0,00023	0,00013	0,00011	0,00000	0,00018
320,33	450	0,00039	0,00019	0,00021	0,00013	0,00010	0,00000	0,00018
325,50	450	0,00039	0,00019	0,00022	0,00013	0,00010	0,00000	0,00018

t [min]	T [°C]	1-3C ₄ H ₆	H ₂	O ₂	N ₂	gas totali
0,00	136	0,0000	0,0000	0,0002	0,0006	0,0003
5,17	143	0,0000	0,0000	0,0001	0,0004	0,0006
10,33	161	0,0000	0,0000	0,0001	0,0003	0,0007
15,50	186	0,0000	0,0000	0,0001	0,0003	0,0007
20,67	207	0,0000	0,0000	0,0001	0,0003	0,0007
25,83	232	0,0000	0,0000	0,0001	0,0003	0,0008
31,00	259	0,0000	0,0001	0,0001	0,0003	0,0009
36,17	284	0,0000	0,0001	0,0001	0,0002	0,0010
41,33	310	0,0001	0,0001	0,0001	0,0002	0,0012
46,50	336	0,0001	0,0001	0,0001	0,0002	0,0013
51,67	362	0,0001	0,0001	0,0001	0,0002	0,0019
56,83	387	0,0001	0,0001	0,0001	0,0002	0,0031
62,00	414	0,0006	0,0007	0,0001	0,0002	0,0222
67,17	434	0,0062	0,0043	0,0001	0,0003	0,1978
72,33	443	0,0056	0,0039	0,0001	0,0003	0,1766
77,50	448	0,0010	0,0011	0,0001	0,0002	0,0365
82,67	449	0,0004	0,0004	0,0001	0,0002	0,0143
87,83	449	0,0003	0,0002	0,0001	0,0002	0,0096
93,00	450	0,0002	0,0001	0,0001	0,0002	0,0054
98,17	450	0,0001	0,0001	0,0001	0,0002	0,0040
103,33	450	0,0001	0,0001	0,0001	0,0002	0,0038
108,50	450	0,0001	0,0001	0,0001	0,0002	0,0031
113,67	450	0,0001	0,0001	0,0001	0,0002	0,0028
118,83	450	0,0001	0,0000	0,0001	0,0002	0,0025
124,00	450	0,0001	0,0000	0,0001	0,0002	0,0025
129,17	450	0,0001	0,0000	0,0001	0,0002	0,0023
134,33	450	0,0001	0,0000	0,0001	0,0002	0,0020
139,50	450	0,0000	0,0000	0,0001	0,0002	0,0020
144,67	450	0,0001	0,0000	0,0001	0,0002	0,0021
149,83	450	0,0001	0,0000	0,0001	0,0002	0,0020
155,00	450	0,0001	0,0000	0,0001	0,0002	0,0018
160,17	450	0,0001	0,0000	0,0001	0,0002	0,0016
165,33	450	0,000090	0,000025	0,000071	0,000233	0,0017
170,50	450	0,00009	0,00003	0,00007	0,00023	0,0017
175,67	450	0,00008	0,00002	0,00007	0,00023	0,0015
180,83	450	0,00008	0,00002	0,00007	0,00023	0,0014
186,00	450	0,00010	0,00002	0,00007	0,00023	0,0015
191,17	450	0,00009	0,00002	0,00007	0,00023	0,0015
196,33	450	0,00009	0,00002	0,00007	0,00024	0,0014
201,50	450	0,00008	0,00001	0,00007	0,00023	0,0013
206,67	450	0,00008	0,00002	0,00007	0,00023	0,0013
211,83	450	0,00008	0,00002	0,00007	0,00023	0,0014
217,00	450	0,00008	0,00002	0,00007	0,00023	0,0013
222,17	450	0,00008	0,00001	0,00007	0,00023	0,0012
227,33	450	0,00008	0,00001	0,00007	0,00024	0,0011
232,50	450	0,00009	0,00001	0,00007	0,00023	0,0013
237,67	450	0,00008	0,00002	0,00007	0,00024	0,0013
242,83	450	0,00008	0,00001	0,00007	0,00023	0,0011
248,00	450	0,00008	0,00001	0,00007	0,00023	0,0011
253,17	450	0,00008	0,00001	0,00007	0,00023	0,0012

258,33	450	0,00007	0,00001	0,00007	0,00023	0,0012
263,50	450	0,00007	0,00001	0,00007	0,00023	0,0011
268,67	450	0,00007	0,00001	0,00007	0,00023	0,0011
273,83	450	0,00008	0,00001	0,00007	0,00023	0,0011
279,00	450	0,00007	0,00001	0,00007	0,00023	0,0011
284,17	450	0,00008	0,00001	0,00007	0,00023	0,0011
289,33	450	0,00008	0,00001	0,00007	0,00023	0,0010
294,50	450	0,00008	0,00001	0,00007	0,00023	0,0010
299,67	450	0,00007	0,00001	0,00007	0,00023	0,0010
304,83	450	0,00008	0,00001	0,00007	0,00023	0,0010
310,00	450	0,00008	0,00001	0,00007	0,00023	0,0010
315,17	450	0,00007	0,00001	0,00007	0,00023	0,0010
320,33	450	0,00008	0,00001	0,00007	0,00023	0,0010
325,50	450	0,00007	0,00001	0,00007	0,00024	0,0010

Tabella B - 4: Portate ponderali in g/min dei vari composti nella prova con profilo T(t) tipo D.

La Tabella B - 5 riporta le portate ponderali in g/min dei vari composti, con riferimento alla prova eseguita impostando il profilo T(t) tipo E.

t [min]	T [°C]	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	C ₃ H ₆	H ₂ O
0,00	137	0,0000	0,0003	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0031
5,17	148	0,0004	0,0002	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0022
10,33	171	0,0004	0,0002	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0016
15,50	201	0,0004	0,0002	0,0001	0,0001	0,0001	0,0000	0,0012
20,67	234	0,0004	0,0002	0,0002	0,0000	0,0001	0,0000	0,0009
25,83	267	0,0004	0,0002	0,0003	0,0000	0,0000	0,0000	0,0008
31,00	335	0,0004	0,0002	0,0004	0,0001	0,0000	0,0000	0,0007
36,17	370	0,0005	0,0002	0,0006	0,0001	0,0000	0,0000	0,0006
41,33	405	0,0005	0,0003	0,0008	0,0001	0,0001	0,0000	0,0006
46,50	430	0,0019	0,0003	0,0056	0,0002	0,0010	0,0002	0,0006
51,67	442	0,0396	0,0003	0,0859	0,0018	0,0068	0,0024	0,0008
56,83	447	0,0637	0,0002	0,1362	0,0035	0,0088	0,0046	0,0009
62,00	449	0,0143	0,0001	0,0360	0,0005	0,0041	0,0008	0,0006
67,17	449	0,0029	0,0001	0,0091	0,0002	0,0019	0,0002	0,0005
72,33	450	0,0015	0,0001	0,0047	0,0002	0,0011	0,0002	0,0005
77,50	450	0,0012	0,0001	0,0036	0,0002	0,0009	0,0001	0,0004
82,67	450	0,0010	0,0001	0,0029	0,0002	0,0008	0,0001	0,0004
87,83	450	0,0008	0,0001	0,0022	0,0002	0,0006	0,0001	0,0004
93,00	450	0,0007	0,0001	0,0015	0,0001	0,0005	0,0001	0,0004
98,17	450	0,0006	0,0001	0,0014	0,0001	0,0004	0,0001	0,0004
103,33	450	0,0006	0,0001	0,0011	0,0001	0,0004	0,0001	0,0004
108,50	450	0,0005	0,0001	0,0010	0,0001	0,0003	0,0001	0,0004
113,67	450	0,0005	0,0001	0,0008	0,0001	0,0003	0,0001	0,0004
118,83	450	0,0005	0,0001	0,0008	0,0001	0,0003	0,0001	0,0004
124,00	450	0,0005	0,0001	0,0008	0,0001	0,0003	0,0001	0,0004
129,17	450	0,0005	0,0001	0,0007	0,0001	0,0002	0,0001	0,0004
134,33	450	0,0005	0,0002	0,0006	0,0001	0,0002	0,0001	0,0004
139,50	450	0,0005	0,0002	0,0007	0,0001	0,0002	0,0001	0,0004
144,67	450	0,0005	0,0002	0,0006	0,0001	0,0002	0,0001	0,0004
149,83	450	0,0004	0,0002	0,0005	0,0001	0,0002	0,0001	0,0004
155,00	450	0,0004	0,0002	0,0005	0,0001	0,0002	0,0001	0,0004
160,17	450	0,0004	0,0002	0,0005	0,0001	0,0002	0,0001	0,0003
165,33	450	0,000430	0,000176	0,000433	0,000135	0,000163	0,000045	0,000343
170,50	450	0,00042	0,00018	0,00039	0,00013	0,00015	0,00005	0,00034
175,67	450	0,00043	0,00018	0,00043	0,00014	0,00016	0,00004	0,00034
180,83	450	0,00043	0,00019	0,00043	0,00014	0,00016	0,00005	0,00033
186,00	450	0,00042	0,00019	0,00038	0,00013	0,00015	0,00005	0,00033
191,17	450	0,00041	0,00020	0,00034	0,00013	0,00014	0,00005	0,00033
196,33	450	0,00042	0,00020	0,00040	0,00014	0,00015	0,00005	0,00032
201,50	450	0,00042	0,00020	0,00037	0,00013	0,00014	0,00005	0,00032
206,67	450	0,00041	0,00020	0,00034	0,00013	0,00014	0,00005	0,00031
211,83	450	0,00041	0,00021	0,00031	0,00013	0,00013	0,00005	0,00030

217,00	450	0,00042	0,00021	0,00036	0,00013	0,00014	0,00006	0,00030
222,17	450	0,00041	0,00021	0,00034	0,00013	0,00013	0,00005	0,00029
227,33	450	0,00041	0,00021	0,00030	0,00013	0,00013	0,00005	0,00029
232,50	450	0,00041	0,00021	0,00030	0,00013	0,00012	0,00004	0,00028
237,67	450	0,00041	0,00021	0,00031	0,00013	0,00013	0,00008	0,00028
242,83	450	0,00041	0,00021	0,00030	0,00013	0,00013	0,00005	0,00027
248,00	450	0,00040	0,00021	0,00024	0,00013	0,00011	0,00000	0,00027
253,17	450	0,00040	0,00021	0,00027	0,00013	0,00012	0,00000	0,00027
258,33	450	0,00040	0,00021	0,00026	0,00013	0,00012	0,00000	0,00027
263,50	450	0,00039	0,00021	0,00021	0,00013	0,00010	0,00000	0,00026
268,67	450	0,00040	0,00021	0,00024	0,00013	0,00011	0,00000	0,00026
273,83	450	0,00040	0,00020	0,00026	0,00013	0,00012	0,00000	0,00026
279,00	450	0,00039	0,00020	0,00023	0,00013	0,00011	0,00000	0,00026
284,17	450	0,00039	0,00020	0,00021	0,00013	0,00010	0,00000	0,00026
289,33	450	0,00039	0,00020	0,00019	0,00013	0,00010	0,00000	0,00026
294,50	450	0,00039	0,00020	0,00023	0,00013	0,00011	0,00000	0,00026
299,67	450	0,00039	0,00020	0,00020	0,00013	0,00010	0,00000	0,00026
304,83	450	0,00038	0,00020	0,00016	0,00013	0,00009	0,00000	0,00026
310,00	450	0,00039	0,00020	0,00019	0,00013	0,00010	0,00000	0,00025
315,17	450	0,00039	0,00020	0,00018	0,00013	0,00010	0,00000	0,00025
320,33	450	0,00038	0,00021	0,00015	0,00013	0,00009	0,00000	0,00025
325,50	450	0,00039	0,00021	0,00018	0,00013	0,00010	0,00000	0,00025

t [min]	T [°C]	1-3C ₄ H ₆	H ₂	O ₂	N ₂	gas totali
0,00	137	0,0000	0,0000	0,0001	0,0003	0,0002
5,17	148	0,0000	0,0000	0,0001	0,0003	0,0005
10,33	171	0,0000	0,0000	0,0001	0,0003	0,0005
15,50	201	0,0000	0,0000	0,0001	0,0003	0,0007
20,67	234	0,0000	0,0000	0,0001	0,0003	0,0007
25,83	267	0,0000	0,0001	0,0001	0,0002	0,0008
31,00	335	0,0001	0,0001	0,0001	0,0003	0,0012
36,17	370	0,0001	0,0001	0,0001	0,0002	0,0014
41,33	405	0,0001	0,0001	0,0001	0,0002	0,0017
46,50	430	0,0002	0,0003	0,0001	0,0002	0,0091
51,67	442	0,0041	0,0035	0,0001	0,0003	0,1407
56,83	447	0,0070	0,0046	0,0001	0,0003	0,2238
62,00	449	0,0017	0,0018	0,0001	0,0003	0,0576
67,17	449	0,0003	0,0004	0,0001	0,0002	0,0147
72,33	450	0,0002	0,0002	0,0001	0,0002	0,0079
77,50	450	0,0002	0,0001	0,0001	0,0002	0,0062
82,67	450	0,0001	0,0001	0,0001	0,0002	0,0051
87,83	450	0,0001	0,0001	0,0001	0,0002	0,0040
93,00	450	0,0001	0,0001	0,0001	0,0002	0,0030
98,17	450	0,0001	0,0001	0,0001	0,0002	0,0028
103,33	450	0,0001	0,0000	0,0001	0,0002	0,0024
108,50	450	0,0001	0,0000	0,0001	0,0002	0,0023
113,67	450	0,0001	0,0000	0,0001	0,0002	0,0019
118,83	450	0,0001	0,0000	0,0001	0,0002	0,0019
124,00	450	0,0001	0,0000	0,0001	0,0002	0,0019
129,17	450	0,0001	0,0000	0,0001	0,0002	0,0017
134,33	450	0,0001	0,0000	0,0001	0,0002	0,0016
139,50	450	0,0001	0,0000	0,0001	0,0002	0,0017
144,67	450	0,0001	0,0000	0,0001	0,0002	0,0015
149,83	450	0,0001	0,0000	0,0001	0,0002	0,0014
155,00	450	0,0001	0,0000	0,0001	0,0002	0,0015
160,17	450	0,0001	0,0000	0,0001	0,0002	0,0014
165,33	450	0,000078	0,000016	0,000070	0,000232	0,0013
170,50	450	0,00009	0,00001	0,00007	0,00023	0,0013
175,67	450	0,00007	0,00002	0,00007	0,00024	0,0013
180,83	450	0,00009	0,00002	0,00007	0,00024	0,0013
186,00	450	0,00007	0,00001	0,00007	0,00023	0,0013
191,17	450	0,00008	0,00001	0,00007	0,00024	0,0012
196,33	450	0,00008	0,00001	0,00007	0,00024	0,0013
201,50	450	0,00008	0,00001	0,00007	0,00024	0,0012
206,67	450	0,00007	0,00001	0,00007	0,00023	0,0012

211,83	450	0,00008	0,00001	0,00007	0,00023	0,0012
217,00	450	0,00008	0,00001	0,00007	0,00023	0,0012
222,17	450	0,00008	0,00001	0,00007	0,00023	0,0012
227,33	450	0,00007	0,00001	0,00007	0,00023	0,0011
232,50	450	0,00007	0,00001	0,00007	0,00023	0,0011
237,67	450	0,00008	0,00001	0,00007	0,00023	0,0012
242,83	450	0,00007	0,00001	0,00007	0,00023	0,0012
248,00	450	0,00007	0,00001	0,00007	0,00024	0,0010
253,17	450	0,00008	0,00001	0,00007	0,00024	0,0010
258,33	450	0,00007	0,00001	0,00007	0,00023	0,0010
263,50	450	0,00007	0,00001	0,00007	0,00024	0,0010
268,67	450	0,00007	0,00001	0,00007	0,00024	0,0010
273,83	450	0,00007	0,00001	0,00007	0,00024	0,0010
279,00	450	0,00007	0,00001	0,00007	0,00024	0,0010
284,17	450	0,00007	0,00001	0,00007	0,00023	0,0010
289,33	450	0,00007	0,00001	0,00007	0,00023	0,0009
294,50	450	0,00008	0,00001	0,00007	0,00024	0,0010
299,67	450	0,00008	0,00001	0,00007	0,00023	0,0009
304,83	450	0,00007	0,00001	0,00007	0,00023	0,0009
310,00	450	0,00007	0,00001	0,00007	0,00023	0,0009
315,17	450	0,00007	0,00001	0,00007	0,00023	0,0009
320,33	450	0,00007	0,00001	0,00007	0,00024	0,0009
325,50	450	0,00007	0,00001	0,00007	0,00024	0,0009

Tabella B - 5: Portate ponderali in g/min dei vari composti nella prova con profilo T(t) tipo E.

APPENDICE C. Impianto a 2 stadi per pirolisi e cracking di PE

Prove II gruppo

PROVA a T cracking = 800°C

Portata di elio	362 ml/min @ 25°C
Plastica alimentata	3.60 g
Temperatura al forno di pirolisi	800°C
Plastica pirolizzata (gas+oli)	3.58 g
Plastica convertita in gas	2.41 g

Tabella C - 1: Condizioni operative e conversioni ottenute nella prova a T cracking = 800°C.

Temperatura		°C	143	308	453	450
Tempo		min	6,4	72	132	191
Cromatogr.		N.	19418	19419	19420	19421
Metano	Area Media		31	258	56215	17392
	Concentrazione	vol	9,88E-06	8,12E-05	0,01769	0,00547
	Portata volumetrica	ml/min	0,00358	0,02943	6,41152	1,98362
	Portata ponderale	g/min	2,34E-06	1,92E-05	0,00419	0,00129
	Portata molare	mol/min	1,46E-07	1,20E-06	0,00026	8,11E-05
	% volum. gas totali		7,7%	19,0%	34,5%	27,1%
	% pond. gas totali		2,7%	9,5%	20,5%	13,9%
Etilene	Area Media		511	2116	269457	102093
	Concentrazione	vol	4,74E-05	0,00019	0,02499	0,00947
	Portata volumetrica	ml/min	0,01718	0,07111	9,05764	3,4317
	Portata ponderale	g/min	1,96E-05	8,14E-05	0,01037	0,00393
	Portata molare	mol/min	7,03E-07	2,91E-06	0,00037	0,00014
	% volum. gas totali		37,2%	45,9%	48,8%	47,0%
	% pond. gas totali		22,7%	40,0%	50,7%	42,1%
Etano	Area Media		48,18	142,39	8676,35	3863,93
	Concentrazione	vol	8,99E-06	2,65E-05	0,00162	0,00072
	Portata volumetrica	ml/min	0,00326	0,00963	0,58715	0,26148
	Portata ponderale	g/min	4,00E-06	1,18E-05	0,00072	0,00032

	Portata molare	mol/min	1,33E-07	3,94E-07	2,40E-05	1,07E-05
	% volum. gas totali		7,1%	6,2%	3,2%	3,6%
	% pond. gas totali		4,6%	5,8%	3,5%	3,4%
Propilene	Area Media		97,34	404,68	28125,8	13114,4
	Concentrazione	vol	9,22E-06	3,83E-05	0,00266	0,00124
	Portata volumetrica	ml/min	0,00334	0,01389	0,96588	0,45036
	Portata ponderale	g/min	5,74E-06	2,38E-05	0,00166	0,00077
	Portata molare	mol/min	1,36E-07	5,68E-07	3,95E-05	1,84E-05
	% volum. gas totali		7,2%	9,0%	5,2%	6,2%
	% pond. gas totali		6,6%	11,7%	8,1%	8,3%
Propano	Area Media		54,8	346,26	10585,3	6544,12
	Concentrazione	vol	7,29E-06	4,61E-05	0,00140	0,00087
	Portata volumetrica	ml/min	0,00264	0,01670	0,51076	0,31576
	Portata ponderale	g/min	4,76E-06	3,00E-05	0,00091	0,00056
	Portata molare	mol/min	1,08E-07	6,83E-07	2,09E-05	1,29E-05
	% volum. gas totali		5,7%	10,8%	2,8%	4,3%
	% pond. gas totali		5,5%	14,8%	4,5%	6,1%
Butadiene	Area Media		52,45	282,78	24902,8	11270
	Concentrazione	vol	4,03E-06	2,17E-05	0,00191	0,00086
	Portata volumetrica	ml/min	0,00146	0,00787	0,69331	0,31376
	Portata ponderale	g/min	3,22E-06	1,73E-05	0,00153	0,00069
	Portata molare	mol/min	5,97E-08	3,22E-07	2,83E-05	1,28E-05
	% volum. gas totali		3,2%	5,1%	3,7%	4,3%
	% pond. gas totali		3,7%	8,5%	7,5%	7,4%
Benzene	Area Media		831,04	345,42	18967,4	31084,1
	Concentrazione	vol	4,06E-05	1,69E-05	0,00092	0,00152
	Portata volumetrica	ml/min	0,01474	0,00612	0,33650	0,55147
	Portata ponderale	g/min	4,70E-05	1,95E-05	0,00107	0,00176
	Portata molare	mol/min	6,03E-07	2,50E-07	1,37E-05	2,25E-05
	% volum. gas totali		31,9%	4,0%	1,8%	7,5%
	% pond. gas totali		54,2%	9,6%	5,2%	18,8%
Totali	Portata volumetrica	ml/min	0,04621	0,15478	18,56279	7,30828
	Portata ponderale	g/min	8,68E-05	0,00020	0,02048	0,00934

Tabella C - 2: Dati relativi alla composizione della miscela gassosa ottenuta nella prova a T cracking = 800°C.

PROVA a T cracking = 850°C

Portata di elio	362 ml/min @ 25°C
Plastica alimentata	3.60 g
Temperatura al forno di pirolisi	850°C
Plastica pirolizzata (gas+oli)	3.60 g
Plastica convertita in gas	3.24 g

Tabella C - 3: Condizioni operative e conversioni ottenute nella prova a T cracking = 850°C.

Temperatura		°C	142	308	452	450
Tempo		min	6,3	72	132	191
Cromatogr.		N.	19414	19415	19416	19417
Metano	Area Media		77	378	59875	24911
	Concentrazione	vol	2,42E-05	0,00011	0,01884	0,00784
	Portata volumetrica	ml/min	0,00878	0,04311	6,82892	2,84119
	Portata ponderale	g/min	5,75E-06	2,82E-05	0,00447	0,00186
	Portata molare	mol/min	3,59E-07	1,76E-06	0,00027	0,00011
	% volum. gas totali		20,0%	18,1%	35,1%	27,7%
	% pond. gas totali		9,7%	9,2%	20,9%	14,3%
Etilene	Area Media		592	3355	282146	146519
	Concentrazione	vol	5,49E-05	0,00031	0,02617	0,01359
	Portata volumetrica	ml/min	0,01989	0,11279	9,48417	4,92515
	Portata ponderale	g/min	2,27E-05	0,00012	0,01086	0,00565
	Portata molare	mol/min	8,14E-07	4,61E-06	0,00038	0,00020
	% volum. gas totali		45,2%	47,3%	48,7%	48,0%
	% pond. gas totali		38,3%	42,1%	50,7%	43,5%
Etano	Area Media		53,86	246,55	8455,68	4543,84
	Concentrazione	vol	1,01E-05	4,60E-05	0,00157	0,00084
	Portata volumetrica	ml/min	0,00364	0,01668	0,57222	0,30749
	Portata ponderale	g/min	4,47E-06	2,04E-05	0,00070	0,00037
	Portata molare	mol/min	1,49E-07	6,82E-07	2,34E-05	1,25E-05
	% volum. gas totali		8,3%	7,0%	2,9%	3,0%
	% pond. gas totali		7,5%	6,7%	3,3%	2,9%
Propilene	Area Media		117	662,77	28743,2	17719,8
	Concentrazione	vol	1,10E-05	6,28E-05	0,00272	0,00167
	Portata volumetrica	ml/min	0,00401	0,02276	0,98708	0,60852

	Portata ponderale	g/min	6,90E-06	3,91E-05	0,00165	0,00104
	Portata molare	mol/min	1,64E-07	9,31E-07	4,03E-05	2,49E-05
	% volum. gas totali		9,1%	9,6%	5,1%	5,9%
	% pond. gas totali		11,6%	12,7%	7,9%	8,1%
Propano	Area Media		50,38	515,6	10505	8303,88
	Concentrazione	vol	6,70E-06	6,86E-05	0,00139	0,00110
	Portata volumetrica	ml/min	0,00243	0,02487	0,50688	0,40067
	Portata ponderale	g/min	4,37E-06	4,47E-05	0,00091	0,00072
	Portata molare	mol/min	9,94E-08	1,01E-06	2,07E-05	1,63E-05
	% volum. gas totali		5,5%	10,4%	2,6%	3,9%
	% pond. gas totali		7,4%	14,6%	4,3%	5,6%
Butadiene	Area Media		54,072	441,37	25369	15530,2
	Concentrazione	vol	4,15E-06	3,39E-05	0,00194	0,00119
	Portata volumetrica	ml/min	0,00150	0,01228	0,70629	0,4323
	Portata ponderale	g/min	3,32E-06	2,71E-05	0,00156	0,00095
	Portata molare	mol/min	6,16E-08	5,02E-07	2,89E-05	1,76E-05
	% volum. gas totali		3,4%	5,2%	3,6%	4,2%
	% pond. gas totali		5,6%	8,8%	7,3%	7,4%
Benzene	Area Media		209,518	321,14	21575	41815,2
	Concentrazione	vol	1,02E-05	1,57E-05	0,00105	0,00204
	Portata volumetrica	ml/min	0,00371	0,00569	0,38277	0,74186
	Portata ponderale	g/min	1,18E-05	1,81E-05	0,00122	0,00236
	Portata molare	mol/min	1,52E-07	2,33E-07	1,56E-05	3,03E-05
	% volum. gas totali		8,4%	2,4%	2,0%	7,2%
	% pond. gas totali		19,9%	5,9%	5,7%	18,3%
Totali	Portata volumetrica	ml/min	0,04399	0,238219	19,46836	10,25727
	Portata ponderale	g/min	5,94E-05	0,000307	0,021433	0,01297

Tabella C - 4: Dati relativi alla composizione della miscela gassosa ottenuta nella prova a T cracking = 850°C.

