

DOMANDA DI INVENZIONE NUMERO	102021000033053
Data Deposito	30/12/2021
Data Pubblicazione	30/06/2023

Classifiche IPC

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	10	B	53	07

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	J	11	12

Titolo

PROCESSO DI PIROLISI PER LA PRODUZIONE DI UN OLIO DI PIROLISI ADATTO AL RICICLO A CICLO CHIUSO (?CLOSED LOOP RECYCLING?), RELATIVO APPARATO, PRODOTTO ED USO DEL MEDESIMO

PROCESSO DI PIROLISI PER LA PRODUZIONE DI UN OLIO DI PIROLISI ADATTO AL RICICLO A CICLO CHIUSO ("CLOSED LOOP RECYCLING"), RELATIVO APPARATO, PRODOTTO ED USO DEL MEDESIMO

DESCRIZIONE

5

La presente invenzione è relativa al trattamento di materiali plastici da destinare a processi di riciclo chimico per la valorizzazione di materiali sostanzialmente plastici altrimenti destinati a smaltimento.

10

In particolare, la presente invenzione riguarda un processo di pirolisi per la produzione di un olio di pirolisi adatto al riciclo a ciclo chiuso delle materie plastiche, il relativo prodotto e l'uso del medesimo.

15

Il processo della presente invenzione si riferisce in particolare ad un processo di pirolisi in grado di trattare materiale plastico di composizione non costante e/o disomogenea.

20

Vantaggiosamente, la presente invenzione può essere applicata per trattare materiali sostanzialmente plastici pre-processati in un impianto di selezione (*sorting*), in cui vengono individuate e separate alcune tipologie di materie plastiche come singoli polimeri.

25

In questo modo, le frazioni recuperabili come singola tipologia di polimero possono essere riutilizzate come tali (mediante il cosiddetto riciclo "meccanico" o "fisico"), e solo la parte non recuperabile come singolo polimero viene sottoposta a pirolisi. In seguito alla pirolisi, vengono prodotti idrocarburi che sottoposti ad ulteriori trattamenti, quali il cracking con vapore (*steam cracking*), generano monomeri che possono essere quindi polimerizzati formando nuovamente plastica. Ciò permette di chiudere il ciclo della

30

plastica, ovvero realizzando il cosiddetto "closed loop recycling".

Il recupero di detto materiale sostanzialmente plastico, specialmente il residuo dopo il *sorting*, è particolarmente difficile in quanto, avendo già selezionato quanto recuperabile come singolo polimero (ad esempio, polietilene e polietilentereftalato), il
5 residuo risulta estremamente variegato e comprensivo anche di materie non plastiche di difficile recupero.

Attraverso il metodo, apparato e processo divulgato nella presente invenzione, che insegnano una modalità innovativa di analizzare detto materiale sostanzialmente plastico, di per sé molto
10 eterogeneo, e di condurre la pirolisi in funzione delle risultanze dell'analisi effettuata, è perciò possibile effettuare la chiusura del ciclo della plastica (recuperando quindi anche detto residuo per via "chimica") in modo efficiente.

ARTE NOTA

15 Molti sono gli articoli e le domande di brevetto su procedimenti di pirolisi di materie plastiche, ma solo un numero molto ristretto divulga anche sistemi di misura sul prodotto ottenuto e relativo uso per regolare la reazione di pirolisi.

Ad esempio, WO1991015762 descrive una modalità per calcolare
20 le diverse componenti di una miscela idrocarburica per mezzo della spettroscopia nel corto infrarosso, in particolare il PIANO (contenuto molare di paraffine, isoparaffine, aromatici, nafteni ed olefine), selezionando per ciascuna componente del PIANO un intervallo di lunghezze d'onda da misurare. A partire da questa
25 valutazione è possibile predire alcune proprietà come il numero di ottano. Il brevetto non si riferisce a procedimenti di pirolisi.

Vi sono infine diversi brevetti ed articoli scientifici che sono relativi al processo di pirolisi effettuato a pressioni diverse dalla pressione atmosferica.

30 EP2348254 descrive un processo di pirolisi ad "emissioni zero"

condotto a 10-15 bar e, simultaneamente, alimentando un flusso di ossigeno puro.

ES2389799 divulga un procedimento per la produzione di gasolio (C13-C40) che prevede due stadi, in pressione (1-15 bar). Il primo stadio è termico, mentre il secondo è catalitico, ed in presenza di idrogeno. Il materiale in ingresso è preferibilmente di origine poliolefinica. Può contenere polistirene, ma preferibilmente il contenuto di altre plastiche come PVC e PET è inferiore al 10%.

Vi sono inoltre molteplici invenzioni che divulgano la pirolisi effettuata a pressione ridotta (sub-atmosferica), quali WO2013187788, WO0231082 e EP2184334.

Dall'analisi dell'arte nota si evince che la misura di proprietà sul prodotto idrocarburico mediante spettroscopia infrarossa è stata utilizzata per determinare proprietà del medesimo, utili a fini applicativi (e.g. numero di ottano) e/o per regolare successivi processi di conversione dei medesimi.

Sono noti inoltre processi di pirolisi che lavorano in condizioni di tempi di residenza, temperatura e pressione diverse dalla pressione atmosferica, per diverse tipologie di materiali di ingresso e diverse tipologie di reattori. Estrarre insegnamenti generali da questa documentazione è alquanto difficile. Infatti, data la complessità del processo e la varietà delle soluzioni offerte, risulta difficile identificare degli insegnamenti di portata generale.

Non è tuttavia noto un processo in cui i parametri del processo vengono aggiustati in linea, in modo da mantenere costanti alcune proprietà dell'olio pirolitico ottenuto, in particolare la viscosità e l'indice di rifrazione, al variare della composizione dei materiali di partenza.

Inoltre, in nessun caso il materiale alimentato al processo di

pirolisi ha una composizione non costante, ovvero variabile nel tempo, e non vi è insegnamento su come modificare il processo per mantenere il prodotto ottenuto costante rispetto a proprietà quali viscosità ed indice di rifrazione.

5 In aggiunta, in nessun caso è noto che vantaggiosamente detta valutazione sia fatta su un fluido ottenuto per parziale condensazione del prodotto direttamente all'uscita del reattore di pirolisi.

Infine, non è noto che l'indice di rifrazione e la viscosità
10 siano dei parametri obiettivo ottimali per individuare miscele di idrocarburi adatte per lo *steam cracking* al fine di rigenerare monomeri utili alla chiusura del ciclo della plastica.

Il materiale sostanzialmente plastico residuo dopo un processo di selezione ed estrazione di polimeri singoli è invece per
15 sua natura di composizione molto variabile e disomogenea, in quanto composto da molteplici tipologie di materie plastiche, nonché di materiali non plastici; inoltre la sua composizione è non costante tra una carica e l'altra, a seconda della sua provenienza. Queste caratteristiche, soprattutto in un processo in continuo o semi-
20 continuo, comportano una notevole variabilità della composizione del prodotto di pirolisi, il che rende necessarie ulteriori lavorazioni per ottenere un prodotto della composizione voluta.

Inoltre, i processi di pirolisi richiedono che la plastica ad essi alimentata sia stata preventivamente selezionata in modo da
25 ridurre la quantità di plastiche difficilmente trattabili (come PVC, PET, cellulosa, polistirene) ed i materiali non plastici, privilegiando invece le poliolefine (specialmente polietilene e polipropilene). Tuttavia, la maggior parte delle poliolefine contenute nel materiale sostanzialmente plastico vengono in genere
30 separate in detti processi di selezione, e quindi riciclate come

tali senza dover effettuare una pirolisi. Vi è quindi interesse a trattare in pirolisi soprattutto la frazione residua dopo la selezione, che contiene, oltre alle poliolefine, significative quantità delle altre plastiche e quote minori di materiali non plastici.

Sarebbe quindi desiderabile un processo e relativo apparato in grado di trattare detto materiale sostanzialmente plastico di composizione non costante, che sia in grado di produrre un olio di pirolisi con proprietà tali da essere vantaggiosamente utilizzabile nei processi successivi quali il cracking a vapore ("steam cracking") al fine di produrre monomeri che possano essere utilizzati nuovamente per produrre polimeri, in modo da chiudere il ciclo del riciclo ("closed loop recycling"), e che dette proprietà di detto olio di pirolisi siano controllate e ricomprese entro l'intervallo richiesto per un uso efficace in detto processo successivo.