PROVA a T cracking = 900°C

Portata di elio	362 ml/min @ 25°C
Plastica alimentata	3.60 g
Temperatura al forno di pirolisi	900°C
Plastica pirolizzata (gas+oli)	3.60 g
Plastica convertita in gas	3.36 g

Tabella C - 5: Condizioni operative e conversioni ottenute nella prova a T cracking = 900°C.

Temperatura		°C	143	308	452	450
Tempo		min	5,4	70	135	200
Cromatogr.		N.	19535	19536	19537	19538
Metano	Area Media		90	576	180659	10475
	Concentrazione	vol	2,82E-05	1,81E-04	0,05687	0,00330
	Portata volumetrica	ml/min	0,01022	0,06567	20,60475	1,19469
	Portata ponderale	g/min	6,69E-06	4,30E-05	0,01349	7,82E-04
	Portata molare	mol/min	4,18E-07	2,69E-06	8,43E-04	4,89E-05
	% volum. gas totali		16,10%	25,10%	45,10%	26,00%
	% pond. gas totali		7,70%	13,90%	29,50%	12,80%
Etilene	Area Media		1137	4285	657745	71481
	Concentrazione	vol	1,05E-04	3,98E-04	0,06102	0,00663
	Portata volumetrica	ml/min	0,03822	0,14405	22,10971	2,40279
	Portata ponderale	g/min	4,38E-05	1,65E-04	0,02533	0,00275
	Portata molare	mol/min	1,56E-06	5,89E-06	9,05E-04	9,83E-05
	% volum. gas totali		60,20%	55,10%	48,40%	52,40%
	% pond. gas totali		50,40%	53,30%	55,50%	45,20%
Etano	Area Media		24,32	99,16	6031,12	1346,5
	Concentrazione	vol	4,54E-06	1,85E-05	0,00113	2,51E-04
	Portata volumetrica	ml/min	0,00165	0,00671	0,40814	0,09112
	Portata ponderale	g/min	2,02E-06	8,24E-06	5,01E-04	1,12E-04
	Portata molare	mol/min	6,74E-08	2,75E-07	1,67E-05	3,73E-06

	% volum. gas totali		2,60%	2,60%	0,90%	2,00%
	% pond. gas totali		2,30%	2,70%	1,10%	1,80%
Propilene	Area Media		57,27	247,41	11454,9	2507,86
	Concentrazione	vol	5,43E-06	2,34E-05	0,00109	2,38E-04
	Portata volumetrica	ml/min	0,00197	0,00850	0,39338	0,08612
	Portata ponderale	g/min	3,38E-06	1,46E-05	6,76E-04	1,48E-04
	Portata molare	mol/min	8,05E-08	3,48E-07	1,61E-05	3,52E-06
	% volum. gas totali		3,10%	3,30%	0,90%	1,90%
	% pond. gas totali		3,90%	4,70%	1,50%	2,40%
Propano	Area Media		57,27	431,85	7218,42	3205,8
	Concentrazione	vol	7,63E-06	5,75E-05	9,61E-04	4,27E-04
	Portata volumetrica	ml/min	0,00276	0,02084	0,34830	0,15469
	Portata ponderale	g/min	4,98E-06	3,75E-05	6,27E-04	2,79E-04
	Portata molare	mol/min	1,13E-07	8,53E-07	1,43E-05	6,33E-06
	% volum. gas totali		4,40%	8,00%	0,80%	3,40%
	% pond. gas totali		5,70%	12,10%	1,40%	4,60%
Butadiene	Area Media		59,89	298,04	25258,7	3091,27
	Concentrazione	vol	4,60E-06	2,29E-05	0,00194	2,38E-04
	Portata volumetrica	ml/min	0,00167	0,00830	0,70323	0,08606
	Portata ponderale	g/min	3,68E-06	1,83E-05	0,00155	1,90E-04
	Portata molare	mol/min	6,82E-08	3,40E-07	2,88E-05	3,52E-06
	% volum. gas totali		2,60%	3,20%	1,50%	1,90%
	% pond. gas totali		4,20%	5,90%	3,40%	3,10%
Benzene	Area Media		394,21	403,67	61507,5	32304,7
	Concentrazione	vol	1,93E-05	1,98E-05	0,00301	0,00158
	Portata volumetrica	ml/min	0,00699	0,00716	1,09123	0,57313
	Portata ponderale	g/min	2,23E-05	2,29E-05	0,00348	0,00183
	Portata molare	mol/min	2,86E-07	2,93E-07	4,47E-05	2,35E-05
	% volum. gas totali		11,00%	2,70%	2,40%	12,50%
	% pond. gas totali		25,70%	7,40%	7,60%	30,00%
Totali	Portata volumetrica	ml/min	0,06348	0,26122	45,65875	4,58860

	Portata ponderale	g/min	0,00009	0,00031	0,04567	0,00609
--	-------------------	-------	---------	---------	---------	---------

Tabella C - 6: Dati relativi alla composizione della miscela gassosa ottenuta nella prova a T cracking = 900°C.

APPENDICE D. Impianto a 2 stadi per pirolisi e cracking di PE

Prove III gruppo

PROVA a $\theta = 2,3$ s

Portata di elio	178 ml/min @ 25°C
Plastica alimentata	3.61 g
Temperatura al forno di pirolisi	900°C
Plastica pirolizzata (gas+oli)	3.59 g
Plastica convertita in gas	2.49 g
θ	2.3 s

Tabella D - 1: Condizioni operative e conversioni ottenute nella prova a $\theta = 2,3$ s.

Temperatura		°C	145	282	418	450	450	450
Tempo		min	7	61	116	157	212	265
Cromatogr.		N.	10169	10170	10171	10172	10173	10174
Metano	Area Media		82,38	148,21	2360,21	144834	17959,7	98,78
	Concentrazione	vol	2,59E-05	4,67E-05	7,43E-04	4,56E-02	0,00565	3,11E-05
	Portata volumetrica	ml/min	0,01527	0,02748	0,43754	26,84958	3,32940	0,01831
	Portata ponderale	g/min	1,00E-05	1,80E-05	2,86E-04	0,01758	0,00218	1,20E-05
	Portata molare	mol/min	6,25E-07	1,12E-06	1,79E-05	1,10E-03	1,36E-04	7,49E-07
	% volum. gas totali		2,90%	11,90%	36,20%	59,40%	36,50%	1,40%
	% pond. gas totali		0,50%	2,80%	21,70%	40,30%	17,70%	0,50%
Etilene	Area Media		356,44	805,22	12328,2	274930	73118,3	15505,2
	Concentrazione	vol	3,31E-05	7,47E-05	0,00114	0,02551	0,00678	0,00144
	Portata volumetrica	ml/min	0,01947	0,04399	0,67357	15,02128	3,99495	0,84715
	Portata ponderale	g/min	2,23E-05	5,04E-05	7,72E-04	0,01721	0,00458	9,71E-04
	Portata molare	mol/min	7,97E-07	1,80E-06	2,76E-05	6,15E-04	1,63E-04	3,47E-05
	% volum. gas totali		3,80%	19,10%	55,80%	33,20%	43,80%	63,20%
	% pond. gas totali		0,00%	7,80%	58,50%	39,50%	37,20%	39,10%
Etano	Area Media		9,186	5,203	71,62	4133,55	288,56	98,61
	Concentrazione	vol	1,72E-06	9,72E-07	1,34E-05	7,72E-04	5,39E-05	1,84E-05

	Portata volumetrica	ml/min	1,01E-03	5,72E-04	0,00788	0,45467	0,03174	0,01085
	Portata ponderale	g/min	1,24E-06	7,03E-07	9,67E-06	5,58E-04	3,90E-05	1,33E-05
	Portata molare	mol/min	4,13E-08	2,34E-08	3,22E-07	1,86E-05	1,30E-06	4,44E-07
	% volum. gas totali		0,20%	0,20%	0,70%	1,00%	0,30%	0,80%
	% pond. gas totali		0,10%	0,10%	0,70%	1,30%	0,30%	0,50%
Propilene	Area Media		0	14,87	133,33	3723,17	618,01	184,44
	Concentrazione	vol	0	1,41E-06	1,26E-05	3,53E-04	5,86E-05	1,75E-05
	Portata volumetrica	ml/min	0	8,30E-04	0,00744	0,20782	0,03450	0,01030
	Portata ponderale	g/min	0	1,43E-06	1,28E-05	3,57E-04	5,93E-05	1,77E-05
	Portata molare	mol/min	0	3,40E-08	3,05E-07	8,50E-06	1,41E-06	4,21E-07
	% volum. gas totali		0%	0,40%	0,60%	0,50%	0,40%	0,10%
	% pond. gas totali		0%	0,20%	1,00%	0,80%	0,50%	0,10%
Propano	Area Media		0	32,82	239,04	1880,27	714,47	323,27
	Concentrazione	vol	0	4,37E-06	3,18E-05	2,50E-04	9,51E-05	4,31E-05
	Portata volumetrica	ml/min	0	0,00257	0,01875	0,14747	0,05603	0,02535
	Portata ponderale	g/min	0	4,63E-06	3,38E-05	2,66E-04	1,01E-04	4,57E-05
	Portata molare	mol/min	0	1,05E-07	7,67E-07	6,03E-06	2,29E-06	1,04E-06
	% volum. gas totali		0%	1,10%	1,60%	0,30%	0,60%	1,90%
	% pond. gas totali		0%	0,70%	2,60%	0,60%	0,80%	1,80%
Butadiene	Area Media		0	31,62	174,03	9603,93	2320,85	314,07
	Concentrazione	vol	0	2,43E-06	1,34E-05	7,38E-04	1,78E-04	2,41E-05
	Portata volumetrica	ml/min	0	0,00143	0,00788	0,43460	0,10502	0,01421
	Portata ponderale	g/min	0	3,16E-06	1,74E-05	9,60E-04	2,32E-04	3,14E-05
	Portata molare	mol/min	0	5,86E-08	3,22E-07	1,78E-05	4,30E-06	5,82E-07
	% volum. gas totali		0%	0,60%	0,70%	1,00%	1,20%	1,10%
	% pond. gas totali		0%	0,50%	1,30%	2,20%	1,90%	1,30%
Benzene	Area Media		1907,16	442,96	1027,88	67982,2	49219,4	10172,1
	Concentrazione	vol	9,34E-05	2,17E-05	5,03E-05	0,00333	0,00241	4,98E-04
	Portata volumetrica	ml/min	0,05500	0,01277	0,02964	1,96040	1,41934	0,29333
	Portata ponderale	g/min	1,76E-04	4,08E-05	9,46E-05	0,00626	0,00453	9,36E-04
	Portata molare	mol/min	2,25E-06	5,23E-07	1,21E-06	8,02E-05	5,81E-05	1,20E-05
	% volum. gas totali		10,60%	5,50%	2,50%	4,30%	15,50%	21,90%
	% pond. gas totali		9,60%	6,30%	7,20%	14,30%	36,80%	37,70%
Toluene	Area Media		9184,77	3022,21	532,17	2452,27	3369,38	2600,59
	Concentrazione	vol	7,27E-04	2,39E-04	4,21E-05	1,94E-04	2,67E-04	2,06E-04
	Portata volumetrica	ml/min	0,42811	0,14087	0,02480	0,11430	0,15705	0,12121
	Portata ponderale	g/min	0,00161	5,30E-04	9,34E-05	4,30E-04	5,91E-04	4,56E-04
	Portata molare	mol/min	1,75E-05	5,76E-06	1,02E-06	4,68E-06	6,43E-06	4,96E-06

	% volum. gas totali		82,50%	61,10%	2,10%	0,30%	1,70%	9,00%
	% pond. gas totali		88,50%	81,70%	7,10%	1,00%	4,80%	18,40%
Totale	Portata volumetrica	ml/min	0,51886	0,23052	1,20750	45,19012	9,12803	1,34072
	Portata ponderale	g/min	0,00182	6,49E-04	0,00132	0,04362	0,01231	0,00248

Tabella D - 2: Dati relativi alla composizione della miscela gassosa ottenuta nella prova a $\theta = 2,3$ s.

PROVA a $\theta = 1,2$ s

Portata di elio	333 ml/min @ 25°C
Plastica alimentata	3.61 g
Temperatura al forno di pirolisi	900°C
Plastica pirolizzata (gas+oli)	3.59 g
Plastica convertita in gas	2.86 g
θ	1.2 s

Tabella D - 3: Condizioni operative e conversioni ottenute nella prova a $\theta = 1,2$ s.

Temperatura		°C	144	281	413	449	450	450
Tempo		min	7,3	61	115	147	202	256
Cromatogr.		N.	10098	10099	10100	10101	10102	10103
Metano	Area Media		44,21	244,34	1842,73	217748,7	32750,2	2722,77
	Concentrazione	vol	1,39E-05	7,69E-05	5,80E-04	0,06854	0,01031	8,57E-04
	Portata volumetrica	ml/min	0,00463	0,02561	0,19317	22,82636	3,43317	0,28542
	Portata ponderale	g/min	3,03E-06	1,68E-05	1,26E-04	0,01495	0,00225	1,87E-04
	Portata molare	mol/min	1,90E-07	1,05E-06	7,91E-06	9,34E-04	1,40E-04	1,17E-05
	% volum. gas totali		3,70%	17,90%	27,10%	49,00%	32,60%	20,70%
	% pond. gas totali		0,90%	6,60%	14,70%	32,20%	17,20%	9,00%
Etilene	Area Media		520,97	1774,9	12722,04	667471	177146	22433,4
	Concentrazione	vol	4,83E-05	1,65E-04	0,00118	0,06192	0,01643	0,00208
	Portata volumetrica	ml/min	0,01610	0,05484	0,39306	20,62202	5,47306	0,69310
	Portata ponderale	g/min	1,84E-05	6,28E-05	4,50E-04	0,02363	0,00627	7,94E-04
	Portata molare	mol/min	6,59E-07	2,24E-06	1,61E-05	8,44E-04	2,24E-04	2,84E-05
	% volum. gas totali		12,80%	38,30%	55,20%	44,30%	52,00%	50,20%
	% pond. gas totali		5,20%	24,90%	52,50%	51,00%	47,90%	38,20%

Etano	Area Media		42,81	44,76	322,3	5865,36	1347,45	563,2
	Concentrazione	vol	8,00E-06	8,36E-06	6,02E-05	0,00110	2,52E-04	1,05E-04
	Portata volumetrica	ml/min	0,00266	0,00278	0,02005	0,36482	0,08381	0,03503
	Portata ponderale	g/min	3,27E-06	3,42E-06	2,46E-05	4,48E-04	1,03E-04	4,30E-05
	Portata molare	mol/min	1,09E-07	1,14E-07	8,20E-07	1,49E-05	3,43E-06	1,43E-06
	% volum. gas totali		2,10%	1,90%	2,80%	0,80%	0,80%	2,50%
	% pond. gas totali		0,90%	1,40%	2,90%	1,00%	0,80%	2,10%
Propilene	Area Media		66,98	139,19	522,75	9405,09	3236,95	867,24
	Concentrazione	vol	6,35E-06	1,32E-05	4,95E-05	8,91E-04	3,07E-04	8,22E-05
	Portata volumetrica	ml/min	0,00211	0,00439	0,01650	0,29686	0,10217	0,02737
	Portata ponderale	g/min	0,00000	7,55E-06	2,84E-05	5,10E-04	1,76E-04	4,70E-05
	Portata molare	mol/min	8,65E-08	1,80E-07	6,75E-07	1,21E-05	4,18E-06	1,12E-06
	% volum. gas totali		1,70%	3,10%	2,30%	0,60%	1,00%	3,80%
	% pond. gas totali		1,00%	3,00%	3,30%	1,10%	1,30%	5,50%
Propano	Area Media		33,38	225,16	799,18	5805,9	3829,21	1316,43
	Concentrazione	vol	4,45E-06	3,00E-05	1,06E-04	7,73E-04	5,10E-04	1,75E-04
	Portata volumetrica	ml/min	0,00148	0,00999	0,03544	0,25749	0,16982	0,05838
	Portata ponderale	g/min	2,67E-06	1,80E-05	6,38E-05	4,64E-04	3,06E-04	1,05E-04
	Portata molare	mol/min	6,06E-08	4,09E-07	1,45E-06	1,05E-05	6,95E-06	2,39E-06
	% volum. gas totali		1,20%	7,00%	5,00%	0,60%	1,60%	4,20%
	% pond. gas totali		0,80%	7,10%	7,40%	1,00%	2,30%	5,00%
Butadiene	Area Media		33	111,65	425,62	24425	6209,71	947,91
	Concentrazione	vol	2,54E-06	8,58E-06	3,27E-05	1,88E-03	4,77E-04	7,28E-05
	Portata volumetrica	ml/min	8,44E-04	2,86E-03	1,09E-02	6,25E-01	1,59E-01	2,43E-02
	Portata ponderale	g/min	1,87E-06	6,31E-06	2,41E-05	1,38E-03	3,51E-04	5,36E-05
	Portata molare	mol/min	3,46E-08	1,17E-07	4,46E-07	2,56E-05	6,50E-06	9,93E-07
	% volum. gas totali		0,70%	2,00%	1,50%	1,30%	1,50%	1,80%
	% pond. gas totali		0,50%	2,50%	2,80%	3,00%	2,70%	2,60%
Benzene	Area Media		5278,14	2370,06	2141,63	92914,9	58428,34	11923
	Concentrazione	vol	2,58E-04	1,16E-04	1,05E-04	0,00455	0,00286	5,84E-04
	Portata volumetrica	ml/min	0,08607	0,03865	0,03492	1,51513	0,95277	0,19442
	Portata ponderale	g/min	2,75E-04	1,23E-04	1,11E-04	0,00484	0,00304	6,21E-04
	Portata molare	mol/min	3,52E-06	1,58E-06	1,43E-06	6,20E-05	3,90E-05	7,96E-06
	% volum. gas totali		68,30%	27,00%	4,90%	3,30%	9,00%	14,10%
	% pond. gas totali		77,80%	48,80%	13,00%	10,40%	23,20%	29,80%
Toluene	Area Media		459,79	147,1	296,68	1465,4	5938,96	2330,62
	Concentrazione	vol	3,64E-05	1,16E-05	2,35E-05	1,16E-04	4,70E-04	1,84E-04
	Portata volumetrica	ml/min	0,01212	0,00388	0,00782	0,03862	0,15653	0,06143
	Portata ponderale	g/min	4,56E-05	1,46E-05	2,94E-05	1,45E-04	5,89E-04	2,31E-04

	Portata molare	mol/min	4,96E-07	1,59E-07	3,20E-07	1,58E-06	6,41E-06	2,51E-06
	% volum. gas totali		9,60%	2,70%	1,10%	0,10%	1,50%	4,50%
	% pond. gas totali		12,90%	5,80%	3,40%	0,30%	4,50%	11,10%
Totale	Portata volumetrica	ml/min	0,12602	0,14300	0,71185	46,54632	10,53023	1,37942
	Portata ponderale	g/min	3,53E-04	2,53E-04	8,59E-04	0,04636	0,01309	0,00208

Tabella D - 4: Dati relativi alla composizione della miscela gassosa ottenuta nella prova a $\theta = 1,2$ s.

PROVA a $\theta = 1$ s

Portata di elio	410 ml/min @ 25°C
Plastica alimentata	3.63 g
Temperatura al forno di pirolisi	900°C
Plastica pirolizzata (gas+oli)	3.62 g
Plastica convertita in gas	3.05 g
θ	1 s

Tabella D - 5: Condizioni operative e conversioni ottenute nella prova a $\theta = 1$ s.

Temperatura		°C	146	280	418	450	450
Tempo		min	7	60	115	148	202
Cromatogr.		N.	10104	10105	10106	10107	10108
Metano	Area Media		82,4	264,51	1971,08	156943	28378,3
	Concentrazione	vol	2,59E-05	8,33E-05	6,20E-04	0,04940	0,00893
	Portata volumetrica	ml/min	0,01066	0,03422	0,25498	20,30262	3,67110
	Portata ponderale	g/min	6,98E-06	2,24E-05	1,67E-04	0,01329	0,00240
	Portata molare	mol/min	4,36E-07	1,40E-06	1,04E-05	8,31E-04	1,50E-04
	% volum. gas totali		4,70%	18,50%	27,10%	44,90%	31,10%
	% pond. gas totali		1,00%	7,30%	15,30%	28,60%	16,30%
Etilene	Area Media		363,87	2025,87	13844	565792	164831
	Concentrazione	vol	3,38E-05	1,88E-04	0,00128	0,05249	0,01529
	Portata volumetrica	ml/min	0,01387	0,07724	0,52782	21,57172	6,28445
	Portata ponderale	g/min	1,59E-05	8,85E-05	6,05E-04	0,02472	0,00720
	Portata molare	mol/min	5,68E-07	3,16E-06	2,16E-05	8,83E-04	2,57E-04
	% volum. gas totali		6,20%	41,70%	56,20%	47,70%	53,20%

	% pond. gas totali		2,30%	28,70%	55,50%	53,30%	48,90%
Etano	Area Media		26,15	67,25	423,06	4399,06	1530,66
	Concentrazione	vol	4,88E-06	1,26E-05	7,90E-05	8,22E-04	2,86E-04
	Portata volumetrica	ml/min	0,00201	0,00516	0,03247	0,33766	0,11749
	Portata ponderale	g/min	2,46E-06	6,34E-06	3,99E-05	4,15E-04	1,44E-04
	Portata molare	mol/min	8,21E-08	2,11E-07	1,33E-06	1,38E-05	4,81E-06
	% volum. gas totali		0,90%	2,80%	3,50%	0,70%	1,00%
	% pond. gas totali		0,40%	2,10%	3,70%	0,90%	1,00%
Propilene	Area Media		23,03	183,49	645,3	8438,31	3568,08
	Concentrazione	vol	2,18E-06	1,74E-05	6,12E-05	8,00E-04	3,38E-04
	Portata volumetrica	ml/min	8,97E-04	0,00715	0,02514	0,32868	0,13898
	Portata ponderale	g/min	1,54E-06	1,23E-05	4,32E-05	5,65E-04	2,39E-04
	Portata molare	mol/min	3,67E-08	2,92E-07	1,03E-06	1,35E-05	5,69E-06
	% volum. gas totali		0,40%	3,90%	2,70%	0,70%	1,20%
	% pond. gas totali		0,20%	4,00%	4,00%	1,20%	1,60%
Propano	Area Media		0	273,24	894,92	5894,02	4249,3
	Concentrazione	vol	0	3,64E-05	1,19E-04	7,85E-04	5,66E-04
	Portata volumetrica	ml/min	0	0,01495	0,04898	0,32257	0,23256
	Portata ponderale	g/min	0	2,69E-05	8,82E-05	5,81E-04	4,19E-04
	Portata molare	mol/min	0	6,12E-07	2,00E-06	1,32E-05	9,52E-06
	% volum. gas totali		0%	8,10%	5,20%	0,70%	2,00%
	% pond. gas totali		0%	8,70%	8,10%	1,30%	2,80%
Butadiene	Area Media		0	145,46	523,2	22061,2	6166,03
	Concentrazione	vol	0	1,12E-05	4,02E-05	0,00170	4,74E-04
	Portata volumetrica	ml/min	0	0,00459	0,01652	0,69665	0,19471
	Portata ponderale	g/min	0	1,02E-05	3,65E-05	1,54E-03	4,30E-04
	Portata molare	mol/min	0	1,88E-07	6,76E-07	2,85E-05	7,97E-06
	% volum. gas totali		0%	2,50%	1,80%	1,50%	1,60%
	% pond. gas totali		0%	3,30%	3,30%	3,30%	2,90%
Benzene	Area Media		8131,41	1475,35	1378,59	79565,7	49770,3
	Concentrazione	vol	3,98E-04	7,22E-05	6,75E-05	0,00390	0,00244
	Portata volumetrica	ml/min	0,16363	0,02969	0,02774	1,60110	1,00153
	Portata ponderale	g/min	5,22E-04	9,48E-05	8,86E-05	0,00511	0,00320
	Portata molare	mol/min	6,70E-06	1,21E-06	1,14E-06	6,55E-05	4,10E-05
	% volum. gas totali		72,70%	16,00%	3,00%	3,50%	8,50%
	% pond. gas totali		77,20%	30,80%	8,10%	11,00%	21,70%
Toluene	Area Media		1042,46	380,41	180,5	1469,17	5548,05
	Concentrazione	vol	8,25E-05	3,01E-05	1,43E-05	1,16E-04	4,39E-04
	Portata volumetrica	ml/min	0,03391	0,01237	0,00587	0,04779	0,18045

	Portata ponderale	g/min	1,28E-04	4,66E-05	2,21E-05	1,80E-04	6,79E-04
	Portata molare	mol/min	1,39E-06	5,06E-07	2,40E-07	1,96E-06	7,38E-06
	% volum. gas totali		15,10%	6,70%	0,60%	0,10%	1,50%
	% pond. gas totali		18,90%	15,10%	2,00%	0,40%	4,60%
Totali	Portata volumetrica	ml/min	0,22497	0,18538	0,93953	45,20880	11,82127
	Portata ponderale	g/min	6,77E-04	3,08E-04	0,00109	0,04640	0,01471

Tabella D - 6: Dati relativi alla composizione della miscela gassosa ottenuta nella prova a $\theta = 1$ s.

PROVA a $\theta = 0,9$ s

Portata di elio	483 ml/min @ 25°C
Plastica alimentata	3.60 g
Temperatura al forno di pirolisi	900°C
Plastica pirolizzata (gas+oli)	3.53 g
Plastica convertita in gas	2.9 g
θ	0.9 s

Tabella D - 7: Condizioni operative e conversioni ottenute nella prova a $\theta = 0,9$ s.

Temperatura		°C	146	283	416	450	450
Tempo		min	7	62	115	150	203
Cromatogr.		N.	10109	10110	10111	10112	10113
Metano	Area Media		38,92	215,17	1151,97	136918	17688,7
	Concentrazione	vol	1,23E-05	6,77E-05	3,63E-04	0,04310	0,00557
	Portata volumetrica	ml/min	0,00592	0,03271	0,17515	20,81701	2,68939
	Portata ponderale	g/min	3,87E-06	2,14E-05	1,15E-04	0,01363	0,00176
	Portata molare	mol/min	2,42E-07	1,34E-06	7,17E-06	8,52E-04	1,10E-04
	% volum. gas totali		3,90%	18,10%	24,10%	43,40%	27,90%
	% pond. gas totali		0,90%	7,30%	12,90%	27,40%	14,20%
Etilene	Area Media		528,4	1693,2	8764,84	525367	114948
	Concentrazione	vol	4,90E-05	1,57E-04	8,13E-04	0,04874	0,01066
	Portata volumetrica	ml/min	0,02368	0,07587	0,39275	23,54173	5,15083
	Portata ponderale	g/min	2,71E-05	8,69E-05	4,50E-04	0,02698	0,00590
	Portata molare	mol/min	9,69E-07	3,10E-06	1,61E-05	9,63E-04	2,11E-04

	% volum. gas totali		15,40%	42,00%	54,10%	49,00%	53,50%
	% pond. gas totali		6,40%	29,60%	50,70%	54,30%	47,50%
Etano	Area Media		48,6	71,73	368,01	4191,57	1614,16
	Concentrazione	vol	9,08E-06	1,34E-05	6,87E-05	7,83E-04	3,01E-04
	Portata volumetrica	ml/min	0,00438	0,00647	0,03320	0,37813	0,14562
	Portata ponderale	g/min	5,38E-06	7,94E-06	4,08E-05	4,64E-04	1,79E-04
	Portata molare	mol/min	1,79E-07	2,65E-07	1,36E-06	1,55E-05	5,96E-06
	% volum. gas totali		2,90%	3,60%	4,60%	0,80%	1,50%
	% pond. gas totali		1,30%	2,70%	4,60%	0,90%	1,40%
Propilene	Area Media		77,85	174,8	575,72	8670,64	3458,1
	Concentrazione	vol	7,38E-06	1,66E-05	5,46E-05	8,22E-04	3,28E-04
	Portata volumetrica	ml/min	0,00356	0,00800	0,02636	0,39694	0,15831
	Portata ponderale	g/min	6,13E-06	1,38E-05	4,53E-05	6,82E-04	2,72E-04
	Portata molare	mol/min	1,46E-07	3,27E-07	1,08E-06	1,62E-05	6,48E-06
	% volum. gas totali		2,30%	4,40%	3,60%	0,80%	1,60%
	% pond. gas totali		1,40%	4,70%	5,10%	1,40%	2,20%
Propano	Area Media		41,15	242,44	768,41	6218,9	4273,94
	Concentrazione	vol	5,48E-06	3,23E-05	1,02E-04	8,28E-04	5,69E-04
	Portata volumetrica	ml/min	2,65E-03	1,56E-02	4,94E-02	4,00E-01	2,75E-01
	Portata ponderale	g/min	4,77E-06	2,81E-05	8,90E-05	7,20E-04	4,95E-04
	Portata molare	mol/min	1,08E-07	6,38E-07	2,02E-06	1,64E-05	1,13E-05
	% volum. gas totali		1,70%	8,60%	6,80%	0,80%	2,90%
	% pond. gas totali		1,10%	9,60%	10,00%	1,50%	4,00%
Butadiene	Area Media		0	131,35	426,48	21108,4	4803,66
	Concentrazione	vol	0	1,01E-05	3,28E-05	0,00162	3,69E-04
	Portata volumetrica	ml/min	0	0,00487	0,01583	0,78341	0,17828
	Portata ponderale	g/min	0	1,08E-05	3,50E-05	0,00173	3,94E-04
	Portata molare	mol/min	0	1,99E-07	6,48E-07	3,21E-05	7,30E-06
	% volum. gas totali		0%	2,70%	2,20%	1,60%	1,90%
	% pond. gas totali		0%	3,70%	3,90%	3,50%	3,20%
Benzene	Area Media		3598,11	1092,21	953,72	69309,8	34891,9
	Concentrazione	vol	1,76E-04	5,35E-05	4,67E-05	0,00339	0,00171
	Portata volumetrica	ml/min	0,08510	0,02583	0,02256	1,63921	0,82521
	Portata ponderale	g/min	2,72E-04	8,25E-05	7,20E-05	0,00523	0,00263
	Portata molare	mol/min	3,48E-06	1,06E-06	9,23E-07	6,71E-05	3,38E-05
	% volum. gas totali		55,50%	14,30%	3,10%	3,40%	8,60%
	% pond. gas totali		64,00%	28,10%	8,10%	10,50%	21,20%
Toluene	Area Media		734,08	293,857	280,36	1635,62	5429,96
	Concentrazione	vol	5,81E-05	2,33E-05	2,22E-05	1,29E-04	4,30E-04

	Portata volumetrica	ml/min	0,02806	0,01123	0,01072	0,06253	0,20757
	Portata ponderale	g/min	1,06E-04	4,23E-05	4,04E-05	2,35E-04	7,82E-04
	Portata molare	mol/min	1,15E-06	4,60E-07	4,39E-07	2,56E-06	8,49E-06
	% volum. gas totali		18,30%	6,20%	1,50%	0,10%	2,20%
	% pond. gas totali		24,90%	14,40%	4,50%	0,50%	6,30%
Totali	Portata volumetrica	ml/min	0,15335	0,18059	0,72598	48,01897	9,63012
	Portata ponderale	g/min	4,25E-04	2,94E-04	8,87E-04	0,04967	0,01242

Tabella D - 8: Dati relativi alla composizione della miscela gassosa ottenuta nella prova $\theta = 0,9$ s.

PROVA a $\theta = 0,6$ s

Portata di elio	610 ml/min @ 25°C
Plastica alimentata	3.61 g
Temperatura al forno di pirolisi	900°C
Plastica pirolizzata (gas+oli)	3.45 g
Plastica convertita in gas	3.16 g
θ	0.6 s

Tabella D - 9: Condizioni operative e conversioni ottenute nella prova a $\theta = 0,6$ s.

Temperatura		°C	145	282	416	450	450
Tempo		min	8	63	116	149	205
Cromatogr.		N.	10119	10120	10121	10122	10123
Metano	Area Media		66,32	346,12	1476,81	86951,4	18250,9
	Concentrazione	vol	2,09E-05	1,09E-04	4,65E-04	0,02737	0,00575
	Portata volumetrica	ml/min	0,01274	0,06647	0,28361	16,69810	3,50489
	Portata ponderale	g/min	8,34E-06	4,35E-05	1,86E-04	0,01093	0,00229
	Portata molare	mol/min	5,21E-07	2,72E-06	1,16E-05	6,83E-04	1,43E-04
	% volum. gas totali		6,40%	18,50%	22,90%	38,60%	27,70%
	% pond. gas totali		1,90%	8,30%	12,40%	23,70%	14,60%
Etilene	Area Media		972,17	2933,4	12087,5	400309	121657
	Concentrazione	vol	9,02E-05	2,72E-04	0,00112	0,03714	0,01129
	Portata volumetrica	ml/min	0,05502	0,16603	0,68414	22,65706	6,88565
	Portata ponderale	g/min	6,30E-05	1,90E-04	7,84E-04	0,02596	0,00789

	Portata molare	mol/min	2,25E-06	6,79E-06	2,80E-05	9,27E-04	2,82E-04
	% volum. gas totali		27,70%	46,20%	55,20%	52,40%	54,50%
	% pond. gas totali		14,00%	36,10%	52,60%	56,40%	50,10%
Etano	Area Media		98,2	152,42	555,01	3750,56	2057,62
	Concentrazione	vol	1,83E-05	2,85E-05	1,04E-04	7,01E-04	3,84E-04
	Portata volumetrica	ml/min	0,01119	0,01737	0,06324	0,42736	0,23446
	Portata ponderale	g/min	1,37E-05	2,13E-05	7,76E-05	5,25E-04	2,88E-04
	Portata molare	mol/min	4,58E-07	7,11E-07	2,59E-06	1,75E-05	9,59E-06
	% volum. gas totali		5,60%	4,80%	5,10%	1,00%	1,90%
	% pond. gas totali		3,10%	4,00%	5,20%	1,10%	1,80%
Propilene	Area Media		165,6	342,41	867,24	9256,87	4582,59
	Concentrazione	vol	1,57E-05	3,25E-05	8,22E-05	8,77E-04	4,34E-04
	Portata volumetrica	ml/min	0,00958	0,01980	0,05015	0,53526	0,26498
	Portata ponderale	g/min	1,65E-05	3,40E-05	8,62E-05	9,20E-04	4,55E-04
	Portata molare	mol/min	3,92E-07	8,10E-07	2,05E-06	2,19E-05	1,08E-05
	% volum. gas totali		4,80%	5,50%	4,00%	1,20%	2,10%
	% pond. gas totali		3,70%	6,50%	5,80%	2,00%	2,90%
Propano	Area Media		145,7	409,22	1058,34	7225,95	5166,88
	Concentrazione	vol	1,94E-05	5,45E-05	1,41E-04	9,62E-04	6,88E-04
	Portata volumetrica	ml/min	0,01184	0,03325	0,08599	0,58707	0,41978
	Portata ponderale	g/min	2,13E-05	5,99E-05	1,55E-04	0,00106	7,56E-04
	Portata molare	mol/min	4,84E-07	1,36E-06	3,52E-06	2,40E-05	1,72E-05
	% volum. gas totali		6,00%	9,20%	6,90%	1,40%	3,30%
	% pond. gas totali		4,70%	11,40%	10,40%	2,30%	4,80%
Butadiene	Area Media		96,58	210,91	632	17622,6	5822,67
	Concentrazione	vol	7,42E-06	1,62E-05	4,86E-05	0,00135	4,47E-04
	Portata volumetrica	ml/min	0,00453	0,00989	0,02963	0,82611	0,27295
	Portata ponderale	g/min	1,00E-05	2,18E-05	6,55E-05	0,00183	6,03E-04
	Portata molare	mol/min	1,85E-07	4,05E-07	1,21E-06	3,38E-05	1,12E-05
	% volum. gas totali		2,30%	2,80%	2,40%	1,90%	2,20%
	% pond. gas totali		2,20%	4,10%	4,40%	4,00%	3,80%
Benzene	Area Media		2061,35	1123,94	1153,21	47604,1	27924,3
	Concentrazione	vol	1,01E-04	5,50E-05	5,65E-05	0,00233	0,00137
	Portata volumetrica	ml/min	0,06158	0,03357	0,03445	1,42206	0,83417
	Portata ponderale	g/min	1,97E-04	1,07E-04	1,10E-04	0,00454	0,00266
	Portata molare	mol/min	2,52E-06	1,37E-06	1,41E-06	5,82E-05	3,41E-05
	% volum. gas totali		31,00%	9,30%	2,80%	3,30%	6,60%
	% pond. gas totali		43,60%	20,30%	7,40%	9,90%	16,90%
Toluene	Area Media		664,848	270,477	153,57	1662,29	4446,88

	Concentrazione	vol	5,26E-05	2,14E-05	1,22E-05	1,32E-04	3,52E-04
	Portata volumetrica	ml/min	0,03210	0,01306	0,00742	0,08026	0,21472
	Portata ponderale	g/min	1,21E-04	4,92E-05	2,79E-05	3,02E-04	8,08E-04
	Portata molare	mol/min	1,31E-06	5,34E-07	3,03E-07	3,28E-06	8,79E-06
	% volum. gas totali		16,20%	3,60%	0,60%	0,20%	1,70%
	% pond. gas totali		26,80%	9,30%	1,90%	0,70%	5,10%
Totali	Portata volumetrica	ml/min	0,19857	0,35943	1,23861	43,23327	12,63161
	Portata ponderale	g/min	4,50E-04	5,27E-04	0,00149	0,04606	0,01576

Tabella D - 10: Dati relativi alla composizione della miscela gassosa ottenuta nella prova a $\theta = 0,6$ s.

APPENDICE E. Prove di condensazione oli, da pirolisi di LLDPE

Condizioni di prova			
T_{condensazione 1} [°C]	T(t)	Q_{vapore} [l/min]	Tempo prova [min]
100	500°C/h fino a 135°C isoterma per 35-40 min 150°C/h fino a 450°C	9	180
Pesate iniziali [g]			
crogiolo	= 70,29		
plastica caricata	= 2,06		
condensatore 1	= 543,84		
cella 1	= 226,44		
gommino ²²	= 0,83		
Pesate finali [g]			
crogiolo	= 70,31		
plastica residua	= 70,31 - 70,29 = 0,02		
condensatore 1	= 545,43		
cella 1	= 226,58		
gommino	= 0,83		
plastica reagita	= 2,06 - 0,02 = 2,04		
Δ pesate [g]			
condensatore 1	= 1,59		
cella 1	= 0,14		
gommino	= 0		
OLI OTTENUTI			

²² E' un piccolo raccordo, in gomma siliconica, che permette il collegamento tra il tubo in acciaio, in uscita dal forno di cracking, e il sistema di condensazione.

1,59+0,14+0= 1,73 g			
%oli/plastica reagita	= 1,73/2,04 = 85%		
GAS OTTENUTI			
2,04-1,73= 0,31 g			
%gas/plastica reagita	= 0,31/2,04 = 15%		

Tabella E - 1: Condizioni operative, pesate e risultati ottenuti nella prova di condensazione oli, condotta a $T_{\text{finale}} = 450^{\circ}\text{C}$ (1 cella).

Condizioni di prova			
$T_{\text{condensazione 1}} [^{\circ}\text{C}]$	$T(t)$	$Q_{\text{vapore}} [l/\text{min}]$	Tempo prova [min]
100	500°C/h fino a 135°C isoterma per 35-40 min 150°C/h fino a 470°C	9	190
Pesate iniziali [g]			
crogiolo	= 70,28		
plastica caricata	= 2,06		
condensatore 1	= 543,98		
cella 1	= 226,46		
gommino	= 0,83		
Pesate finali [g]			
crogiolo	= 70,3		
plastica residua	= 70,3 - 70,28 = 0,02		
condensatore 1	= 544,89		
cella 1	= 227,07		
gommino	= 0,84		
plastica reagita	= 2,06 - 0,02 = 2,04		
Δ pesate [g]			
condensatore 1	= 0,91		

cella 1	= 0,61		
gommino	= 0,01		
OLI OTTENUTI			
0,91 + 0,61 + 0,01 = 1,53 g			
%oli/plastica reagita	= 1,53/2,04 = 75%		
GAS OTTENUTI			
2,04 - 1,53 = 0,51 g			
%gas/plastica reagita	= 0,51/2,04 = 25%		

Tabella E - 2: Condizioni operative, pesate e risultati ottenuti nella prova di condensazione oli, condotta a $T_{\text{finale}} = 470^{\circ}\text{C}$ (1 cella).

Condizioni di prova			
$T_{\text{condensazione 1-2}} [^{\circ}\text{C}]$	T(t)	$Q_{\text{vapore}} [l/\text{min}]$	Tempo prova [min]
100-80	500°C/h fino a 135°C isoterma per 35-40 min 150°C/h fino a 480°C	9	195
Pesate iniziali [g]			
crogiolo	= 70,30		
plastica caricata	= 2,06		
condensatore 1	= 543,92		
condensatore 2	= 628,71		
cella 1	= 209,20		
cella 2	= 226,50		
gommino	= 1,53		
Pesate finali [g]			
crogiolo	= 70,30		
plastica residua	= 70,30 - 70,30 = 0		
condensatore 1	= 544,55		

condensatore 2	= 628,72		
cella 1	= 209,37		
cella 2	= 226,92		
gommino	= 1,55		
plastica reagita	= 2,06 - 0 = 2,06		
Δ pesate [g]			
condensatore 1	= 0,63		
condensatore 2	= 0,01		
cella 1	= 0,17		
cella 2	= 0,42		
gommino	= 0,02		
OLI OTTENUTI			
0,63 + 0,01 + 0,17 + 0,42 + 0,02 = 1,25 g			
%oli/plastica reagita	= 1,25/2,06 = 60,7%		
GAS OTTENUTI			
2,06 - 1,25 = 0,81 g			
%gas/plastica reagita	= 0,81/2,06 = 39,3%		

Tabella E - 3: Condizioni operative, pesate e risultati ottenuti nella prova di condensazione oli, condotta a $T_{\text{finale}} = 480^{\circ}\text{C}$ (2 celle).

Condizioni di prova			
$T_{\text{condensazione 1-2}} [^{\circ}\text{C}]$	$T(t)$	$Q_{\text{vapore}} [l/\text{min}]$	Tempo prova [min]
100-80	500°C/h fino a 135°C isoterma per 35-40 min 130°C/h fino a 480°C	9	190
Pesate iniziali [g]			
crogiolo	= 70,30		
plastica caricata	= 2,06		

condensatore 1	= 566,60		
condensatore 2	= 628,68		
cella 1	= 209,08		
cella 2	= 226,52		
gommino	= 1,55		
Pesate finali [g]			
crogiolo	= 70,30		
plastica residua	= 70,30 - 70,30 = 0		
condensatore 1	= 567,14		
condensatore 2	= 628,77		
cella 1	= 209,54		
cella 2	= 226,73		
gommino	= 1,57		
plastica reagita	= 2,06 - 0 = 2,06		
Δ pesate [g]			
condensatore 1	= 0,54		
condensatore 2	= 0,09		
cella 1	= 0,46		
cella 2	= 0,21		
gommino	= 0,02		
OLI OTTENUTI			
0,54 + 0,09 + 0,46 + 0,21 + 0,02 = 1,32 g			
%oli/plastica reagita	= 1,32/2,06 = 64%		
GAS OTTENUTI			
2,06 - 1,32 = 0,74 g			
%gas/plastica reagita	= 0,74/2,06 = 36%		

Tabella E - 4: Condizioni operative, pesate e risultati ottenuti nella prova di condensazione oli, condotta a $v = 130^{\circ}\text{C/h}$.

Condizioni di prova			
T_{condensazione 1-2} [°C]	T(t)	Q_{vapore} [l/min]	Tempo prova [min]
100-80	500°C/h fino a 135°C isoterma per 35-40 min 150°C/h fino a 480°C	9	175
Pesate iniziali [g]			
crogiolo	= 70,30		
plastica caricata	= 2,06		
condensatore 1	= 543,92		
condensatore 2	= 628,71		
cella 1	= 209,20		
cella 2	= 226,50		
gommino	= 1,53		
Pesate finali [g]			
crogiolo	= 70,30		
plastica residua	= 70,30 - 70,30 = 0		
condensatore 1	= 544,55		
condensatore 2	= 628,72		
cella 1	= 209,37		
cella 2	= 226,92		
gommino	= 1,55		
plastica reagita	= 2,06 - 0 = 2,06		
Δ pesate [g]			
condensatore 1	= 0,63		
condensatore 2	= 0,01		
cella 1	= 0,17		
cella 2	= 0,42		
gommino	= 0,02		

OLI OTTENUTI			
	$0,63 + 0,01 + 0,17 + 0,42 + 0,02 = 1,25$ g		
%oli/plastica reagita	$= 1,25/2,06 = 60,7\%$		
GAS OTTENUTI			
	$2,06 - 1,25 = 0,81$ g		
%gas/plastica reagita	$= 0,81/2,06 = 39,3\%$		

Tabella E - 5: Condizioni operative, pesate e risultati ottenuti nella prova di condensazione oli, condotta a $v = 150^\circ\text{C/h}$.

Condizioni di prova			
T_{condensazione 1-2} [°C]	T(t)	Q_{vapore} [l/min]	Tempo prova [min]
100-80	500°C/h fino a 135°C isoterma per 35-40 min 220°C/h fino a 480°C	9	125
Pesate iniziali [g]			
crogiolo	= 70,30		
plastica caricata	= 2,06		
condensatore 1	= 566,52		
condensatore 2	= 628,96		
cella 1	= 209,10		
cella 2	= 226,52		
gommino	= 1,55		
Pesate finali [g]			
crogiolo	= 70,30		
plastica residua	= 70,30 - 70,30 = 0		
condensatore 1	= 566,98		
condensatore 2	= 628,96		
cella 1	= 209,30		
cella 2	= 226,85		

gommino	= 1,55		
plastica reagita	= 2,06 - 0 = 2,06		
Δ pesate [g]			
condensatore 1	= 0,46		
condensatore 2	= 0		
cella 1	= 0,2		
cella 2	= 0,33		
gommino	= 0		
OLI OTTENUTI			
0,46 + 0,2 + 0,33 = 0,99 g			
%oli/plastica reagita	= 0,99/2,06 = 48%		
GAS OTTENUTI			
2,06 - 0,99 = 1,07 g			
%gas/plastica reagita	= 1,07/2,06 = 52%		

Tabella E - 6: Condizioni operative, pesate e risultati ottenuti nella prova di condensazione oli, condotta a $v = 220^{\circ}\text{C/h}$.