SOMMARIO DELL'INVENZIONE

La Richiedente è stata in grado di mettere a punto un processo per la pirolisi di materiale sostanzialmente plastico per ottenere almeno idrocarburi liquidi a 25°C sottoponendo ad un processo pirolitico specifico un materiale sostanzialmente plastico, anche di composizione non costante e disomogenea, opzionalmente comprendente anche elevate quantità di componenti normalmente considerate indesiderabili.

Tale processo per la pirolisi di materiale sostanzialmente plastico per ottenere almeno idrocarburi liquidi a 25°C comprende i passaggi di:

- a) alimentare ad un reattore di pirolisi un materiale sostanzialmente plastico;
- b) portare detto materiale in detto reattore di pirolisi ad una temperatura compresa tra 330°C e 580°C in sostanziale

assenza di ossigeno e ad una pressione compresa tra pressione atmosferica e 13 bara;

c) mantenere detto materiale in detto reattore di pirolisi per un tempo sufficiente a produrre in detto reattore di pirolisi almeno un effluente allo stato gassoso;

d) condensare parzialmente o totalmente detto effluente allo stato gassoso, in modo da formare almeno un fluido comprendente idrocarburi liquidi a 25°C e che quantitativamente è almeno il 10% in massa rispetto alla massa di materiale sostanzialmente plastico alimentata;

e) effettuare una valutazione di almeno una proprietà "Px" del liquido condensato da detto effluente allo stato gassoso mediante almeno una misura "Ax" dello spettro in trasmissione, riflessione o transflessione su detto liquido condensato;

f) regolare almeno un parametro di processo "Ox" in funzione di detta valutazione di almeno una proprietà "Px";

g) ripetere iterativamente i passaggi e) ed f) in modo da mantenere sostanzialmente costante nel tempo detta almeno una proprietà "Px".

Un primo vantaggio del processo divulgato nella presente invenzione è la capacità del processo di trattare materiale sostanzialmente plastico di composizione anche fortemente variabile, senza necessità di fermare il processo al cambio della tipologia di materiale sostanzialmente plastico alimentato.

Un ulteriore vantaggio del processo divulgato nella presente invenzione è che, integrato in un processo di pre-selezione, permette il riciclo della plastica un numero indefinito di volte ("closed loop recycling"); ovvero tale per cui il materiale può essere usato e poi rigenerato più volte senza perdere le sue proprietà durante

il processo di riciclo.

Un ulteriore vantaggio del processo divulgato nella presente invenzione è la capacità del processo di trattare materiale sostanzialmente plastico comprendente polimeri vinilici (polietilene e polipropilene), polivinilaromatici, quali polistirene (PS) e le sue leghe, polimeri non vinilici, quali ad esempio polietilentereftalato (PET), e polimeri ricchi di ossigeno (quali ad esempio cellulosa e lo stesso PET), senza che si evidenzino problemi di processo quali sporcamenti od occlusioni, e con elevata qualità di detti idrocarburi liquidi a 25°C.

Un ulteriore vantaggio del processo divulgato nella presente invenzione è la capacità del processo di trattare materiale sostanzialmente plastico comprendente anche elevate quantità di componenti normalmente considerate indesiderabili quali carta e cartone (cellulosa) e composti clorurati o bromurati, quali il polivinilcloruro (PVC) e polimeri contenenti ritardanti di fiamma alogenati.

Un ulteriore vantaggio del processo divulgato nella presente invenzione è la capacità del processo di trattare materiale sostanzialmente plastico di composizione non costante, senza che si verificino sporcamenti ed occlusioni.

Un ulteriore vantaggio del processo divulgato nella presente invenzione è la capacità del processo di trattare materiale sostanzialmente plastico che è il residuo che non è stato possibile separare e riciclare nei processi di selezione che generalmente vengono applicati ai rifiuti plastici.

Un ulteriore vantaggio del processo divulgato nella presente invenzione è la capacità del processo di produrre un olio di pirolisi di elevata qualità in termini di composizione ottenuta, anche quando il materiale sostanzialmente plastico trattato è di composizione non

costante, mantenendo una sostanziale alta qualità degli idrocarburi liquidi a 25°C prodotti.

Un vantaggio dell'apparato divulgato nella presente invenzione è la capacità di operare in modo continuo e per lunghi periodi
5 temporali senza aver necessità di interruzioni per manutenzione e pulizia.

Un ulteriore vantaggio del processo ed apparato divulgato nella presente invenzione è che il tempo di latenza tra la misura dello spettro "Ax" e l'uso del medesimo nella regolazione del parametro
10 di processo "Ox" (mediante calcolo della proprietà "Px") può essere molto bassa. In particolare, detto tempo di latenza è impostabile ad un valore non superiore a un'ora, preferibilmente non superiore a 10 minuti, ancora più preferibilmente compreso tra 1 e 60 secondi.

Un basso tempo di latenza è desiderabile perché ha come effetto
15 sia una più veloce correzione del processo, e quindi minore produzione di prodotto fuori dagli obiettivi stabiliti; sia perché in un controllo in retroazione si riduce il ritardo di fase, rendendo perciò il controllo stabile.

I processi esistenti, che non usano il processo secondo la
20 presente invenzione, vengono quindi normalmente effettuati in condizioni costanti, e quindi sono sostanzialmente obbligati ad usare un materiale plastico alimentato di qualità precedentemente controllata e sostanzialmente costante, in modo da ottenere un prodotto a qualità relativamente costante. Talvolta empiricamente si
25 è acquisita esperienza circa le condizioni di processamento ottimali in funzione della tipologia di materiale sostanzialmente plastico. Ad esempio, si assume che il materiale sostanzialmente plastico proveniente da un determinato fornitore sia di composizione costante, per cui col tempo si mettono a punto delle ricette
30 empiriche di processo (temperatura, tempi di residenza, portata,

ecc.) ottimizzate per il materiale sostanzialmente plastico proveniente da un determinato fornitore.

Eventualmente, sarebbe anche possibile effettuare delle misure off-line dell'olio di pirolisi prodotto, ed adeguare detta ricetta di processo secondo l'esperienza empirica accumulata. Tuttavia, questa modalità risulta decisamente svantaggiosa in quanto inevitabilmente i tempi di processamento dell'analisi da parte di un laboratorio non possono essere troppo brevi.

Scopo della presente invenzione è quindi quello di superare o almeno attenuare gli inconvenienti dello stato della tecnica sopra evidenziati.

La presente invenzione inoltre concerne anche una miscela che comprende idrocarburi per almeno il 90% in peso rispetto al peso complessivo della miscela, aventi un indice di rifrazione, misurato secondo la modalità in seguito definita, compreso tra 1.415 ed 1.465 nD, preferibilmente tra 1.42 e 1.455, ancora più preferibilmente tra 1.425 e 1.45 ed una viscosità, misurata secondo la modalità in seguito definita, tra 0.7 e 1.2 cP, preferibilmente tra 0.8 e 1.1 cP, ancora più preferibilmente tra 0.85 ed 1.05 cP, e un contenuto in tetraidrofurano (THF) pari a non più dell'1% in peso, preferibilmente tra lo 0.01% e lo 0.25% in peso, ancora più preferibilmente tra lo 0.07 e 0.19% in peso, rispetto al peso complessivo della miscela.

Vantaggiosamente, il tetraidrofurano nella miscela ha proprietà solventi che riducono gli sporcamenti nei processi in cui l'olio di pirolisi prodotto venga utilizzato. In tal modo è ad esempio possibile ridurre i tempi di "fuori servizio" per la pulizia degli impianti che utilizzano detto olio di pirolisi, ad esempio permettendo la riduzione del 10% dei tempi di "fuori servizio" di un impianto di steam cracking che utilizza detto olio di pirolisi.

Si è inoltre sorprendentemente scoperto che l'olio di pirolisi ottenuto dal processo della presente invenzione è caratterizzato da bassi quantitativi di acido benzoico.