Condizioni di prova			
$T_{\text{condensazione 1-2}} [^{\circ}\text{C}]$	$T(t)$	$Q_{\text{vapore}} [l/\text{min}]$	Tempo prova [min]
100-80	500°C/h fino a 135°C isoterma per 35-40 min 150°C/h fino a 480°C	9	175
Pesate iniziali [g]			
crogiolo	= 70,30		
plastica caricata	= 2,06		
condensatore 1	= 543,92		
condensatore 2	= 628,71		
cella 1	= 209,20		

cella 2	= 226,50		
gommino	= 1,53		
Pesate finali [g]			
crogiolo	= 70,30		
plastica residua	= 70,30 - 70,30 = 0		
condensatore 1	= 544,55		
condensatore 2	= 628,72		
cella 1	= 209,37		
cella 2	= 226,92		
gommino	= 1,55		
plastica reagita	= 2,06 - 0 = 2,06		
Δ pesate [g]			
condensatore 1	= 0,63		
condensatore 2	= 0,01		
cella 1	= 0,17		
cella 2	= 0,42		
gommino	= 0,02		
OLI OTTENUTI			
	$0,63 + 0,01 + 0,17 + 0,42 + 0,02 = 1,25 \text{ g}$		
%oli/plastica reagita	$= 1,25/2,06 = \mathbf{60,7\%}$		
GAS OTTENUTI			
	$2,06 - 1,25 = 0,81 \text{ g}$		
%gas/plastica reagita	$= 0,81/2,06 = \mathbf{39,3\%}$		

Tabella E - 7: Condizioni operative, pesate e risultati ottenuti nella prova di condensazione oli, condotta a $T_{\text{condensazione}} \text{ celle 1-2} = 100\text{-}80^\circ\text{C}$.

Condizioni di prova			
T_{condensazione 1-2} [°C]	T(t)	Q_{vapore} [l/min]	Tempo prova [min]
100-60	500°C/h fino a 135°C isoterma per 35-40 min 150°C/h fino a 480°C	9	172
Pesate iniziali [g]			
crogiolo	= 70,30		
plastica caricata	= 2,06		
condensatore 1	= 543,98		
condensatore 2	= 628,73		
cella 1	= 209,19		
cella 2	= 226,54		
gommino	= 1,53		
Pesate finali [g]			
crogiolo	= 70,30		
plastica residua	= 70,30 - 70,30 = 0		
condensatore 1	= 544,63		
condensatore 2	= 629,08		
cella 1	= 209,51		
cella 2	= 226,92		
gommino	= 1,56		
plastica reagita	= 2,06 - 0 = 2,06		
Δ pesate [g]			
condensatore 1	= 0,65		
condensatore 2	= 0,35		
cella 1	= 0,32		
cella 2	= 0,38		
gommino	= 0,03		

OLI OTTENUTI			
	$0,65 + 0,35 + 0,32 + 0,38 + 0,03 = 1,73 \text{ g}$		
%oli/plastica reagita	$= 1,73/2,06 = 84\%$		
GAS OTTENUTI			
	$2,06 - 1,73 = 0,33 \text{ g}$		
%gas/plastica reagita	$= 0,33/2,06 = 16\%$		

Tabella E - 8: Condizioni operative, pesate e risultati ottenuti nella prova di condensazione oli, condotta a $T_{\text{condensazione}} \text{ celle 1-2} = 100-60^\circ\text{C}$.

Condizioni di prova			
$T_{\text{condensazione}} \text{ 1-2 } [^\circ\text{C}]$	$T(t)$	$Q_{\text{vapore}} \text{ [l/min]}$	Tempo prova [min]
100-40	500°C/h fino a 135°C isoterma per 35-40 min 150°C/h fino a 480°C	9	178
Pesate iniziali [g]			
crogiolo	= 70,31		
plastica caricata	= 2,06		
condensatore 1	= 566,71		
condensatore 2	= 629,20		
cella 1	= 209,11		
cella 2	= 226,54		
gommino	= 1,55		
Pesate finali [g]			
crogiolo	= 70,31		
plastica residua	= 70,30 - 70,30 = 0		
condensatore 1	= 566,81		
condensatore 2	= 629,97		
cella 1	= 209,74		
cella 2	= 227,04		

gommino	= 1,55		
plastica reagita	= 2,06 - 0 = 2,06		
Δ pesate [g]			
condensatore 1	= 0,10		
condensatore 2	= 0,77		
cella 1	= 0,63		
cella 2	= 0,50		
gommino	= 0		
OLI OTTENUTI			
0,10 + 0,77 + 0,63 + 0,50 = 2,0 g			
%oli/plastica reagita	= 2,0/2,06 = 97%		
GAS OTTENUTI			
2,06 - 2,0 = 0,06 g			
%gas/plastica reagita	= 0,06/2,06 = 3%		

Tabella E - 9: Condizioni operative, pesate e risultati ottenuti nella prova di condensazione oli, condotta a $T_{\text{condensazione}} \text{ celle 1-2} = 100\text{-}40^{\circ}\text{C}$.

$T_{\text{condensazione 1}}$				200	$^{\circ}\text{C}$
$T_{\text{condensazione 2}}$				170	$^{\circ}\text{C}$
$T_{\text{condensazione 3}}$				100	$^{\circ}\text{C}$
$T(t)$			135 $^{\circ}\text{C}$	a 500 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$	30 min
			480 $^{\circ}\text{C}$	a 200 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$	30 min
Acqua caricata				800,00	ml
Acqua residua				125,00	ml
Acqua recuperata				570,00	ml
voltaggio ²³				220,00	volt
altezza reattore				13,65	mm

²³ E' il voltaggio della resistenza del generatore di vapore, modificabile, per variare la portata di inerte.

volume reattore				107,30	cm ³
tempo prova				134,00	min
portata acqua				8,41	l/min
θ				0,8	s
PESATE INIZIALI					
Crogiolo				70,32	g
plastica caricata				1,91	g
Gommino				1,58	g
Condensatore 1				565,29	g
Condensatore 2				600,26	g
Condensatore 3				587,95	g
cella1				378,55	g
cella2				359,10	g
cella3				360,50	g
PESATE FINALI					
Crogiolo				70,32	g
plastica reagita				1,91	g
plastica residua				0,00	g
Gommino				1,58	g
Condensatore 1				565,29	g
Condensatore 2				600,26	g
Condensatore 3				588,24	g
cella1				379,23	g
cella2				359,13	g
cella3				361,19	g
Totale	cella1	cella2	cella3 + cond3	gommino	
1,69	0,68	0,03	0,98	0,00	g
88,48	35,60	1,57	51,31	0,00	%

Tabella E - 10: Condizioni operative, pesate e risultati ottenuti nella prova di condensazione oli, condotta a Q_{vapore} costante (8,5 l/min circa), con $V_{\text{reattore}} = 107 \text{ cm}^3$.

T _{condensazione 1}				200	°C
T _{condensazione 2}				170	°C
T _{condensazione 3}				100	°C
T(t)			135° C	a 500°C/h	30 min
			480° C	a 200°C/h	30 min
Acqua caricata				800,00	ml
Acqua residua				85,00	ml
Acqua recuperata				685,00	ml
voltaggio				220,00	volt
altezza reattore				19,80	mm
volume reattore				124,52	cm ³
tempo prova				139,00	min
portata acqua				8,59	l/min
θ				0,87	s
PESATE INIZIALI					
Crogiolo				70,32	g
plastica caricata				1,91	g
Gommino				1,58	g
Condensatore 1				565,15	g
Condensatore 2				600,32	g
Condensatore 3				587,99	g
cella1				216,18	g
cella2				378,60	g
cella3				180,48	g
PESATE FINALI					
Crogiolo				70,32	g
plastica reagita				1,91	g
plastica residua				0,00	g
Gommino				1,58	g
Condensatore 1				565,15	g
Condensatore 2				600,32	g
Condensatore 3				587,99	g

cella1				216,94	g
cella2				378,60	g
cella3				181,37	g
Totale	cella1	cella2	cella3	gommino	
1,65	0,76	0,00	0,89	0,00	g
86,39	39,79	0,00	46,60	0,00	%

Tabella E - 11: Condizioni operative, pesate e risultati ottenuti nella prova di condensazione oli, condotta a Q_{vapore} costante (8,5 l/min circa), con $V_{\text{reattore}} = 125 \text{ cm}^3$.

$T_{\text{condensazione 1}}$				200	°C
$T_{\text{condensazione 2}}$				170	°C
$T_{\text{condensazione 3}}$				100	°C
$T(t)$			135° C	a 500°C/h	30 min
			480° C	a 200°C/h	30 min
Acqua caricata				800,00	ml
Acqua residua				100,00	ml
Acqua recuperata				590,00	ml
voltaggio				220,00	volt
altezza reattore				45,65	mm
volume reattore				196,88	cm ³
tempo prova				137,00	min
portata acqua				8,53	l/min
θ				1,38	s
PESATE INIZIALI					
Crogiolo				70,32	g
plastica caricata				1,91	g
Gommino				1,58	g
Condensatore 1				451,49	g
Condensatore 2				600,55	g
Condensatore 3				588,27	g
cella1				378,48	g
cella2				359,14	g

cella3				360,58	g
PESATE FINALI					
Crogiolo				70,32	g
plastica reagita				1,91	g
plastica residua				0,00	g
Gommino				1,58	g
Condensatore 1				451,58	g
Condensatore 2				600,55	g
Condensatore 3				588,27	g
cella1				379,20	g
cella2				359,22	g
cella3				361,29	g
Totale	cella + cond1	cella2	cella3	gommino	
1,60	0,81	0,08	0,71	0,00	g
83,77	42,41	4,19	37,17	0,00	%

Tabella E - 12: Condizioni operative, pesate e risultati ottenuti nella prova di condensazione oli, condotta a Q_{vapore} costante (8,5 l/min circa), con $V_{\text{reattore}} = 197 \text{ cm}^3$.

$T_{\text{condensazione 1}}$				200	°C
$T_{\text{condensazione 2}}$				170	°C
$T_{\text{condensazione 3}}$				100	°C
T(t)			135° C	a 500°C/h	30 min
			480° C	a 200°C/h	30 min
Acqua caricata				500,00	ml
Acqua residua				475,00	ml
Acqua recuperata				0,00	ml
voltageggio				110,00	volt
altezza reattore				40,65	mm
volume reattore				182,88	cm ³
tempo prova				138,00	min
portata acqua				0,30	l/min
θ				36,3	s

PESATE INIZIALI					
Crogiolo				70,32	g
plastica caricata				1,91	g
Gommino				1,58	g
Condensatore 1				445,81	g
Condensatore 2				600,55	g
Condensatore 3				588,27	g
cella1				378,49	g
cella2				359,16	g
cella3				360,54	g
PESATE FINALI					
Crogiolo				70,32	g
plastica reagita				1,91	g
plastica residua				0,00	g
Gommino				1,59	g
Condensatore 1				445,81	g
Condensatore 2				600,55	g
Condensatore 3				588,27	g
cella1				379,89	g
cella2				359,17	g
cella3				360,54	g
Totale	cella1	cella2	cella3	gommino	
1,42	1,40	0,01	0,00	0,01	g
74,35	73,30	0,52	0,00	0,52	%

Tabella E - 13: Condizioni operative, pesate e risultati ottenuti nella prova di condensazione oli, condotta a $V_{reattore}$ costante (183 cm^3 circa), con $Q_{vapore} = 0,30 \text{ l/min}$.

$T_{condensazione 1}$				200	°C
$T_{condensazione 2}$				170	°C
$T_{condensazione 3}$				100	°C
$T(t)$			135° C	a 500°C/h	30 min
			480° C	a 200°C/h	30 min

Acqua caricata				500,00	ml
Acqua residua				415,00	ml
Acqua recuperata				0,00	ml
voltaggio				130,00	volt
altezza reattore				40,65	mm
volume reattore				182,88	cm ³
tempo prova				138,00	min
portata acqua				1,03	l/min
θ				10,7	s
PESATE INIZIALI					
Crogiolo				70,32	g
plastica caricata				1,91	g
Gommino				1,58	g
Condensatore 1				445,81	g
Condensatore 2				600,55	g
Condensatore 3				588,27	g
cella1				378,52	g
cella2				359,14	g
cella3				360,54	g
PESATE FINALI					
Crogiolo				70,32	g
plastica reagita				1,91	g
plastica residua				0,00	g
Gommino				1,65	g
Condensatore 1				445,81	g
Condensatore 2				600,55	g
Condensatore 3				588,27	g
cella1				379,76	g
cella2				359,45	g
cella3				360,55	g
Totale	cella1	cella2	cella3	gommino	
1,63	1,24	0,31	0,01	0,07	g

85,34	64,92	16,23	0,52	3,66	%
-------	-------	-------	------	------	---

Tabella E - 14: Condizioni operative, pesate e risultati ottenuti nella prova di condensazione oli, condotta a $V_{reattore}$ costante (183 cm^3 circa), con $Q_{vapore} = 1,03 \text{ l/min}$.

$T_{condensazione\ 1}$				200	°C
$T_{condensazione\ 2}$				170	°C
$T_{condensazione\ 3}$				100	°C
T(t)			135° C	a 500°C/h	30 min
			480° C	a 200°C/h	30 min
Acqua caricata				600,00	ml
Acqua residua				200,00	ml
Acqua recuperata				380,00	ml
voltaggio				180,00	volt
altezza reattore				40,65	mm
volume reattore				182,88	cm ³
tempo prova				139,00	min
portata acqua				4,80	l/min
θ				2,3	s
PESATE INIZIALI					
Crogiolo				70,32	g
plastica caricata				1,91	g
Gommino				1,58	g
Condensatore 1				445,81	g
Condensatore 2				600,55	g
Condensatore 3				588,27	g
cella1				378,49	g
cella2				359,14	g
cella3				360,54	g
PESATE FINALI					
Crogiolo				70,32	g
plastica reagita				1,91	g
plastica residua				0,00	g

Gommino				1,61	g
Condensatore 1				445,81	g
Condensatore 2				600,55	g
Condensatore 3				588,27	g
cella1				379,26	g
cella2				359,70	g
cella3				360,84	g
Totale	cella1	cella2	cella3	gommino	
1,66	0,77	0,56	0,30	0,03	g
86,91	40,31	29,32	15,71	1,57	%

Tabella E - 15: Condizioni operative, pesate e risultati ottenuti nella prova di condensazione oli, condotta a $V_{reattore}$ costante (183 cm³ circa), con $Q_{vapore} = 4,80$ l/min.

APPENDICE F. Prove di condensazione oli, da pirolisi di PS

I GRUPPO DI PROVE

T(t)	150°C/h fino a 350°C
t isoterma	0 min
Elio	400 ml/min
t_{prova}	2 h 10 min

Pesate iniziali [g]	
Plastica caricata	1,77
Pallone	77,44
Raccordo	24,69
Crogiuolo	27,34

Pesate finali [g]	
Pallone	77,47
Raccordo	24,72
Crogiuolo + plastica residua	28,95

Bilanci [%]²⁴	
% oli	3,4
% gas	5,6
% residuo nel crogiuolo	91,0

Tabella F - 1: Condizioni operative, pesate e bilanci finali della prova 1A.

T(t)	150°C/h fino a 350°C
t isoterma	30 min
Elio	400 ml/min
t_{prova}	2 h 48 min

²⁴ I bilanci ottenuti sono ricavati in percentuale, rispetto alla massa di polimero caricata nel crogiolo, ad inizio prova.

Pesate iniziali [g]	
Plastica caricata	1,76
Pallone	77,44
Raccordo	24,76
Crogiuolo	27,34

Pesate finali [g]	
Pallone	77,58
Raccordo	24,79
Crogiuolo + plastica residua	28,35

Bilanci [%]	
% oli	9,7
% gas	33,0
% residuo nel crogiuolo	57,4

Tabella F - 2: Condizioni operative, pesate e bilanci finali della prova 1B.

T(t)	150°C/h fino a 350°C
t isoterma	90 min
Elio	400 ml/min
t _{prova}	3 h 47min

Pesate iniziali [g]	
Plastica caricata	1,77
Pallone	77,44
Raccordo	24,76
Crogiuolo	27,44

Pesate finali [g]	
Pallone	77,81
Raccordo	25,06
Crogiuolo + plastica residua	27,56

Bilanci [%]	
% oli	37,9
% gas	55,4
% residuo nel crogiuolo	6,8

Tabella F - 3: Condizioni operative, pesate e bilanci finali della prova 1C.

T(t)	150°C/h fino a 380°C
t isoterma	0 min
Elio	400 ml/min
t_{prova}	2 h 32 min

Pesate iniziali [g]	
Plastica caricata	1,75
Pallone	77,44
Raccordo	24,76
Crogiuolo	27,34

Pesate finali [g]	
Pallone	77,90
Raccordo	24,81
Crogiuolo + plastica residua	27,78

Bilanci [%]	
% oli	29,1
% gas	45,7
% residuo nel crogiuolo	25,1

Tabella F - 4: Condizioni operative, pesate e bilanci finali della prova 2A.

T(t)	150°C/h fino a 380°C
t isoterma	30 min
Elio	400 ml/min
t_{prova}	3 h

Pesate iniziali [g]	
Plastica caricata	1,75
Pallone	77,44
Raccordo	24,75
Crogiuolo	27,31

Pesate finali [g]	
Pallone	78,16
Raccordo	24,82
Crogiuolo + plastica residua	27,32

Bilanci [%]	
% oli	45,1
% gas	54,3
% residuo nel crogiuolo	0,6

Tabella F - 5: Condizioni operative, pesate e bilanci finali della prova 2B.

T(t)	150°C/h fino a 380°C
t isoterma	90 min
Elio	400 ml/min
t _{prova}	4 h 09 min

Pesate iniziali [g]	
Plastica caricata	1,75
Pallone	77,45
Raccordo	24,75
Crogiuolo	27,32

Pesate finali [g]	
Pallone	78,07
Raccordo	24,85
Crogiuolo + plastica residua	27,35

Bilanci [%]	
% olii	41,1
% gas	57,1
% residuo nel crogiuolo	1,7

Tabella F - 6: Condizioni operative, pesate e bilanci finali della prova 2C.

T(t)	150°C/h fino a 410°C
t isoterma	0 min
Elio	400 ml/min
t _{prova}	2 h 43min

Pesate iniziali [g]	
Plastica caricata	1,75
Pallone	77,44
Raccordo	24,75
Crogiuolo	27,32

Pesate finali [g]	
Pallone	78,05
Raccordo	24,80
Crogiuolo + plastica residua	27,32

Bilanci [%]	
% oli	37,7
% gas	62,3
% residuo nel crogiuolo	0,0

Tabella F - 7: Condizioni operative, pesate e bilanci finali della prova 3A.

T(t)	150°C/h fino a 410°C
t isoterma	30 min
Elio	400 ml/min
t _{prova}	3 h 12 min

Pesate iniziali [g]	
Plastica caricata	1,75
Pallone	77,44
Raccordo	24,74
Crogiuolo	27,31

Pesate finali [g]	
Pallone	78,04
Raccordo	24,81
Crogiuolo + plastica residua	27,31

Bilanci [%]	
% oli	38,3
% gas	61,7
% residuo nel crogiuolo	0,0

Tabella F - 8: Condizioni operative, pesate e bilanci finali della prova 3B.

T(t)	150°C/h fino a 410°C
t isoterma	90 min
Elio	400 ml/min
t _{prova}	4 h 12 min

Pesate iniziali [g]	
Plastica caricata	1.75
Pallone	77.44
Raccordo	24.75
Crogiuolo	27.31

Pesate finali [g]	
Pallone	78.02
Raccordo	24.83
Crogiuolo + plastica residua	27.31

Bilanci [%]	
% oli	37.7
% gas	62.3
% residuo nel crogiuolo	0.0

Tabella F - 9: Condizioni operative, pesate e bilanci finali della prova 3C.

T(t)	150°C/h fino a 450°C
t isoterma	0 min
Elio	400 ml/min
t _{prova}	2 h 58 min

Pesate iniziali [g]	
Plastica caricata	1,75
Pallone	77,44
Raccordo	24,75
Crogiuolo	27,31

Pesate finali [g]	
Pallone	78,21
Raccordo	24,94
Crogiuolo + plastica residua	27,31

Bilanci [%]	
% oli	54,9
% gas	45,1
% residuo nel crogiuolo	0,0

Tabella F - 10: Condizioni operative, pesate e bilanci finali della prova 4A.

T(t)	150°C/h fino a 450°C
t isoterma	30 min

Elio	400 ml/min
t _{prova}	3 h 30 min

Pesate iniziali [g]	
Plastica caricata	1,75
Pallone	77,44
Raccordo	24,75
Crogiuolo	27,31

Pesate finali [g]	
Pallone	78,06
Raccordo	24,82
Crogiuolo + plastica residua	27,31

Bilanci [%]	
% oli	39,4
% gas	60,6
% residuo nel crogiuolo	0,0

Tabella F - 11: Condizioni operative, pesate e bilanci finali della prova 4B.

T(t)	150°C/h fino a 450°C
t isoterma	90 min
Elio	400 ml/min
t _{prova}	4 h 30 min

Pesate iniziali [g]	
Plastica caricata	1,75
Pallone	77,44
Raccordo	24,73
Crogiuolo	27,31

Pesate finali [g]	
Pallone	78,10
Raccordo	24,86

Crogiuolo + plastica residua	27,31
---------------------------------	-------

Bilanci [%]	
% oli	45,1
% gas	54,9
% residuo nel crogiuolo	0,0

Tabella F - 12: Condizioni operative, pesate e bilanci finali della prova 4C.

T(t)	150°C/h fino a 480°C
t isoterma	0 min
Elio	400 ml/min
t _{prova}	3 h 10 min

Pesate iniziali [g]	
Plastica caricata	1,75
Pallone	77,44
Raccordo	24,74
Crogiuolo	27,31

Pesate finali [g]	
Pallone	78,08
Raccordo	24,83
Crogiuolo + plastica residua	27,31

Bilanci [%]	
% oli	41,7
% gas	58,3
% residuo nel crogiuolo	0,0

Tabella F - 13: Condizioni operative, pesate e bilanci finali della prova 5A.

T(t)	150°C/h fino a 480°C
t isoterma	30 min
Elio	400 ml/min
t _{prova}	3 h 40 min

Pesate iniziali [g]	
Plastica caricata	1,75
Pallone	77,44
Raccordo	24,74
Crogiuolo	27,31

Pesate finali [g]	
Pallone	78,03
Raccordo	24,83
Crogiuolo + plastica residua	27,31

Bilanci [%]	
% oli	38,9
% gas	61,1
% residuo nel crogiuolo	0,0

Tabella F - 14: Condizioni operative, pesate e bilanci finali della prova 5B.

T(t)	150°C/h fino a 480°C
t isoterma	90 min
Elio	400 ml/min
t _{prova}	4 h 40 min

Pesate iniziali [g]	
Plastica caricata	1,75
Pallone	77,44
Raccordo	24,74
Crogiuolo	27,31

Pesate finali [g]	
--------------------------	--

Pallone	77,91
Raccordo	24,83
Crogiuolo + plastica residua	27,31

Bilanci [%]	
% oli	32,0
% gas	68,0
% residuo nel crogiuolo	0,0

Tabella F - 15: Condizioni operative, pesate e bilanci finali della prova 5C.

II GRUPPO DI PROVE

T(t)	150°C/h fino a 450°C
t isoterma	0 min
Elio	400 ml/min
t _{prova}	2 h 59 min

Pesate iniziali [g]	
Plastica caricata	1,75 (M ₀)
Pallone	77,44
Raccordo	26,74
Crogiuolo	27,31

Pesate finali [g]	
Pallone	78,54
Raccordo	26,96
Crogiuolo + plastica residua	27,31

Bilanci [%]	
% oli	75,43
% gas	24,57

% residuo nel crogiuolo	0,0
-------------------------	-----

Tabella F - 16: Condizioni operative, pesate e bilanci finali della prova 6A.

T(t)	150°C/h fino a 450°C
t isoterma	0 min
Elio	400 ml/min
t _{prova}	2 h 55 min

Pesate iniziali [g]	
Plastica caricata	3,50 (2M ₀)
Pallone	77,44
Raccordo	26,65
Crogiuolo	27,31

Pesate finali [g]	
Pallone	80,00
Raccordo	26,73
Crogiuolo + plastica residua	27,31

Bilanci [%]	
% oli	75,43
% gas	24,57
% residuo nel crogiuolo	0,00

Tabella F - 17: Condizioni operative, pesate e bilanci finali della prova 6B.

T(t)	150°C/h fino a 450°C
t isoterma	0 min
Elio	400 ml/min
t _{prova}	3 h 10 min

Pesate iniziali [g]	
---------------------	--

Plastica caricata	5,20 (3M ₀)
Pallone	77,44
Raccordo	26,69
Crogiuolo	27,31

Pesate finali [g]	
Pallone	79,99
Raccordo	26,95
Crogiuolo + plastica residua	27,46

Bilanci [%]	
% oli	54,04
% gas	43,08
% residuo nel crogiuolo	2,88

Tabella F - 18: Condizioni operative, pesate e bilanci finali della prova 6C.

III GRUPPO DI PROVE

T(t)	150°C/h fino a 450°C
t isoterma	0 min
Elio	600 ml/min
t _{prova}	2 h 56 min

Pesate iniziali [g]	
Plastica caricata	3,50 (2M ₀)
Pallone	77,43
Raccordo	26,66
Crogiuolo	27,32

Pesate finali [g]	
Pallone	78,92
Raccordo	26,82
Crogiuolo + plastica residua	27,32

Bilanci [%]	
% oli	47,14
% gas	52,86
% residuo nel crogiuolo	0,00

Tabella F - 19: Condizioni operative, pesate e bilanci finali della prova 7A.

T(t)	150°C/h fino a 450°C
t isoterma	0 min
Elio	500 ml/min
t _{prova}	2 h 55 min

Pesate iniziali [g]	
Plastica caricata	3,50 (2M ₀)
Pallone	77,43
Raccordo	26,71
Crogiuolo	27,31

Pesate finali [g]	
Pallone	79,33
Raccordo	26,79
Crogiuolo + plastica residua	27,36

Bilanci [%]	
% oli	56,57
% gas	42,00
% residuo nel crogiuolo	1,43

Tabella F - 20: Condizioni operative, pesate e bilanci finali della prova 7B.

T(t)	150°C/h fino a 450°C
t isoterma	0 min
Elio	350 ml/min

t_{prova}	2 h 58 min
--------------------	------------

Pesate iniziali [g]	
Plastica caricata	3,50 (2M ₀)
Pallone	77,43
Raccordo	26,68
Crogiuolo	27,32

Pesate finali [g]	
Pallone	79,86
Raccordo	26,82
Crogiuolo + plastica residua	27,32

Bilanci [%]	
% oli	73,43
% gas	26,57
% residuo nel crogiuolo	0,00

Tabella F - 21: Condizioni operative, pesate e bilanci finali della prova 7C.

T(t)	150°C/h fino a 450°C
t isoterma	0 min
Elio	200 ml/min
t_{prova}	3 h 07 min

Pesate iniziali [g]	
Plastica caricata	3,50 (2M ₀)
Pallone	77,43
Raccordo	26,72
Crogiuolo	27,32

Pesate finali [g]	
Pallone	80,67
Raccordo	26,76

Crogiuolo + plastica residua	27,32
---------------------------------	-------

Bilanci [%]	
% oli	93,71
% gas	6,29
% residuo nel crogiuolo	0,00

Tabella F - 22: Condizioni operative, pesate e bilanci finali della prova 7D.

T(t)	150°C/h fino a 450°C
t isoterma	0 min
Elio	100 ml/min
t _{prova}	2 h 51 min

Pesate iniziali [g]	
Plastica caricata	3,50 (2Mo)
Pallone	77,42
Raccordo	26,75
Crogiuolo	27,32

Pesate finali [g]	
Pallone	80,81
Raccordo	26,76
Crogiuolo + plastica residua	27,32

Bilanci [%]	
% oli	97,14
% gas	2,86
% residuo nel crogiuolo	0,00

Tabella F - 23: Condizioni operative, pesate e bilanci finali della prova 7E.

IV GRUPPO DI PROVE

T(t)	500°C/h fino a 450°C
t isoterma	0 min
T _{condensazione}	-20°C
Elio	150 ml/min
t _{prova}	65 min

Pesate iniziali [g]	
Plastica caricata	3,50 (2Mo)
Pallone	106,37
Raccordo	24,75
Crogiuolo	28,85

Pesate finali [g]	
Pallone	109,84
Raccordo	24,75
Crogiuolo + plastica residua	28,85

Bilanci [%]	
% oli	99,14
% gas	0,86
% residuo nel crogiuolo	0,00

Tabella F - 24: Condizioni operative, pesate e bilanci finali della prova 8A.

T(t)	500°C/h fino a 450°C
t isoterma	0 min
T _{condensazione}	0°C
Elio	150 ml/min
t _{prova}	63 min

Pesate iniziali [g]	
Plastica caricata	3,50 (2M0)
Pallone	93,92
Raccordo	24,76
Crogiuolo	28,86

Pesate finali [g]	
Pallone	97,27
Raccordo	24,76
Crogiuolo + plastica residua	28,86

Bilanci [%]	
% oli	95,71
% gas	4,29
% residuo nel crogiuolo	0,00

Tabella F - 25: Condizioni operative, pesate e bilanci finali della prova 8B.

T(t)	500°C/h fino a 450°C
t isoterma	0 min
T _{condensazione}	16°C
Elio	150 ml/min
t _{prova}	64 min

Pesate iniziali [g]	
Plastica caricata	3,50 (2M0)
Pallone	93,66
Raccordo	24,76
Crogiuolo	28,85

Pesate finali [g]	
Pallone	96,96
Raccordo	24,76

Crogiuolo + plastica residua	28,85
---------------------------------	-------

Bilanci [%]	
% oli	94,29
% gas	5,71
% residuo nel crogiuolo	0,00

Tabella F - 26: Condizioni operative, pesate e bilanci finali della prova 8C.

APPENDICE G. Strumenti di analisi

1. Gascromatografia (GC)

Nel processo di depolimerizzazione delle materie plastiche, mediante cracking, tra le diverse forme di prodotti risultanti (gas, oli e residui solidi), i gas risultano essere sicuramente i composti più interessanti per il successivo recupero chimico ed è per questo che su di essi è stata messa a punto un'accurata analisi tramite tecnica gas-cromatografica.

Il vantaggio offerto dal gas-cromatografo è quello di determinare univocamente la composizione qualitativa e quantitativa di una miscela di gas incogniti, quale è appunto quella in uscita dal reattore di cracking, con estrema versatilità e selettività.

Per contro, gli svantaggi sono che si lavora in discontinuo, che il tempo di analisi, in alcune applicazioni, è troppo lungo e che il gas-cromatografo è più complesso rispetto ad altri sistemi di analisi esistenti.

1.1 Principi generali della gas-cromatografia

La gas-cromatografia è un metodo chimico-fisico di separazione delle sostanze costituenti la miscela in analisi, basato sull'equilibrio di ripartizione o di adsorbimento delle diverse specie gassose tra due fasi: una fissa e l'altra mobile.

La fase fissa, o stazionaria, è un solido opportunamente trattato e setacciato che va a costituire il materiale di riempimento della colonna, elemento centrale del gas-cromatografo; mentre la fase mobile è il gas di trasporto (carrier) che contiene i componenti da separare e che percola attraverso la fase stazionaria.

Quando lo stato fisico della fase mobile è quello liquido, si parla invece di cromatografia liquida, di cui però non ci si è occupati.

Durante il fluire della fase mobile in colonna, quindi, si mettono in atto i principi di ripartizione o di adsorbimento che danno luogo ad una migrazione differenziale, la quale porta alla separazione dei singoli componenti, che restano intrappolati in zone diverse della colonna. Essi vengono poi rilasciati uno per volta e in tempi differenti dalla fase stazionaria, a seconda dell'affinità delle molecole-campioni con questa.

Il tempo di ritenzione dei gas è definito come il tempo richiesto da una sostanza per passare attraverso la colonna, dal momento dell'iniezione fino al picco di massimo. Esso dipende fortemente dalla portata di carrier, dalla temperatura della colonna e dalla pressione del gas di

trasporto. Risente ovviamente anche dell'affinità esistente tra la sostanza campione e la fase fissa in colonna (i componenti più solubili, o trattenuti con più forza, restano più a lungo nella fase stazionaria). In condizioni operative di temperatura e di flusso fissate, tale tempo è caratteristico per ogni specie e quindi può essere usato per effettuare un'analisi qualitativa del campione.

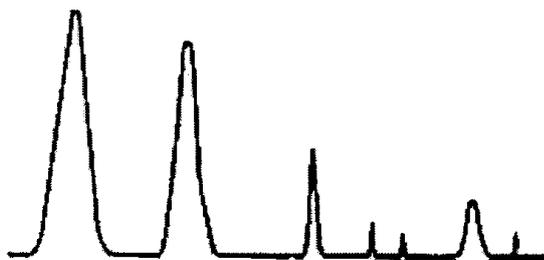


Figura G - 1: Esempio di cromatogramma.

Il segnale che esce dall'unità è il cromatogramma, un grafico su cui vengono riportati i picchi corrispondenti alle sostanze presenti nella miscela campione.

L'altezza del picco può essere usata per misurare la concentrazione dei componenti: l'area del picco è la migliore misura di tale valore e viene calcolata automaticamente da un integratore. In un sistema ideale, le molecole di uno stesso componente dovrebbero impiegare tutte lo stesso tempo ad attraversare la colonna e quindi il cromatogramma dovrebbe essere costituito da una serie di impulsi. In realtà, la diffusione nella fase gas distribuisce le molecole nella usuale curva dell'errore di forma gaussiana. Di conseguenza, più stretto è il picco, più efficiente è la colonna nella separazione degli elementi.

Conviene che il gas che si sceglie come carrier nel GC, sia lo stesso di quello impiegato come inerte nella reazione di pirolisi: infatti, in questo modo, si evita che nei cromatogrammi compaia un picco ad esso relativo, picco che avrebbe un'area estremamente più grande rispetto a quella dei picchi dei gas prodotti dalla reazione, essendo questi ultimi a bassissima concentrazione, correndo di conseguenza il rischio di mascherarli.

1.2 Lo strumento GC

In generale, un GC è costituito da questi principali elementi:

- *L'iniettore*: la camera d'iniezione costituisce l'accesso alla colonna cromatografica.

Il dispositivo è costituito da una camera riscaldata, nella quale si trova un tubicino di acciaio (loop), attraverso il quale viene iniettato il campione, che istantaneamente vaporizza, se già non è in fase gas, e il carrier, che trascina con sé il campione nella colonna.

La temperatura della camera di iniezione, quindi, deve essere sufficientemente alta da superare la temperatura di bolla del campione, ma mai superiore alla temperatura limite della colonna, altrimenti questa potrebbe venirne danneggiata.

- *La colonna*: in cromatografia ne esistono di diversi tipi, realizzate con materiali di riempimento diversi.

Le colonne sono solitamente in acciaio inossidabile, ma per campioni corrosivi o reattivi si possono trovare anche in teflon o in acciaio ricoperto di teflon.

La scelta dell'utilizzo di una determinata colonna dipende dalla struttura chimica dei composti da analizzare, ma altre variabili importanti sono la lunghezza della colonna, la temperatura e la pressione di esercizio.

Si fa una fondamentale distinzione tra colonne impaccate e colonne capillari: le prime presentano, per costituzione, capacità e volumi di ritenzione maggiori; le capillari, invece, non hanno la possibilità di caricare grossi volumi e, di contro, hanno tempi di ritenzione molto più brevi.

Esistono poi colonne di ripartizione e colonne di adsorbimento.

Nelle prime, la fase stazionaria è liquida ed è supportata da un materiale inerte granulare (di solito terra di diatomea o refrattari frantumati) opportunamente trattato e setacciato ad una dimensione uniforme di grana, che trattiene un sottile film liquido.

Nelle colonne di adsorbimento, invece, la fase fissa è costituita da un materiale solido come, per esempio, gel di silice o allumina.

L'adsorbimento è un fenomeno selettivo che si manifesta all'interfaccia della fase solida e della fase gassosa ed è influenzato da parecchi fattori, quali temperatura (un aumento della quale sfavorisce il processo), pressione (un suo aumento, invece, influisce positivamente sul fenomeno), natura dell'adsorbito (si fissano più facilmente i gruppi polari), struttura reticolare e stato fisico del solido adsorbente.

- *I rivelatori*: il TCD (rivelatore a conducibilità termica) è stato il primo tipo di rivelatore messo a punto per la tecnica gas-cromatografica ed ancora oggi è il più utilizzato.

Nelle analisi a conducibilità termica, il campione gassoso passa attraverso una cella che contiene un filamento riscaldato. Quando il flusso di campione e la corrente del filamento sono controllati e mantenuti costanti, la perdita di calore del filamento, e quindi la sua temperatura, dipendono dal trasferimento di calore con il gas.

Questo, a sua volta, dipende, in parte dalla geometria della cella, ma soprattutto dalle proprietà del gas, in particolare dalla conducibilità termica, e da queste informazioni il TCD permette di dedurre la composizione del gas.

Gas o vapore	$\lambda * 10^5$
Idrogeno	49.94
Elio	39.85
Metano	10.66 (a 93.3°C)
Ossigeno	7.43
Azoto	7.18
Acqua (vapore)	5.51

Tabella G - 1: Conducibilità termica di gas o vapori a 100°C [cal/sec*cm²*°C].

Un cambiamento di temperatura provoca una variazione nella resistenza elettrica che viene trasformata in una variazione di corrente e da questa si ha il segnale con i picchi. Un componente ad alta conducibilità termica fa diminuire la temperatura e la resistenza del filamento più di una sostanza a conducibilità minore.

Il TCD non è un rivelatore distruttivo.

Un altro rivelatore molto diffuso è il FID (rivelatore a ionizzazione a fiamma di idrogeno) che si basa su un complesso processo che può essere così semplificato: tra l'iniettore e l'elettrodo-collettore viene mantenuto un voltaggio polarizzato, attraverso una piccola fiamma di idrogeno che brucia all'aria. Viene prodotto solamente un piccolo numero di ioni e fluisce una corrente stazionaria molto bassa. Quando il flusso da analizzare viene introdotto nella fiamma, il campione brucia, viene trasformato in ioni allo stato gassoso e la corrente aumenta enormemente. Tale corrente, che deve essere raccolta, trasformata e amplificata tramite un amplificatore elettrometrico (può avere, infatti, in origine, anche valore inferiore ai 10⁻¹⁴ A), è proporzionale alla quantità di campione bruciata.

Questo detector è molto sensibile e stabile, e per questo è molto utilizzato nelle analisi di processo. Infatti, ha una sensibilità che può raggiungere ordini di grandezza variabili tra 10^{-9} e 10^{-12} g/ml di gas di trasporto, contro i 10^{-6} del TCD.

Il FID è particolarmente adatto all'analisi di tutti i composti organici con un legame C-H.

Non risponde, invece, a composti con alti potenziali di ionizzazione quali H_2O , H_2 , CO , CO_2 , a composti inorganici o al vapor d'acqua e ciò rappresenta un grande vantaggio, dato che piccole tracce di sostanze organiche devono frequentemente essere misurate proprio nel vapor d'acqua o in miscele di composti inorganici.

L'iniettore è racchiuso in un camino, in modo tale che non venga influenzato da spifferi. Il detector dovrebbe essere situato nel forno, o riscaldato separatamente, così che l'acqua dopo la combustione non condensi e sporchi l'isolante tra il getto e il collettore. Il gas umido esausto viene condotto in uno scarico.

In un gas-cromatografo che operi continuamente, è necessario un dispositivo di allarme, di esclusione del flusso di idrogeno o di riaccensione automatica della fiamma, nel caso in cui questa dovesse spegnersi. Questo dispositivo, di solito, è rappresentato da un elemento sensibile alla temperatura, posto sopra la fiamma.

Il FID è un detector per flussi massivi, piuttosto che per concentrazioni. Il numero di ioni prodotti dipende dal numero di molecole introdotte nella fiamma e quindi direttamente dalla velocità del flusso. Il controllo del flusso per il campione, ma anche per l'idrogeno e per i rifornimenti di aria, deve essere, per questo motivo, molto preciso.

Per questioni di sicurezza, per evitare il propagarsi eventuale della fiamma, le linee del gas nel detector devono avere degli arrestatori di flusso.

Oltre a questi due rivelatori, ultimamente sta assumendo sempre più importanza il detector a fiamma fotometrica, FPD, utilizzato per le analisi di bassissime concentrazioni, come quelle dei composti solfurei nell'inquinamento dell'aria.

1.3 I 2 GC utilizzati in laboratorio

Nel corso dei 3 anni di Dottorato, sono stati impiegati, per l'analisi qualitativa e quantitativa delle miscele gassose, 2 differenti gas-cromatografi:

1. GC della Hewlett Packard serie 6890
2. micro-GC Varian CP4900.

Segue una descrizione dei 2 sistemi di analisi.

1.3.1 GC della Hewlett Packard serie 6890

Il primo apparecchio utilizzato per le analisi in laboratorio è un gas-cromatografo Hewlett Packard della serie 6890. Tutti i parametri di lavoro possono essere gestiti e controllati tramite display e tastiera, incorporati nello stesso strumento, oppure attraverso il software HPChemstation installato su calcolatore.

Le principali caratteristiche di questo GC, che lo distinguono rispetto al μ GC Varian, sono: il tipo di colonna; la possibilità di impostare al forno sia rampe di temperatura che di pressione; la presenza di 2 rivelatori.

Per quanto riguarda la colonna, per la buona separazione degli idrocarburi leggeri (C1, C2, C3, C4 saturi e insaturi) e per l'ottima riproducibilità dei picchi, si è scelto di utilizzare la colonna impaccata POROPAK Q ("Column selection for gas and light hydrocarbon analysis" - GC Bulletin 786C - SUPELCO).

La struttura del materiale di riempimento è costituita da polimeri porosi di etilvinil-benzene a legami trasversali realizzati con divinil-benzene. Tali polimeri sono leggermente polari e lavorano in un range di temperatura che ha come valore massimo 250°C. Sul meccanismo di interazione tra il polimero poroso e le molecole del campione si può dire che la zona superficiale delle particelle si comporta come se fosse contemporaneamente liquida e solida (da cui il nome di fasi miste) per cui si hanno sia fenomeni di ripartizione che di adsorbimento. Sembra che a temperature basse si abbiano prevalentemente fenomeni di adsorbimento, mentre ad alte temperature il polimero tenda a comportarsi come un liquido.

La lettera Q è indicativa di precisi valori di densità e di area superficiale dei granuli del polimero che contraddistinguono la colonna: rispettivamente 0,34 g/cm³ e 500-600 m²/g.

La POROPAK Q è lunga sei piedi e ha un diametro pari a 1/8 di pollice.

Viene avvolta nel forno del GC per motivi di spazio e per un migliore controllo della temperatura.

Durante ogni analisi, la colonna raggiunge ovviamente la temperatura che è stata impostata al forno del GC (T_{gc}).

E' importante sottolineare che per questo GC è stato scelto l'utilizzo di rampe di T al forno, che contiene la colonna, mentre il μ GC lavora esclusivamente con rampe di P.

Inoltre, nel GC HP sono presenti 2 rivelatori in serie, il TCD e il FID, che sono disposti in sequenza ed in questo ordine, dato che il FID è un rivelatore distruttivo.

Analizzando la miscela gassosa con questo GC, si è fatto perlopiù riferimento al FID, dato che questo rivelatore vede comunque tutti i composti di maggior interesse ai fini di questo lavoro.

Il TCD, invece, ci permette di quantificare l' H₂ prodotto, elemento che il FID non è in grado di vedere.

1.3.2 Micro-GC Varian CP4900

Il secondo apparecchio utilizzato per le analisi in laboratorio è un micro-GC Varian CP4900. Tutti i parametri di lavoro possono essere gestiti e controllati tramite il software MAITRE-ELITE, installato su calcolatore.

Questo μ GC si è rivelato utile per il tempo di analisi molto breve, rapportato al GC HP.

Il micro-GC ha due canali in parallelo, appositamente predisposti per l'analisi della miscela dei gas di reazione, ed un unico rivelatore, il TCD.

Per quanto riguarda il primo canale si è scelto di utilizzare la colonna capillare Poraplot U dotata di riempimento costituito da polimeri porosi di stirene-divinilbenzene, specifica per idrocarburi leggeri, in grado di separare anche composti come acqua e anidride carbonica con più alto peso molecolare. Tali polimeri sono leggermente polari e lavorano in un range di temperatura che ha come valore massimo 190°C. Con tale colonna vengono analizzati idrocarburi leggeri (C₁, C₂, C₃, C₄ saturi e insaturi), CO₂ e H₂O. La Poraplot U è lunga 10 m e ha un diametro interno pari a 0.25 mm.

Anche in questo tipo di colonna la zona superficiale delle particelle si comporta come se fosse contemporaneamente liquida e solida.

La seconda colonna è una colonna capillare Molsieve 5Å composta da setacci molecolari, capace di separare in modo efficace idrogeno, ossigeno, azoto e monossido di carbonio. E' lunga 10 m e ha un diametro interno di 0.32 mm. La temperatura massima di esercizio è di 180 °C.

Durante ogni analisi, la colonna raggiunge ovviamente la temperatura che è stata impostata al modulo.

Il micro-GC include avanzamenti tecnologici nel controllo elettronico dei gas (EGC).

Il regolatore EGC incorporato, oltre al funzionamento convenzionale a pressione costante, può essere regolato a pressione programmata, per ottenere un flusso programmato attraverso l'iniettore, la colonna e il detector. La programmazione della pressione migliora non solo la velocità delle analisi, ma offre anche nuove opportunità di analisi e nuove applicazioni.

Il campo di pressione del Micro EGC è compreso tra 50 e 350 kPa (7 - 49 Psi) che corrisponde ad un flusso di gas di trasporto da 0.2 a 4.0 ml/min.

L'iniettore incorpora un loop da 10 μ l che viene riempito con il gas campionato.

La pressione del campione deve essere compresa tra 0-100 kPa (0-15 Psi) e la temperatura tra 0-40 °C. E' possibile impostare la temperatura dell'iniettore, nelle prove è stato settato a 80 °C.

Il secondo canale è equipaggiato con il sistema "Backflush Time", esso permette di far arrivare alla colonna Molsieve solamente i composti che interessano nell'analisi, eliminando i componenti, come ad esempio l'acqua, che potrebbero danneggiare la colonna. I tempi tra due iniezioni successive vengono così notevolmente diminuiti.

Un sistema di backflush è sempre costituito da una pre-colonna e da una colonna analitica.

Nel nostro caso la precolonna è costituita da una Poraplot U lunga 2 m. Le due colonne sono accoppiate con il cosiddetto "pressure point", che permette di invertire la direzione del flusso del carrier gas nella precolonna ad un tempo prestabilito, il cosiddetto "tempo di backflush".

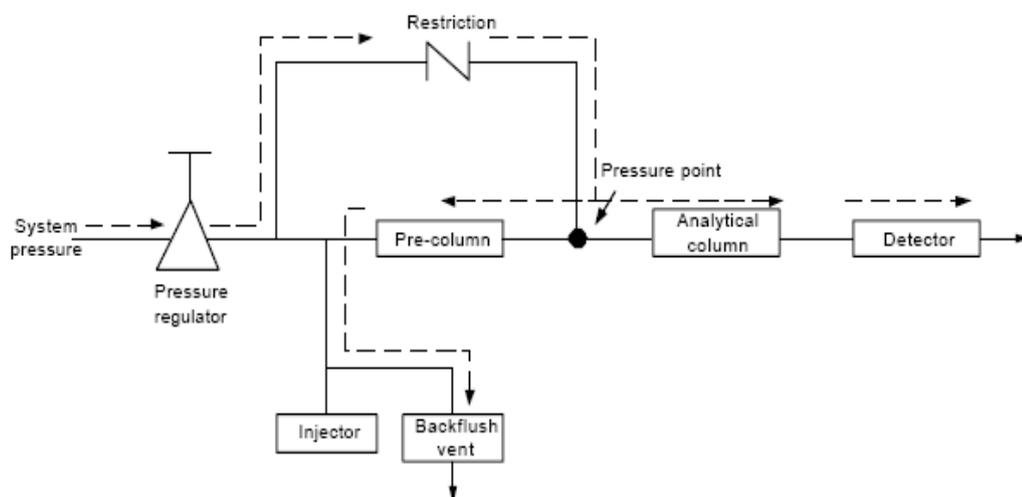


Figura G - 2: Schema di backflush.

Il campione è iniettato nella precolonna dove ha luogo la preseparazione. Quando tutti i componenti di interesse sono stati trasferiti nella colonna analitica, la valvola di backflush viene attivata (al tempo di backflush). Sulla precolonna il flusso viene invertito e tutti i composti rimasti al suo interno sono adesso mandati allo scarico. Nella colonna Molsieve la separazione prosegue perchè qui il flusso non è stato invertito. Nel modo standby il sistema si trova in backflush per mantenere la precolonna pulita.

Il tempo di backflush messo a punto nelle analisi eseguite è di 4.75 s.

1.4 Identificazione e quantificazione degli elementi tramite GC

Per determinare la natura di un elemento incognito, la variabile identificativa è il tempo di ritenzione, cioè il tempo che quell'elemento impiega, dopo essere stato iniettato al gas-cromatografo sotto determinate condizioni, a fluire attraverso la colonna ed essere quindi registrato dal detector.

Fissato il tipo di colonna, il flusso di carrier, pressioni e temperature al GC, l'unica variabile operativa che va ad influire sul t_{rit} è il programma di temperatura (per il GC) o di pressione (per il μ GC) utilizzato²⁵.

Avvenuta l'identificazione del picco, è necessario passare alla fase di quantificazione dell'elemento. I software del GC e del micro-GC forniscono automaticamente l'area del picco, ottenuto sul cromatogramma.

Fissata la concentrazione del gas da indagare in elio e raggiunta la stabilizzazione dei picchi, si possono comunque ancora verificare piccole differenze tra i valori delle aree, dovute ad accidentali imprecisioni nella realizzazione delle miscele. Queste inesattezze possono essere causate dalle eventuali approssimazioni delle portate effettuate dai flussimetri.

Le miscele a concentrazione variabile sono state ottenute attraverso la miscelazione di due flussi di gas, quello di elio e quello del composto da indagare, modificando di volta in volta le loro portate volumetriche.

Per ogni composto, il range dei valori di concentrazione utilizzato per la taratura corrisponde a quello in cui il composto stesso ha variato durante le prove sperimentali.

Si è notato come, anche per range molto ampi, la retta segua lo stesso andamento a tutte le concentrazioni.

L'origine può essere considerata, a tutti gli effetti, come un punto appartenente alla retta di taratura, dato che, per concentrazioni volumetriche % nulle del composto in analisi, l'area del picco corrispondente deve essere ovviamente pari a zero.

E' prassi di laboratorio tarare periodicamente GC e micro-GC, per tenere in considerazione la costante deriva dello strumento nel tempo.

A titolo d'esempio, in Tabella G - 2 e in Figura G - 3, si riporta la retta di taratura dell'etilene, ricavata con l'utilizzo del μ GC.

²⁵ Sperimentalmente si osserva che, al variare della concentrazione, il tempo di ritenzione del composto in colonna muta leggermente (al massimo di 1 secondo). Lo stesso accade quando i composti si trovano nella miscela dei gas di cracking, ma, nonostante questo, ogni elemento viene riconosciuto facilmente.

Area [mVolt]	Concentrazione Volumetrica (%)
0	0
897356	0.23%
1986497	0.51%
4087923	1.07%

Tabella G - 2: Taratura dell'etilene: concentrazione volumetrica % iniettata e relativa area del picco di risposta.

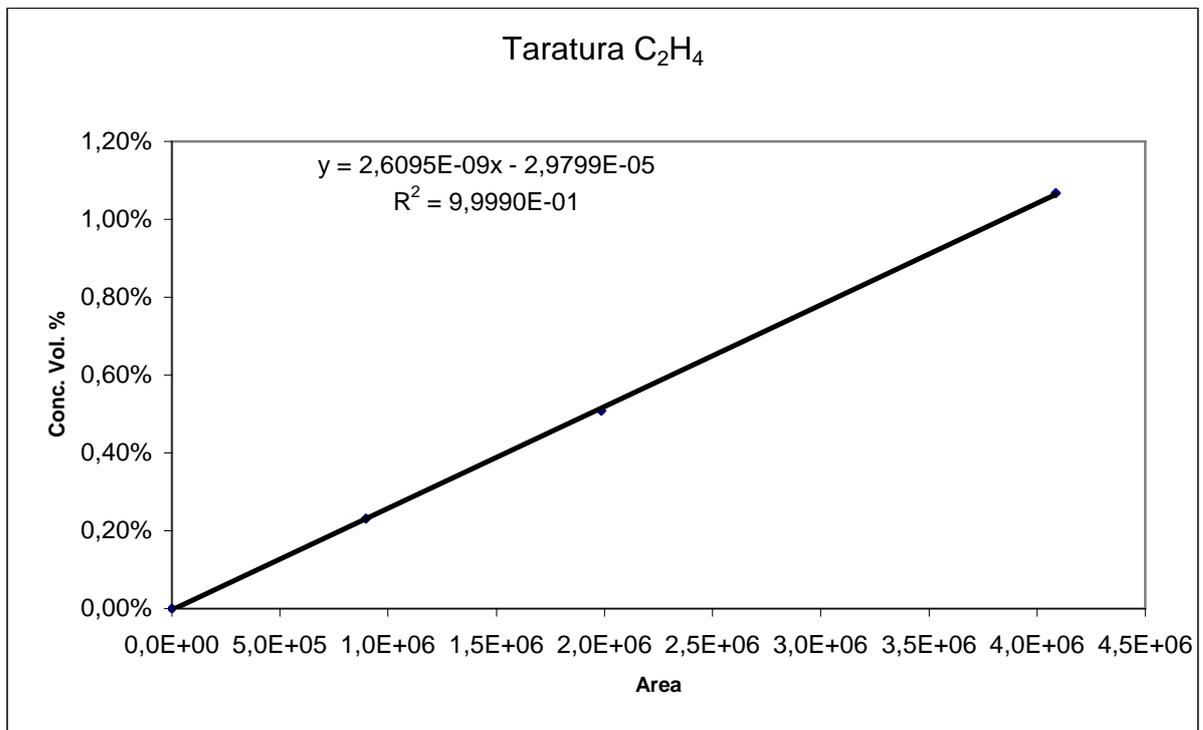


Figura G - 3: Retta di taratura dell'etilene.

2. GC-MS

La Gascromatografia-Spettrometria di massa è una tecnica di analisi, che è stata da noi utilizzata per caratterizzare qualitativamente i prodotti liquidi incogniti, ottenuti dalla pirolisi dell'LLDPE e del PS.

In particolare, ci ha permesso di individuare i composti presenti nel residuo raccolto negli stadi di condensazione.

Il GC-MS utilizzato è del tipo Carlo Erba HRGC 5300+ Trio 1000; Colonna RTX-5MS capillare Restek

La tecnica GC-MS appartiene ai cosiddetti “metodi accoppiati”, nei quali la separazione gascromatografica è unita ad alcune tecniche spettroscopiche, nel senso che i rivelatori tradizionali del GC (FID, ECD, TID, etc.) sono sostituiti da altri, che si basano su tecniche spettroscopiche o elettroanalitiche, che seguono in continuo la fase mobile in uscita dalla colonna.

La porzione gascromatografica dello strumento è equipaggiata con una porta di iniezione capillare split/splitless; il GC include anche un controllore elettronico di pressione (EPC), che controlla automaticamente la pressione di testa, per mantenere un flusso di split adeguato. La fine della colonna passa attraverso l'interfaccia riscaldata del detector. Il detector del GC è uno spettrometro di massa che fornisce il tempo di ritenzione, l'abbondanza e lo spettro di massa di ogni eluito (univoco per ogni composto chimico). Non è più necessario, quindi, conoscere a priori i tempi di ritenzione dei singoli eluiti, in quanto, ad ogni picco cromatografico, corrisponde uno spettro di massa e quindi un unico composto.

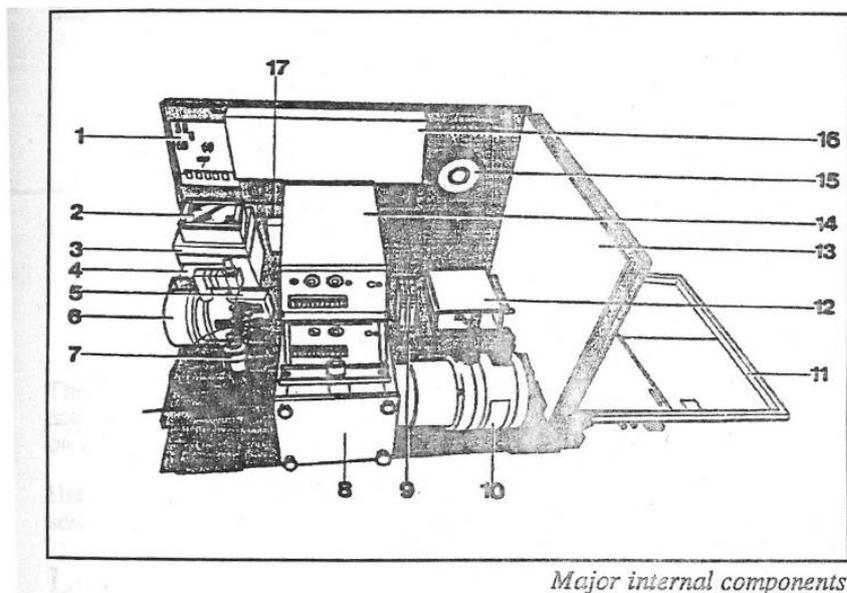


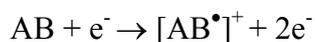
Figura G - 4: Spaccato dello spettrometro di massa usato in laboratorio. In figura manca la sezione gascromatografica. La spiegazione dei numeri è indicata nel testo.

Lo spettrometro di massa (che costituisce, come detto, il detector del GC) consta in un analizzatore di massa, un sistema di vuoto e una parte elettronica per la visualizzazione del segnale.

L'analizzatore è il cuore dello strumento ed è composto dalla sorgente di ioni, dal filtro di massa e dal moltiplicatore di elettroni.

La colonna cromatografica è collegata all'interfaccia (numero 6 di Figura G - 4) del tipo separatore a getto; seguono la sorgente ionica a impatto elettronico (con elettroni emessi da un filamento di tungsteno, accelerati da una ddp = 70 V) riscaldata a 200°C (5), il filtro di massa a quadrupolo (8), il rivelatore del tipo moltiplicatore di elettroni (10). Il vuoto è regolato dal controllore della pompa turbomolecolare (14).

Le molecole del campione sono ionizzate grazie alla reazione di impatto elettronico in cui AB (generica molecola di eluito) “scontrandosi” con gli elettroni emessi dal filamento di W, perde uno degli elettroni più esterni e si trasforma in un catione radicale $[AB^{\bullet}]^+$, chiamato ione molecolare, che ha lo stesso MW della molecola di eluito e pertanto, se rivelato, dà una forte indicazione sulla sua formula chimica:



La specie $[AB^*]^+$ è instabile e si rilassa frammentandosi, secondo complessi meccanismi di decomposizione e riarrangiamenti, in un insieme di cationi “figli”, *non* radicalici. Questi sono espulsi dalla sorgente ed entrano nel filtro di massa a quadrupolo che è costituito da 4 barre, alle quali è applicata una particolare differenza di potenziale (ddp); soltanto gli ioni aventi un preciso valore del rapporto m/z (m: massa molecolare, z: carica dello ione, in genere monovalente) attraversano l'intera lunghezza del filtro ad una data serie di condizioni; pertanto si ottiene la scansione delle masse dei cationi variando le ddp sulle barre. Infine, gli ioni che escono dal filtro colpiscono una superficie fotoelettrica, generando una corrente di elettroni proporzionale alla quantità di ioni, che costituisce il segnale analitico. Lo strumento misura e registra così, in un breve intervallo di tempo, fissato dall'operatore come *scan-time* ed uguale a qualche frazione di secondo, un segnale elettrico proporzionale alla quantità istantanea di frammenti ionici (formati da un generico composto, se in quell'istante eluisce): se si registra, in ogni istante, la somma delle risposte del rivelatore a tutti gli ioni rivelati in quel momento, allora viene visualizzato un cromatogramma di corrente ionica totale (il cosiddetto *Total Ion Chromatogram*, TIC); alternativamente è possibile visualizzare cromatogrammi basati sulla corrente di ioni selezionati (SIM, *Single-Ion Monitoring*). In pratica, è possibile posizionarsi col cursore in un punto qualsiasi del cromatogramma per conoscere il valore del segnale istantaneo e gli spettri di massa, cioè le abbondanze relative dei diversi ioni (o, in altri termini, la “composizione” della miscela ionica che ha generato il segnale); i cromatogrammi (così come gli spettri di massa) riportano in ordinata una scala percentuale: si attribuisce il valore 100 al segnale più intenso in quella schermata e proporzionalmente un altro valore a tutti i segnali inferiori. L'integrazione di un picco fornisce un valore assoluto e non una percentuale del segnale totale. E' stato detto “*in quella schermata*” perché ogni qualvolta si fa uno zoom su una particolare zona, automaticamente il programma sceglie il picco più intenso e fa le dovute proporzioni.

2.1 Interpretazione degli spettri di massa

Come già accennato, ad ogni picco cromatografico risolto, è attribuibile un composto chimico, di cui si conosce lo spettro di massa, che è univoco per tale composto (in realtà, lo stesso composto, in diverse condizioni di analisi, può produrre quantità di ioni leggermente diverse, ma con simili proporzioni fra gli stessi).

Esistono due modi diversi per risalire al composto dallo spettro: o si dispone di una libreria informatica di spettri (inclusa nel programma che gestisce lo strumento, o disponibile on-line) oppure si applicano delle “regole”, che nascono dal confronto degli spettri di composti

omologhi e dallo studio dei meccanismi di frammentazione, che diversi testi riportano in maniera più o meno completa.

Si riportano, come esempi, qui di seguito, alcuni spettri di massa, ottenuti dall'analisi degli oli di LLDPE ed utilizzati per identificare la loro composizione qualitativa.

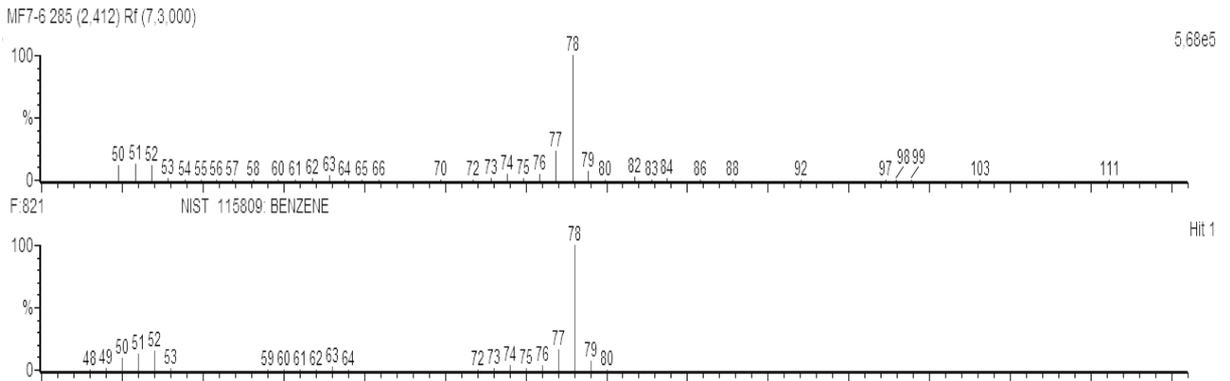


Figura G - 5: Spettro di massa del benzene analizzato dal GC-MS e libreria informatica per confronto.

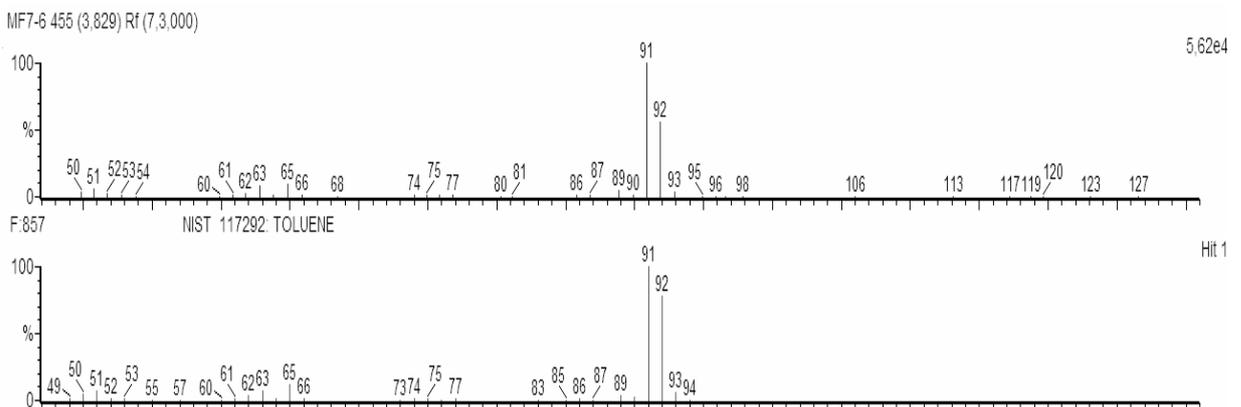


Figura G - 6: Spettro di massa del toluene analizzato dal GC-MS e libreria informatica per confronto.

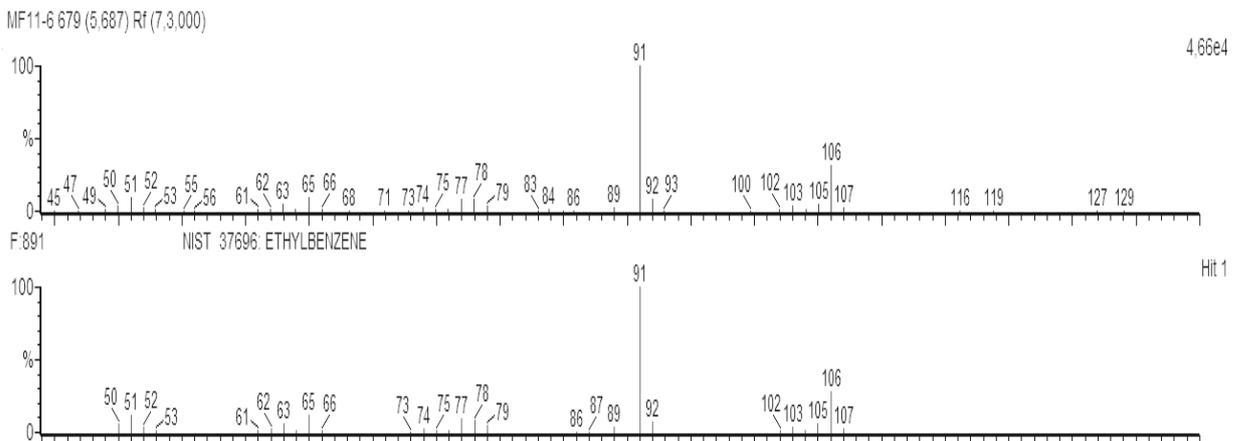


Figura G - 7: Spettro di massa dell'etilbenzene analizzato dal GC-MS e libreria informatica per confronto.

Confrontando gli spettri ottenuti dall'analisi dell'olio (in alto), con lo spettro della libreria informatica (in basso), contenuta nello strumento, si nota la quasi perfetta corrispondenza tra i due: possiamo dire con sicurezza che negli oli analizzati sono contenute le sostanze identificate e suggerite dal GC-MS.

3. DSC

Lo strumento DSC (calorimetria differenziale a scansione) permette di conoscere la temperatura associata alle transizioni di fase di un campione e di valutare, in modo qualitativo e quantitativo, le reazioni endotermiche (calore assorbito) ed esotermiche (calore liberato), che si sviluppano durante i processi di riscaldamento e raffreddamento del provino in esame.

Esistono due tipologie di strumenti DSC: a compensazione di calore (power compensation DSC) e a flusso di calore (heat flow DSC). Lo strumento presente in laboratorio è di quest'ultimo tipo: è il *Q10P Pressure DSC*, della *TA-INSTRUMENTS*, modulo espressamente dedicato all'analisi di materiale sensibile alla pressione ed alla temperatura. Può essere utilizzato con inerti, ossidanti, gas riducenti (incluso idrogeno) e a pressioni comprese tra 1 Pa e 7 MPa. La temperatura di esercizio dello strumento si spinge fino a 725°C.

Negli strumenti a flusso di calore, un portacampione, contenente il materiale di indagine, ed un portacampione vuoto, di riferimento, sono fissati in posizione simmetrica, all'interno di una camera di misura, su una lastra sensibile, caratterizzata da una resistenza nota. Questa lastra determina il flusso di calore dalla parete ai portacampioni; si instaura una differenza di temperatura ΔT fra i due contenitori, dovuta alle differenti capacità e conducibilità termiche del campione e del riferimento.

Il principio di funzionamento del DSC si basa sulla richiesta di uguaglianza tra le temperature del riferimento e del campione; unità di riscaldamento e sensori di temperatura sono presenti all'interno della camera. La differenza di temperatura, rilevata dai sensori, fornisce un segnale di correzione per le potenze delle unità di riscaldamento, incaricate di realizzare la coincidenza tra le temperature. La differenza tra le energie fornite dai riscaldatori è, quindi, misurata e registrata come funzione lineare del tempo e della temperatura.

L'andamento di uno spettro DSC (termogramma), in funzione della temperatura, può essere compreso con l'ausilio di alcune considerazioni (vedi Figura G - 8): prima di una transizione, la differenza di energia tra campione e riferimento, al variare di T, è costante (zona A della Figura G - 8); non appena il campione subisce una transizione, il riscaldatore del campione deve fornire ulteriore energia, nel caso endotermico, o minore, nel caso esotermico, per mantenere coincidenti la temperatura del campione e del riferimento. Questa variazione, nella

differenza di energia, si manifesta con un picco, nella registrazione DSC (zona B). Alla fine della transizione, la variazione dell'energia fornita al campione, per mantenere le temperature equivalenti, è di nuovo costante (zona C).

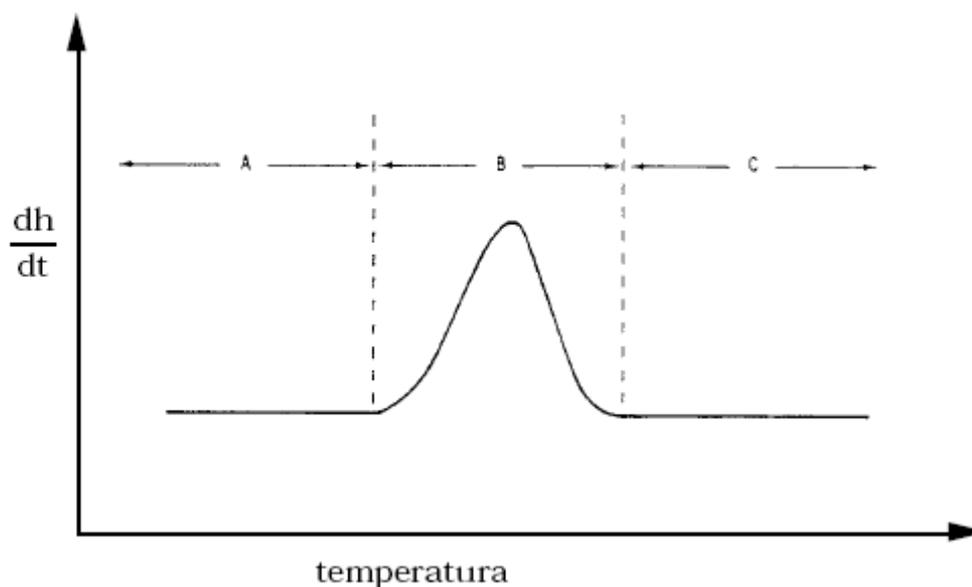


Figura G - 8: Tipico termogramma DSC di un materiale sottoposto a riscaldamento.

Questa tecnica calorimetrica è, quindi, in grado di misurare la velocità differenziale di flusso di calore, coincidente, a pressione costante, con la variazione di entalpia, ed il segnale registrato fornisce l'andamento del calore specifico c_p , al variare della temperatura.

Per transizioni di fase di materiali che possiedono un calore latente (transizioni del primo ordine), un andamento tipico di un termogramma è proprio quello mostrato in Figura G - 8: in questo caso, il valore dell'area sotto la curva DSC può essere correlato al calore latente, individuando, nella DSC, una tecnica quantitativa, oltre che qualitativa.

Per transizioni vetrose (transizioni del secondo ordine), invece, caratterizzate da una T_g (temperatura di transizione vetrosa) e tipiche di sistemi amorfi, la classica curva DSC è mostrata in Figura G - 9. Alla T_g non è associata una variazione di entalpia, ma un repentino cambiamento del valore del calore specifico c_p .

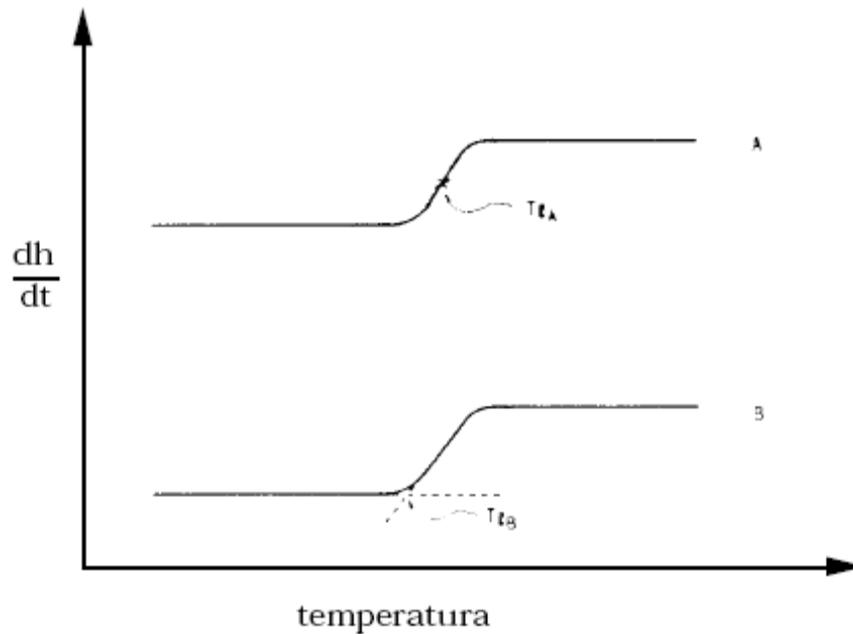


Figura G - 9: Tracciato DSC per transizioni vetrose. (La figura mostra i due modi in cui è possibile definire la transizione vetrosa: A) T_g presa come il punto di flesso della curva; B) T_g scelta come temperatura di innesco estrapolata).

Una varietà di informazioni possono, quindi, essere ricavate da analisi di curve DSC.

In particolare, per transizioni del primo ordine, le temperature iniziali e finali dell'evento termico, la temperatura del picco massimo e la quantità di materiale coinvolta nella transizione; mentre, per transizioni del secondo ordine, la determinazione del valore della temperatura di transizione vetrosa.

Tuttavia, le curve DSC non forniscono fedelmente la funzione del calore specifico reale, poichè sono influenzate da fattori connessi sia col tipo di apparato (fattori strumentali, quali velocità di riscaldamento, capacità termiche di portacampioni e termocoppia...), sia con la natura fisica e chimica dal campione utilizzato (per esempio, dimensione e storia termica del campione).

Grande attenzione deve, quindi, essere riposta nella standardizzazione del metodo e nella determinazione dei fattori che possono alterare la curva.

APPENDICE H. Determinazione del tempo di permanenza nel forno di cracking

θ è il tempo di attraversamento dei composti gassosi, formati in seguito alla reazione di degradazione termica del polimero, nel forno di cracking.

Il tempo di contatto θ dei gas, all'interno di questo forno, è calcolato considerando che i gas all'interno del tubo (che costituisce il forno di cracking) hanno una velocità localmente variabile a causa della espansione per effetto termico. Assumendo un comportamento di stato come gas ideale e conoscendo il profilo longitudinale di temperatura media, per via sperimentale si può calcolare la velocità locale dei gas e quindi il tempo di permanenza. Dall'osservazione dei profili di temperatura è tuttavia evidente che la temperatura alle due estremità geometriche del tubo potrebbe essere troppo bassa perché avvenga alcuna reazione. È quindi necessario definire una soglia di temperatura convenzionale per definire un tempo di residenza nella zona 'calda'. In tutti calcoli, è stato assunto che questa soglia fosse 300 °C.

Allo scopo, vengono calcolate le seguenti grandezze:

$$\bar{T}_z = \frac{\int_{z_0}^{z_1} T(z) dz}{z_1 - z_0} \qquad \bar{T}_t = \frac{\int_{z_0}^{z_1} T(z) / v(z) dz}{\mathcal{G}}$$

che corrispondono a una temperatura mediata in senso geometrico, T_z , oppure, basandosi sui tempi, vale a dire sull'età della porzione di fluido che attraversa il tubo, T_t . Questa seconda definizione è fisicamente più corretta poiché la temperatura media, percepita dal fluido, deve tenere conto della permanenza in ogni posizione, che è inversamente proporzionale alla velocità locale. Va tuttavia osservato che le due medie danno risultati molto vicini. In tutte queste relazioni z_1 e z_0 sono le due posizioni all'interno del tubo, corrispondenti alle soglie di temperatura dette (300°C). In particolare z_0 è la posizione in cui per la prima volta la temperatura supera la soglia, mentre z_1 è la posizione a cui la temperatura ridiscende sotto la soglia. Per quanto riguarda il calcolo del tempo di residenza, si possono usare le seguenti relazioni:

$$\mathcal{G} = \int_{z_0}^{z_1} \frac{1}{v(z)} dz \qquad \mathcal{G}_z = (z_1 - z_0) / \bar{v}_z \qquad \mathcal{G}_t = (z_1 - z_0) / \bar{v}_t$$

in ordine di complessità crescente. All'interno dei programmi si utilizza la prima, più rigorosa. Le restanti due sono basate sulle seguenti velocità medie:

$$\bar{v}_z = v(\bar{T}_z)$$

$$\bar{v}_t = v(\bar{T}_t)$$

Un'esemplificazione della schematizzazione è riportata nella Figura G - 10:

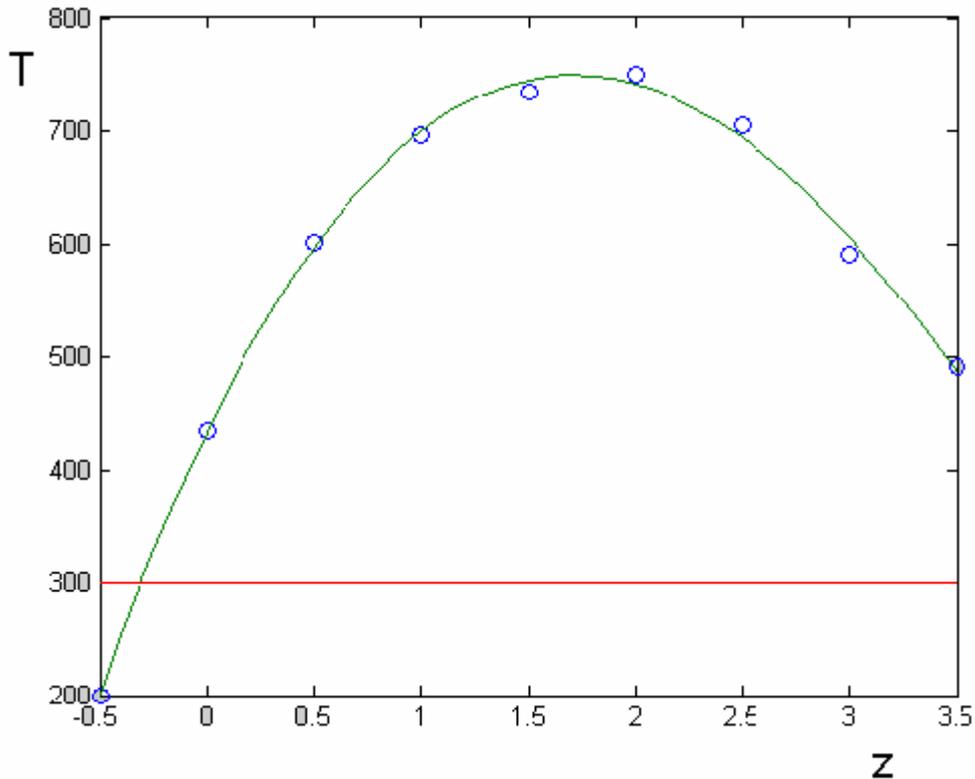


Figura G - 10: Interpolazione del profilo di temperatura.

in cui si vedono le misure sperimentali di temperatura lungo la coordinata assiale, l'interpolazione del profilo e, di conseguenza, la determinazione di z_0 e z_1 , che possono anche coincidere con una estremità del reattore.

Le precedenti equazioni sono valutate, mediante quadratura numerica, con i seguenti programmi (n° 1 e n° 2) in MATLAB.

Per la valutazione di θ è necessario fornire al programma:

- profilo di temperatura nel forno di cracking;
- portata di elio;
- geometria del reattore di cracking.

I programmi contengono l'algoritmo per determinare automaticamente le due coordinate z_0 e z_1 a partire da una T (impostata dall'esterno), sopra la quale si decide abbia innesco la

reazione di cracking (detta T_{\min} nei programmi) e sotto la quale la reazione di cracking si esaurisce.

n° 1)

Tresidmicol.m usa la function esterna thetamicol.m (vedi punto 2) per determinare i tempi di residenza di gas ideali in reattori tubolari, il cui profilo di temperatura $T(z)$ sia noto. Vanno dati in ingresso al programma i valori: $T(z)$, Q elio, T_{set} e T_{min} (soglia sopra la quale si considera avvenire la reazione di cracking)

```
function Tresidmicol
```

```
close all,clear all, clc
```

```
Tset = 900 + 273;      % il set delle 3 resistenze è impostato a 900°C
```

```
Q      = 0.5;          % il flusso d'elio è in l/min;  
                          % i gas di pirolisi si ritengono trascurabili  
                          rispetto a tale valore
```

```
Tz      = [0          80.0  
          5          673.0  
         10          846.0  
         15          899.0  
         20          920.0  
         25          915.0  
         30          910.0  
         35          904.0  
         40          905.0  
         45          906.0  
         50          901.0  
         55          905.0  
         60          896.0  
         65          901.0  
         70          910.0  
         75          917.0  
         80          921.0  
         85          918.0  
         90          911.0  
         95          905.0  
        100          894.0  
        105          894.0  
        110          896.0  
        115          869.0  
        120          765.0  
        125          232.0  
        130          30.0];
```

```
Zexp = Tz(:,1)/10;      % cm -> dm  
Texp = Tz(:,2) + 273;   % °C -> K
```

```
Tmin = 130 + 273;      % considero come Tmin di formazione gas la T di  
                          % fusione dell'LLDPE, per essere in sicurezza  
                          %(t di residenza max)
```

```
Tin   = 25 + 273;
```

```

d      = 0.05;    %dm          % sono le dimensioni del tubo in quarzo
L      = 13;     %dm
PM     = 4;

% calcolo del tempo di residenza theta e della temperatura media Tmedia
[th,Tm] = thetamicol(Q,Zexp,Temp,Tset,Tmin,Tin,d,L,PM);

disp(sprintf('Valori più corretti: Tm = %6.1f [C]   Tempo di residenza =
%6.1f [ms] ',Tm,th))

```

n° 2)

```

% calcola theta e Tmedia di un gas ideale avente peso molecolare PM,
% per un certo profilo di temperatura Temp(Zexp), alla portata Q,
% misurata a Tin, in un tubo di diametro d e lunghezza L. Tset è la T
% del set delle 3 resistenze.
% Theta e Tmedia vengono calcolati solo sulla parte di profilo che sta
% sopra Tmin, assunta come valore minimo perchè avvenga la reazione di
% cracking

function [thV,Tmediat] = theta(Q,Zexp,Temp,Tset,Tmin,Tin,d,L,PM)

close all

% interpolazione del profilo di T
N = 10;
coeffT = polyfit(Zexp,Temp,N);
z = min(Zexp):0.1:max(Zexp);          % nuova coordinata assiale piu' fitta
per grafici
Tinterp = polyval(coeffT,z);          % profilo di T sperimentale interpolato

c1 = [coeffT(1:N) coeffT(N+1)-Tmin];   % coefficienti dell'interpolante di
T ribassata, per trovare z(T=Tmin)
zr = roots(c1); % radici di T-Tmin
zr = zr(zr>0); % elimina le soluzioni fuori range
% zr = zr(zr>min(Zexp)); % elimina le soluzioni fuori range
zr = zr(zr<max(Zexp)); % elimina le soluzioni fuori range
k=0;for i=1:length(zr),if isreal(zr(i)), k=k+1;zr1(k)=zr(i);end,end %
elimina le soluzioni complesse
zr = zr1';

% determinazione della zmin a cui T supera Tmin
% (base dell'integrale per calcolo theta e Tmedia)
z0 = min(zr);
% if z0<min(Zexp) , z0 = min(Zexp); end

% determinazione della zmax a cui T scende sotto Tmin
% (secondo estremo dell'integrale per calcolo theta e Tmedia)
Tout = polyval(coeffT,max(Zexp));
z1 = max(zr);
if Tout>Tmin, z1 = L; end % se T in uscita e' > TminC fissa Zuscita come
Zmax

% disegna i dati exp, T media e l'interpolante
subplot(221),plot(Zexp,Temp-273,'o',z,Tinterp-273,[min(Zexp) max(Zexp)],
[Tmin Tmin]-273,[min(Zexp) max(Zexp)], [Tset Tset]-273)
title(sprintf('Q= %5.1f [L/min] e Tset= %6.1f [C]',Q,Tset-273))

```

```

ylabel('Texp, Tmin, Tset, Tinterp [C]'),xlabel('z [dm]');

disp(sprintf('Max e min Z a cui T>Tmin: Zmin= %5.3f dm, Zmax= %5.3f dm',z0,
z1))

if z0*z1<0, disp(['errata identificazione estremi integrazione']),z0,z1;
end
if z1>L, disp(['errata identificazione estremi integrazione']); end

Sez = pi*d^2/4; % dm^2
Vin = Q/Sez; % dm/min V in ingresso

coeffV = coeffT * Vin/Tin; % coefficienti dell'interpolante di V

% calcolo del tempo di contatto con V(z) - rimane il più corretto!!

th = quad(@VZ,z0,z1,[],[],coeffV); % minuti
ths = th * 60; % secondi
thV = ths * 1000; % msecondi

% calcolo del tempo di contatto - uso di T media

Tmediaz = quad(@T,z0,z1,[],[],coeffT) / (z1-z0); % Tmedia in base
alla lunghezza esposta a T>Tmin, K
Tmediat = quad(@TsuV,z0,z1,[],[],coeffT,coeffV) / th; % Tmedia in base al
tempo di esposizione a T>Tmin, K

Vmz = Vin * Tmediaz/Tin;
thmz = L/Vmz * 60 * 1000; % ms

Vmt = Vin * Tmediat/Tin;
thmt = L/Vmt * 60 * 1000; % ms

Tmediaz = Tmediaz-273; % C
Tmediat = Tmediat-273; % C

disp(sprintf('Medie su z: Tm = %6.1f [C] Tempo di residenza = %6.1f [ms]
',Tmediaz,thmz))
disp(sprintf('Medie su t: Tm = %6.1f [C] Tempo di residenza = %6.1f [ms]
',Tmediat,thmt))

% disegna i profili di velocità, Heating Rate e Re
Vz = polyval(coeffV,z); subplot(222),plot(z,Vz*0.1/60),ylabel('Velocità
[m/s]')

N = length(coeffT)-1;for i=1:N,coeffT1(i) = (N+1-i)*coeffT(i);end %
coefficienti della derivata di T(z)
HR = Vz.*polyval(coeffT1,z)/60; subplot(223), plot(z,HR),ylabel('HR [K/s]')

rho = 1/0.082./Tinterp * PM; % g/L
Re = Vz/60.*rho*1e-3*d *10/1e-5;
disp(sprintf('Reynolds nel tubo: %f ',Re(1)))
%subplot(224),plot(z,Re),ylabel('Reynolds')

% -----

```

```
% funzione da integrare = 1/V(z)
```

```
function y = VZ(z,coeffV)  
y = 1./polyval(coeffV,z);
```

```
% -----  
% funzione da integrare = T/V(z)
```

```
function y = TsuV(z,coeffT,coeffV)  
y = polyval(coeffT,z)./polyval(coeffV,z);
```

```
% -----  
% funzione da integrare = T(z)
```

```
function y = T(z,coeffT)  
y = polyval(coeffT,z);
```

APPENDICE I. Calcolo dei bilanci di massa

Con il termine “bilancio di massa” si intende la verifica che tutta la massa alimentata nel reattore sotto forma di plastica (PE0), e non ritrovata come residuo a fine prova, corrisponda alle quantità raccolte come condensati, sommata ai gas prodotti e ad eventuali sporcamenti lungo le linee. In pratica, in ogni prova sperimentale si procede a verificare l’uguaglianza:

Gas di cracking per differenza di pesate = Gas di cracking da GC + disavanzo Δ

- I **Gas di cracking valutati per differenza di pesate**, si calcolano così:

Gas di cracking per differenza di pesate = PE0 – oli – residui solidi nel reattore

- I **Gas di cracking da GC**, invece, si calcolano sommando tutte le quantità cumulate su tutta la prova dei singoli gas, utilizzando le aree fornite dal GC.

Il bilancio di massa si chiude al 100% se il disavanzo Δ è nullo, cioè se i Gas di cracking per differenza di pesate uguagliano i Gas di cracking da GC, ma chiudere rigorosamente un bilancio con disavanzo nullo è praticamente impossibile, a causa:

- degli inevitabili errori nella valutazione dei vari termini che compongono il bilancio stesso (imprecisioni di pesata e approssimazioni nella quantificazione dei gas di cracking e oli);
- degli errori insiti nelle rette di taratura dei composti gassosi al GC.

A titolo d’esempio, segue il calcolo della chiusura del bilancio di massa della prova appartenente al II anno di Dottorato, I gruppo (Variazione delle T(t) al forno di pirolisi), profilo di tipo B = 200°C/h (Vedi Paragrafo 5.3.1).

Tutti i bilanci di massa delle altre prove sono valutati in modo analogo.

Pesate a inizio e fine prova:

	Peso iniziale [g]	Peso finale [g]	Δ [g]
Crogiuolo	214,11	214,14	0,03
tubo acciaio	250,68	250,80	0,12
condensatore	226,59	227,11	0,52
Filtro + cotone	0,81	0,99	0,18

La plastica caricata nel forno di pirolisi è PE0 = 3,6 g, quindi:

Gas di cracking per differenza di pesate = $3,6 - (0,52) - (0,03 + 0,12 + 0,18) = 2,75 \text{ g}$

I gas di cracking da GC, invece, si determinano seguendo una procedura meno immediata, rispetto alla precedente: il GC, durante la prova, ad ogni iniezione, fornisce un cromatogramma, su cui compaiono tutti i picchi, corrispondenti ai composti presenti nella miscela gassosa; di ognuno di questi picchi, il GC fornisce automaticamente l'area; mediante le rette di taratura, determinate per ogni composto (vedi APPENDICE G – Paragrafo 1.4), si ricava la concentrazione volumetrica % del composto; da qui, nota la portata dei gas totali istantanea, in ml/min, si ricava la portata volumetrica del composto, quindi la sua portata molare (mediante il volume molare, note T e P ambiente) e infine la portata ponderale (noto il PM del gas i), in g/min. Graficando nel tempo di prova questa portata ponderale, è possibile calcolare i grammi totali prodotti di questo gas, mediante il calcolo dell'area sottesa dalla curva (integrale effettuato ricorrendo al software Origin). Così si ottengono i grammi finali dei singoli composti, riportati nella seguente tabella:

Specie	Massa [g]
Metano	0,68
Etilene	1,45
Etano	0,06
Acetilene	0,16
Propilene	0,05
butadiene	0,08
Butene	0,06
Idrogeno	0,06
Somma	2,60

Gas di cracking da GC = 2,60 g

Il disavanzo Δ è pari a = **0,15 g**

$$\text{In termini \%} = (\text{Gas di cracking da GC} / \text{Gas di cracking per differenza di pesate}) * 100 =$$
$$\mathbf{94,5\%}$$

L'errore sul bilancio di massa e quindi del **5,5%**, decisamente piccolo.

Poiché il microGC della Varian consente iniezioni più rapide, rispetto al GC dell'HP, esso permette di ottenere un maggior numero di punti nella caratterizzazione della miscela gassosa, nel tempo di prova.

Questo si riflette in una miglior valutazione del termine Gas di cracking da GC, perché più precisi sono gli integrali delle curve portate ponderali vs tempo di prova, e quindi migliore è la chiusura dei bilanci di massa nelle prove in cui si è utilizzato questo sistema di analisi.

INDICE DELLE FIGURE

Figura 1-1: Andamento del consumo di plastiche vergini pro-capite in Europa [3].....	10
Figura 1-2: Andamento dei consumi dei principali polimeri termoplastici nel biennio 2001-2003 (rettangolo verde = applicazioni plastiche; rettangolo bianco = applicazioni non plastiche) [3].	11
Figura 1-3: Andamento dei consumi dei principali polimeri termoindurenti nel biennio 2001-2003 (rettangolo verde = applicazioni plastiche; rettangolo bianco = applicazioni non plastiche) [3].	12
Figura 1-4: Consumo di materie plastiche, per settore industriale, nell'Europa occidentale per l'anno 2003 [3].....	13
Figura 1-5: Rifiuto plastico totale raccolto e recuperato nel 2002, dai vari paesi europei [3].	14
Figura 1-6: Andamento del riciclo meccanico e chimico nell'Europa occidentale. Viene riportata la previsione potenziale, prevista nel periodo 1995-2005 [3].	15
Figura 2-1: Processo per il riciclo meccanico delle plastiche [1].	20
Figura 2-2: Alternative per il riciclo chimico delle plastiche e delle gomme di scarto [1].	21
Figura 2-3: Principali alternative per la depolimerizzazione chimica del PET [1].....	23
Figura 2-4: Reazioni di base che avvengono durante la gassificazione dei materiali contenenti carbonio [1].....	24
Figura 2-5: TGA dell'HDPE e dell'LDPE in atmosfera di azoto.	27
Figura 2-6: Distribuzione dei prodotti ottenuta nella pirolisi del PE, a differenti temperature: metano (1); idrogeno (2); etilene (3); propilene (4); ciclopentadiene (5); benzene (6); toluene (7); benzene+toluene (8) [3].....	28
Figura 2-7: Analisi al GC degli oli ottenuti dal cracking di LDPE a 420°C, 90 min [7].....	30
Figura 2-8: TGA di un PP in atmosfera di azoto.	32
Figura 2-9: TGA di un PS in atmosfera di azoto.	34
Figura 2-10: Curve DSC (1) e TGA (2) di un PVC, in atmosfera di azoto (5K/min) [33].....	38
Figura 2-11: Confronto dei prodotti ottenuti dalla pirolisi a 700°C di HDPE, LDPE, PP, PS, PVC e PET, e la miscela delle stesse plastiche [6].	42
Figura 2-12: Diagramma schematico del processo sviluppato dall'Università di Amburgo, per la pirolisi dei rifiuti plastici, in un reattore a letto fluido [43].	44
Figura 2-13: Reattore a letto di sabbia fluidizzato, sviluppato dall'Università di Amburgo [3].	44

Figura 2-14: Diagramma schematico dell'impianto pilota per la conversione termica dei rifiuti plastici con il reattore a letto fluidizzato internamente circolante [11].	46
Figura 2-15: Diagramma schematico dell'impianto pilota per la conversione termica dei rifiuti plastici con un reattore in continuo a cono rotante [9].	47
Figura 2-16: Processo Veba Oel per la pirolisi dei rifiuti [51].	48
Figura 2-17: Distribuzione del numero di carboni dei prodotti liquidi, ottenuti dalla pirolisi termica dei 4 tipi di polietilene a 430°C [56].	53
Figura 2-18: Distribuzione dei pesi molecolari ottenuta nel corso della degradazione di HDPE (a) e di LLDPE (b) [56].	54
Figura 2-19: Distribuzione dei pesi molecolari degli oli derivati dalla pirolisi dell'LDPE, studiati tramite 2 differenti modalità di analisi (a-b), al variare della T di reazione [57].	55
Figura 2-20: Prodotti aromatici negli oli derivanti dalla pirolisi di polietilene in un reattore a letto fluido, in relazione alla temperatura (ppm) [57].	56
Figura 2-21: Caratteristica tripletta che costituisce oli e cere derivanti dalla pirolisi dell'LDPE [57].	56
Figura 2-22: Effetto della velocità di riscaldamento del polistirene e del polipropilene sulla conversione del polimero alimentato [58].	57
Figura 2-23: Principali frazioni della pirolisi del PS, come funzione della temperatura di reazione [59].	59
Figura 2-24: Curve di distribuzione delle rese di prodotti di pirolisi da rifiuto plastico municipale [60].	60
Figura 2-25: Cromatogramma dei prodotti liquidi di pirolisi: (1) benzene; (2) toluene; (3) etilbenzene; (4) stirene monomero; (5) α -metil stirene; (6) stirene dimero; (7) stirene trimetro [61].	61
Figura 2-26: Effetti della T sui rendimenti nei prodotti di pirolisi, nel primo gruppo di prove [62].	63
Figura 2-27: Effetti della variazione della granulometria del PS, nel secondo gruppo di prove, alla T costante di 825°C [62].	64
Figura 2-28: TGA in azoto di PE da solo e in miscela con HY (al 10% in peso) [54].	65
Figura 2-29: Rese nei prodotti ottenuti dalla degradazione catalitica di PE, a 450°C, in un reattore a letto fisso, sopra differenti catalizzatori [55].	65
Figura 4-1: Rappresentazione schematica del primo impianto di cracking utilizzato.	78
Figura 4-2: Rappresentazione schematica del secondo impianto di cracking utilizzato (a sinistra) e dettagli dell'estrusore (a destra).	81

Figura 4-3: Profili di T, con T Set Point = 700°C e Q elio = 0,5 - 6 l/min.....	83
Figura 4-4: Rappresentazione del sistema di condensazione dei gas, in uscita dal forno di cracking.....	83
Figura 4-5: Report dei gas di cracking. Condizioni operative della prova: Polimero = LLDPE; T forno cracking = 700°C; Flusso azoto = 1 l/min; P azoto = 2 bar; T _{gc} = 100°C.....	84
Figura 4-6: Rappresentazione schematica del terzo impianto di cracking utilizzato.....	86
Figura 4-7: Profilo reale e ideale di temperatura lungo l'asse longitudinale z, per T _{forno} = 700°C.	86
Figura 4-8: Dettagli del terzo impianto di cracking utilizzato.....	87
Figura 4-9: Resa percentuale nei gas più leggeri (T _{forno} = 400°C, P _{elio} = 2 bar; θ = 2 min). ...	89
Figura 4-10: Resa percentuale nei gas più leggeri (T _{forno} = 500°C, P _{elio} = 2 bar, θ = 3.6 min).90	
Figura 4-11: Resa percentuale nei gas più leggeri (T _{forno} = 700°C, P _{elio} = 2 bar, θ = 7.5 min).91	
Figura 4-12: Dipendenza lineare dei tempi di contatto dalla temperatura di reazione impostata al forno.	93
Figura 4-13: Andamento dei gas di pirolisi totali prodotti, rispetto al PE alimentato, in funzione della temperatura di reazione.	94
Figura 4-14: Andamento della percentuale di oli prodotti, rispetto al PE alimentato, in funzione della temperatura di reazione.	94
Figura 4-15: Andamento della percentuale di residuo solido prodotto, rispetto al PE alimentato, in funzione della temperatura di reazione.	95
Figura 4-16: Area media dei picchi di metano, etilene, propilene, in funzione della temperatura di reazione.....	96
Figura 4-17: Andamento della percentuale di gas totali prodotti, rispetto al PE alimentato, in funzione della pressione in testa all'estrusore.....	97
Figura 4-18: Andamento della percentuale di oli prodotti, rispetto al PE alimentato, in funzione della pressione in testa all'estrusore.....	97
Figura 4-19: Andamento della percentuale di residuo solido prodotto, rispetto al PE alimentato, in funzione della pressione in testa all'estrusore.....	98
Figura 4-20: Andamento del rapporto massivo tra oli e gas, in funzione della pressione in testa all'estrusore.....	99
Figura 4-21: Andamento del rapporto massivo tra PE effettivamente pirolizzato e residuo solido della reazione, in funzione della pressione in testa all'estrusore.	100

Figura 4-22: Andamento della portata di etilene, di propilene e di olefine leggere, in funzione della pressione in testa all'estrusore.	101
Figura 4-23: Andamento della resa % nelle olefine leggere, rispetto alla portata totale di gas, in funzione della pressione in testa all'estrusore.	102
Figura 5-1: Schema dell'impianto di degradazione termica a doppio stadio.	106
Figura 5-2: Rappresentazione schematica dell'impianto di degradazione termica (il disegno non è in scala).	108
Figura 5-3: Sistema utilizzato per le prove orientative di pirolisi su LLDPE.	109
Figura 5-4: Esempio di rampa di temperatura T(t).	110
Figura 5-5: Prova 1, condotta nell'impianto a singolo stadio, con $T_{\text{finale}} = 400^{\circ}\text{C}$	111
Figura 5-6: Prova 2, condotta nell'impianto a singolo stadio, con $T_{\text{finale}} = 430^{\circ}\text{C}$	111
Figura 5-7: Prova 3, condotta nell'impianto a singolo stadio, con $T_{\text{finale}} = 450^{\circ}\text{C}$	111
Figura 5-8: Analisi al GC degli oli ottenuti dal cracking di LDPE a 420°C , 90 min [4].	112
Figura 5-9: Profili di temperatura T(t) investigati.	116
Figura 5-10: Quantità cumulata nel tempo di etilene, rispetto al PE alimentato, nelle prove, distinte solo per velocità di riscaldamento. Per riferimento è riportato anche il profilo T(t) adottato.	117
Figura 5-11: Quantità cumulata nel tempo di metano, rispetto al PE alimentato, nelle prove, distinte solo per velocità di riscaldamento. Per riferimento è riportato anche il profilo T(t) adottato.	118
Figura 5-12: Quantità cumulata nel tempo di gas totali, rispetto al PE alimentato, nelle prove, distinte solo per velocità di riscaldamento. Per riferimento è riportato anche il profilo T(t) adottato.	118
Figura 5-13: Quantità cumulata nel tempo di etilene rispetto ai gas totali, nelle prove, distinte solo per velocità di riscaldamento.	120
Figura 5-14: Quantità cumulata nel tempo di metano rispetto ai gas totali, nelle prove, distinte solo per velocità di riscaldamento.	120
Figura 5-15: Quantità cumulata nel tempo di etilene, rispetto al PE alimentato, nelle prove, distinte solo per T al forno di cracking. Per riferimento è riportato anche il profilo T(t) adottato.	122
Figura 5-16: Quantità cumulata nel tempo di metano, rispetto al PE alimentato, nelle prove, distinte solo per T al forno di cracking. Per riferimento è riportato anche il profilo T(t) adottato.	123

Figura 5-17: Quantità cumulata nel tempo di benzene, rispetto al PE alimentato, nelle prove, distinte solo per T al forno di cracking. Per riferimento è riportato anche il profilo T(t) adottato.....	124
Figura 5-18: Quantità cumulata nel tempo di gas totali, rispetto al PE alimentato, nelle prove, distinte solo per T al forno di cracking. Per riferimento è riportato anche il profilo T(t) adottato.....	125
Figura 5-19: Quantità cumulata nel tempo di etilene, rispetto al PE alimentato, nelle prove, distinte solo per θ nel forno di cracking. Per riferimento è riportato anche il profilo T(t) adottato.....	126
Figura 5-20: Quantità cumulata nel tempo di metano, rispetto al PE alimentato, nelle prove, distinte solo per θ nel forno di cracking. Per riferimento è riportato anche il profilo T(t) adottato.....	127
Figura 5-21: Quantità cumulata nel tempo di benzene, rispetto al PE alimentato, nelle prove, distinte solo per θ nel forno di cracking. Per riferimento è riportato anche il profilo T(t) adottato.....	128
Figura 5-22: Andamento della quantità % dei gas di pirolisi su plastica reagita, nelle varie prove.....	129
Figura 5-23: Quantità cumulata nel tempo di etilene rispetto al metano, nelle prove, distinte solo per θ nel forno di cracking. Per riferimento è riportato anche il profilo T(t) adottato.	130
Figura 5-24: Quantità cumulata nel tempo di etilene rispetto al benzene, nelle prove, distinte solo per θ nel forno di cracking. Per riferimento è riportato anche il profilo T(t) adottato.	130
Figura 5-25: Linee di corrente del gas inerte all'interno del reattore di pirolisi, per valori crescenti di portata (dall'alto verso il basso).	132
Figura 6-1: Rappresentazione schematica dell'impianto di condensazione di oli di PE.	135
Figura 6-2: Rappresentazione schematica del sistema di condensazione frazionata (sopra) e dettaglio di un elemento di condensazione (sotto).....	137
Figura 6-3: Andamento degli oli condensati, vs T_{finale} di reazione.....	139
Figura 6-4: Melting e boiling point di alcuni alcani (idrocarburi lineari saturi).....	140
Figura 6-5: Andamento degli oli condensati, vs velocità di riscaldamento.	141
Figura 6-6: Andamento degli oli condensati, vs $T_{\text{condensazione}}$ celle 1-2.	143
Figura 6-7: Impianto di condensazione frazionata, con 3 celle di condensazione oli.	144

Figura 6-8: Andamento degli oli condensati, in funzione della variazione di θ	145
Figura 6-9: Andamento degli oli condensati, in funzione della variazione di θ	147
Figura 6-10: Cromatogramma ottenuto al GC-MS, iniettando decano (sopra) ed esadecano (sotto), diluiti in diclorometano.	149
Figura 6-11: Cromatogramma ottenuto iniettando un campione di olio, prelevato dalla cella 1 (sopra) e dalle celle 2+3 (sotto) ($Q_{\text{vapore}} = 8,5 \text{ L/min}$; $V_{\text{reattore}} = 125 \text{ cm}^3$).....	150
Figura 6-12: Termogrammi ottenuti dalle DSC, effettuate sui campioni di oli prelevati dalla cella 1 (sopra) e dalla cella 2+3 (sotto) ($Q_{\text{vapore}} = 8,5 \text{ L/min}$; $V_{\text{reattore}} = 125 \text{ cm}^3$).	151
Figura 6-13: Esempio di tripletta, ricavata ingrandendo una zona del cromatogramma.....	152
Figura 6-14: Impianto di pirolisi di polistirene.	154
Figura 6-15: % di oli, gas e residuo, ottenuti nel corso delle prove fino a 350°C	156
Figura 6-16: % di oli, gas e residuo, ottenuti nel corso delle prove fino a 380°C	157
Figura 6-17: % di oli, gas e residuo, ottenuti nel corso delle prove fino a 410°C	158
Figura 6-18: % di oli, gas e residuo, ottenuti nel corso delle prove fino a 450°C	159
Figura 6-19: % di oli, gas e residuo, ottenuti nel corso delle prove fino a 480°C	160
Figura 6-20: Andamento della % degli oli al variare della T_{finale} di prova, senza alcuna permanenza alla temperatura finale (isoterma pari a 0 min).	160
Figura 6-21: grafico riassuntivo delle % di oli ottenute, nelle prove 1A, 1B, 1C - 2A, 2B, 2C - 3A, 3B, 3C - 4A, 4B, 4C - 5A, 5B, 5C.....	161
Figura 6-22: Andamento degli oli condensati.	163
Figura 6-23: Andamento delle % degli oli, gas e residui dei test 6A, 6B e 6C.....	164
Figura 6-24: Andamento della % di oli, gas e residuo, in funzione della portata di elio.	166
Figura 6-25: Andamento della percentuale degli oli condensati nel pallone di raccolta, al variare della temperatura di condensazione.....	168
Figura 6-26: Cromatogramma (sopra) e spettro (sotto) dello stirene al GC-MS.....	169
Figura 6-27: Cromatogramma ottenuto al GC-MS, relativo agli oli condensati nel corso della prova 8A ($T_{\text{condensazione}} = -20^\circ\text{C}$).....	169
Figura 6-28: Cromatogramma ottenuto al GC-MS, relativo agli oli condensati nel corso della prova 8B ($T_{\text{condensazione}} = 0^\circ\text{C}$).	170
Figura 6-29: Integrazione dei picchi ottenuti nella prova 8A ($T_{\text{condensazione}} = -20^\circ\text{C}$).	170
Figura 6-30: Integrazione dei picchi ottenuti nella prova 8B ($T_{\text{condensazione}} = 0^\circ\text{C}$).....	171

Figura G - 1: Esempio di cromatogramma.....	261
Figura G - 2: Schema di backflush.....	267
Figura G - 3: Retta di taratura dell'etilene.....	269
Figura G - 4: Spaccato dello spettrometro di massa usato in laboratorio. In figura manca la sezione gascromatografica. La spiegazione dei numeri è indicata nel testo.....	271
Figura G - 5: Spettro di massa del benzene analizzato dal GC-MS e libreria informatica per confronto.....	273
Figura G - 6: Spettro di massa del toluene analizzato dal GC-MS e libreria informatica per confronto.....	273
Figura G - 7: Spettro di massa dell'etilbenzene analizzato dal GC-MS e libreria informatica per confronto.....	273
Figura G - 8: Tipico termogramma DSC di un materiale sottoposto a riscaldamento.....	275
Figura G - 9: Tracciato DSC per transizioni vetrose. (La figura mostra i due modi in cui è possibile definire la transizione vetrosa: A) T_g presa come il punto di flesso della curva; B) T_g scelta come temperatura di innesco estrapolata).....	276
Figura G - 10: Interpolazione del profilo di temperatura.....	278

INDICE DELLE TABELLE

Tabella 1-1: Quantità di plastica riciclata meccanicamente, chimicamente e con il recupero energetico nell'Europa Occidentale (1993-2003) [3].	16
Tabella 2-1: Prodotti ottenuti da pirolisi termica e catalitica di 4 tipi di PE a 430°C [56].....	52
Tabella 2-2: Prodotti della pirolisi di LDPE a varie temperature di esercizio [57].....	54
Tabella 2-3: Prodotti ottenuti dalla pirolisi del PS, al variare della T di reazione [59].	58
Tabella 2-4: Rese nei prodotti derivanti dalla pirolisi del PS, in funzione della T di reazione[60].	60
Tabella 2-5: Rese % nei principali prodotti di reazione, a 450°C, con e senza catalizzatori [61].	62
Tabella 4-1: Punto di fusione e Melt Index dei principali polimeri studiati.....	79
Tabella 4-2: Specifiche dei picchi riconosciuti.....	84
Tabella 5-1: Condizioni operative delle 3 prove condotte nell'impianto a singolo stadio. ...	110
Tabella 5-2: Numero degli atomi di C medio dei campioni raccolti nel corso delle 3 prove.	112

Tabella 5-3: Prove di pirolisi effettuate, con corrispondenti condizioni di esercizio, e massima resa in etilene ottenuta.	114
Tabella 6-1: Condizioni operative delle prove e % di oli ottenuti.....	139
Tabella 6-2: Condizioni operative delle prove e % di oli ottenuti.....	141
Tabella 6-3: Condizioni operative delle prove e % di oli ottenuti.....	142
Tabella 6-4: Risultati ottenuti a parità di Q_{vapore} (ca. 8,5 L/min), variando V_{reattore}	145
Tabella 6-5: Risultati ottenuti a parità di V_{reattore} (ca. 183 cc), variando Q_{vapore}	146
Tabella 6-6: Condizioni operative del primo gruppo di prove.	155
Tabella 6-7: Dati raccolti nel test del mass transfer.	162
Tabella A - 1: Condizioni operative della I prova di pirolisi.	182
Tabella A - 2: Aree medie dei picchi, ottenuti nel corso della I prova di pirolisi.	182
Tabella A - 3: Riassunto dei risultati ottenuti nella I prova di pirolisi.	183
Tabella A - 4: Dati misurati e calcolati durante la I prova di pirolisi.....	184
Tabella A - 5: Condizioni operative della II prova di pirolisi.	184
Tabella A - 6: Aree medie dei picchi, ottenuti nel corso della II prova di pirolisi.....	185
Tabella A - 7: Riassunto dei risultati ottenuti nella II prova di pirolisi.....	185
Tabella A - 8: Dati misurati e calcolati durante la II prova di pirolisi.	186
Tabella A - 9: Condizioni operative della III prova di pirolisi.....	186
Tabella A - 10: Aree medie dei picchi, ottenuti nel corso della III prova di pirolisi.....	187
Tabella A - 11: Riassunto dei risultati ottenuti nella III prova di pirolisi.	188
Tabella A - 12: Dati misurati e calcolati durante la III prova di pirolisi.	188
Tabella A - 13: Condizioni operative della IV prova di pirolisi.....	189
Tabella A - 14: Aree medie dei picchi, ottenuti nel corso della IV prova di pirolisi.	189
Tabella A - 15: Riassunto dei risultati ottenuti nella IV prova di pirolisi.	190
Tabella A - 16: Dati misurati e calcolati durante la IV prova di pirolisi.....	191
Tabella B - 1: Portate ponderali in g/min dei vari composti nella prova con profilo T(t) tipo A.	193
Tabella B - 2: Portate ponderali in g/min dei vari composti nella prova con profilo T(t) tipo B.	196
Tabella B - 3: Portate ponderali in g/min dei vari composti nella prova con profilo T(t) tipo C.	198

Tabella B - 4: Portate ponderali in g/min dei vari composti nella prova con profilo T(t) tipo D.....	200
Tabella B - 5: Portate ponderali in g/min dei vari composti nella prova con profilo T(t) tipo E.....	202
Tabella C - 1: Condizioni operative e conversioni ottenute nella prova a T cracking = 800°C.	203
Tabella C - 2: Dati relativi alla composizione della miscela gassosa ottenuta nella prova a T cracking = 800°C.	204
Tabella C - 3: Condizioni operative e conversioni ottenute nella prova a T cracking = 850°C.	205
Tabella C - 4: Dati relativi alla composizione della miscela gassosa ottenuta nella prova a T cracking = 850°C.	206
Tabella C - 5: Condizioni operative e conversioni ottenute nella prova a T cracking = 900°C.	207
Tabella C - 6: Dati relativi alla composizione della miscela gassosa ottenuta nella prova a T cracking = 900°C.	209
Tabella D - 1: Condizioni operative e conversioni ottenute nella prova a $\theta = 2,3$ s.....	210
Tabella D - 2: Dati relativi alla composizione della miscela gassosa ottenuta nella prova a $\theta = 2,3$ s.....	212
Tabella D - 3: Condizioni operative e conversioni ottenute nella prova a $\theta = 1,2$ s.....	212
Tabella D - 4: Dati relativi alla composizione della miscela gassosa ottenuta nella prova a $\theta = 1,2$ s.....	214
Tabella D - 5: Condizioni operative e conversioni ottenute nella prova a $\theta = 1$ s.....	214
Tabella D - 6: Dati relativi alla composizione della miscela gassosa ottenuta nella prova a $\theta = 1$ s.....	216
Tabella D - 7: Condizioni operative e conversioni ottenute nella prova a $\theta = 0,9$ s.....	216
Tabella D - 8: Dati relativi alla composizione della miscela gassosa ottenuta nella prova $\theta = 0,9$ s.....	218
Tabella D - 9: Condizioni operative e conversioni ottenute nella prova a $\theta = 0,6$ s.....	218
Tabella D - 10: Dati relativi alla composizione della miscela gassosa ottenuta nella prova a $\theta = 0,6$ s.....	220

Tabella E - 1: Condizioni operative, pesate e risultati ottenuti nella prova di condensazione oli, condotta a $T_{\text{finale}} = 450^{\circ}\text{C}$ (1 cella).	222
Tabella E - 2: Condizioni operative, pesate e risultati ottenuti nella prova di condensazione oli, condotta a $T_{\text{finale}} = 470^{\circ}\text{C}$ (1 cella).	223
Tabella E - 3: Condizioni operative, pesate e risultati ottenuti nella prova di condensazione oli, condotta a $T_{\text{finale}} = 480^{\circ}\text{C}$ (2 celle).	224
Tabella E - 4: Condizioni operative, pesate e risultati ottenuti nella prova di condensazione oli, condotta a $v = 130^{\circ}\text{C/h}$.	225
Tabella E - 5: Condizioni operative, pesate e risultati ottenuti nella prova di condensazione oli, condotta a $v = 150^{\circ}\text{C/h}$.	227
Tabella E - 6: Condizioni operative, pesate e risultati ottenuti nella prova di condensazione oli, condotta a $v = 220^{\circ}\text{C/h}$.	228
Tabella E - 7: Condizioni operative, pesate e risultati ottenuti nella prova di condensazione oli, condotta a $T_{\text{condensazione}} \text{ celle 1-2} = 100\text{-}80^{\circ}\text{C}$.	229
Tabella E - 8: Condizioni operative, pesate e risultati ottenuti nella prova di condensazione oli, condotta a $T_{\text{condensazione}} \text{ celle 1-2} = 100\text{-}60^{\circ}\text{C}$.	231
Tabella E - 9: Condizioni operative, pesate e risultati ottenuti nella prova di condensazione oli, condotta a $T_{\text{condensazione}} \text{ celle 1-2} = 100\text{-}40^{\circ}\text{C}$.	232
Tabella E - 10: Condizioni operative, pesate e risultati ottenuti nella prova di condensazione oli, condotta a Q_{vapore} costante (8,5 l/min circa), con $V_{\text{reattore}} = 107 \text{ cm}^3$.	233
Tabella E - 11: Condizioni operative, pesate e risultati ottenuti nella prova di condensazione oli, condotta a Q_{vapore} costante (8,5 l/min circa), con $V_{\text{reattore}} = 125 \text{ cm}^3$.	235
Tabella E - 12: Condizioni operative, pesate e risultati ottenuti nella prova di condensazione oli, condotta a Q_{vapore} costante (8,5 l/min circa), con $V_{\text{reattore}} = 197 \text{ cm}^3$.	236
Tabella E - 13: Condizioni operative, pesate e risultati ottenuti nella prova di condensazione oli, condotta a V_{reattore} costante (183 cm^3 circa), con $Q_{\text{vapore}} = 0,30 \text{ l/min}$.	237
Tabella E - 14: Condizioni operative, pesate e risultati ottenuti nella prova di condensazione oli, condotta a V_{reattore} costante (183 cm^3 circa), con $Q_{\text{vapore}} = 1,03 \text{ l/min}$.	239
Tabella E - 15: Condizioni operative, pesate e risultati ottenuti nella prova di condensazione oli, condotta a V_{reattore} costante (183 cm^3 circa), con $Q_{\text{vapore}} = 4,80 \text{ l/min}$.	240
Tabella F - 1: Condizioni operative, pesate e bilanci finali della prova 1A.	241
Tabella F - 2: Condizioni operative, pesate e bilanci finali della prova 1B.	242

Tabella F - 3: Condizioni operative, pesate e bilanci finali della prova 1C.....	243
Tabella F - 4: Condizioni operative, pesate e bilanci finali della prova 2A.	243
Tabella F - 5: Condizioni operative, pesate e bilanci finali della prova 2B.....	244
Tabella F - 6: Condizioni operative, pesate e bilanci finali della prova 2C.....	245
Tabella F - 7: Condizioni operative, pesate e bilanci finali della prova 3A.	245
Tabella F - 8: Condizioni operative, pesate e bilanci finali della prova 3B.....	246
Tabella F - 9: Condizioni operative, pesate e bilanci finali della prova 3C.....	247
Tabella F - 10: Condizioni operative, pesate e bilanci finali della prova 4A.	247
Tabella F - 11: Condizioni operative, pesate e bilanci finali della prova 4B.....	248
Tabella F - 12: Condizioni operative, pesate e bilanci finali della prova 4C.....	249
Tabella F - 13: Condizioni operative, pesate e bilanci finali della prova 5A.	249
Tabella F - 14: Condizioni operative, pesate e bilanci finali della prova 5B.....	250
Tabella F - 15: Condizioni operative, pesate e bilanci finali della prova 5C.....	251
Tabella F - 16: Condizioni operative, pesate e bilanci finali della prova 6A.	252
Tabella F - 17: Condizioni operative, pesate e bilanci finali della prova 6B.....	252
Tabella F - 18: Condizioni operative, pesate e bilanci finali della prova 6C.....	253
Tabella F - 19: Condizioni operative, pesate e bilanci finali della prova 7A.	254
Tabella F - 20: Condizioni operative, pesate e bilanci finali della prova 7B.....	254
Tabella F - 21: Condizioni operative, pesate e bilanci finali della prova 7C.....	255
Tabella F - 22: Condizioni operative, pesate e bilanci finali della prova 7D.	256
Tabella F - 23: Condizioni operative, pesate e bilanci finali della prova 7E.....	256
Tabella F - 24: Condizioni operative, pesate e bilanci finali della prova 8A.	257
Tabella F - 25: Condizioni operative, pesate e bilanci finali della prova 8B.....	258
Tabella F - 26: Condizioni operative, pesate e bilanci finali della prova 8C.....	259
Tabella G - 1: Conducibilità termica di gas o vapori a 100°C [cal/sec*cm ² *°C].....	263
Tabella G - 2: Taratura dell'etilene: concentrazione volumetrica % iniettata e relativa area del picco di risposta.	269