L'acido benzoico in quantitativi elevati è infatti generalmente dannoso nei processi di utilizzo dell'olio di pirolisi in quanto libera acidità, ed è prodotto in grande quantità quando il materiale sostanzialmente plastico alimentato al processo contiene elevate quantità di polimeri non vinilici quali il polietilene tereftalato (PET).

Nello stato dell'arte sono stati proposti diversi processi sia per il recupero dell'acido benzoico a valle della pirolisi, sia per ridurre la produzione via conversione catalitica (vedi e.g. Shouchen Du et al., "Conversion of Polyethylene terephthalate based waste carpet to benzene-rich oil through thermal catalytic and catalytic steam pyrolysis", ACS Sustainable Chem. Eng. 2016, 4, 5, 2852-2860, April 11, 2016, doi <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b00450>).

Viceversa, il processo della presente invenzione consente di evitare tali processi di recupero di acido benzoico, fornendo un olio di pirolisi che comprende già bassi quantitativi di acido benzoico.

Vantaggiosamente, l'olio di pirolisi della presente invenzione ha un contenuto in acido benzoico non superiore al 2%, preferibilmente tra 0,01 e 1%, rispetto al peso totale dell'olio di pirolisi.

Si è inoltre sorprendentemente scoperto che il processo della presente invenzione è caratterizzato da una bassa produzione di alcuni alcheni non lineari.

È noto che gli alcheni non siano generalmente desiderabili nell'olio di pirolisi in quanto favoriscono gli sporcamenti e

riducono la qualità della nafta, misurata ad esempio con gli indici PONA o PIONA.

Vantaggiosamente, l'olio di pirolisi oggetto della presente invenzione è caratterizzato da un contenuto di isobutene (nome IUPAC 5 2-metilpropene) non superiore allo 0.55%, preferibilmente tra lo 0.15 e lo 0.3%, rispetto al peso totale dell'olio di pirolisi.

La presente invenzione inoltre concerne l'uso di detta miscela per alimentare un impianto di cracking, in particolare un impianto di cracking a vapore ("steam cracking"), allo scopo di produrre 10 monomeri utilizzabili per la sintesi di polimeri.

Secondo una modalità preferita, detta almeno una proprietà "Px" è l'indice di rifrazione ("RI") o la viscosità ("VI").

Secondo una modalità preferita, detta "a correlazione multipla", dette almeno una proprietà "Px" sono almeno due. Secondo 15 una modalità ancora più preferita, detta "a correlazione doppia", dette almeno una proprietà "Px" sono due.

Secondo detta modalità preferita a correlazione doppia, preferibilmente le proprietà "Px" sono l'indice di rifrazione ("RI") e la viscosità ("VI").

20 Preferibilmente, detta valutazione di almeno una proprietà "Px" mediante almeno una misura dello spettro "Ax" viene condotta mediante la misura dello spettro "Ax" e la misura della temperatura del liquido su cui è effettuata la misura.

Preferibilmente, lo spettro in riflessione di detto materiale 25 sostanzialmente plastico acquisito nel passaggio e) è compreso nell'intervallo tra 4000 e 12000 cm^{-1} , ancora più preferibilmente è compreso nell'intervallo tra 4500 e 10000 cm^{-1} ed ancora più preferibilmente è compreso nell'intervallo tra 5000 e 9000 cm^{-1} .

Preferibilmente, detta almeno una misura "Ax" dello spettro è 30 in trasmissione o transflessione, ancora più preferibilmente è in

trasmissione.

Preferibilmente, detto "liquido condensato da detto effluente allo stato gassoso" su cui è effettuata la misura "Ax" dello spettro è il liquido ottenuto per parziale condensazione dell'effluente allo stato gassoso di detto reattore di pirolisi. Detta modalità è riferita nel seguito come "modalità controllo su effluente gassoso in uscita reattore". In questa modalità, detta parziale condensazione può essere preferibilmente ottenuta applicando un raffreddamento su almeno una parte di detto effluente allo stato gassoso. Più in particolare, detto raffreddamento può essere realizzato mediante passaggio di un fluido ad una temperatura più bassa di detto effluente allo stato gassoso e tale da portare ad una condensazione almeno parziale del medesimo.

Secondo detta modalità "controllo su effluente gassoso in uscita reattore", preferibilmente detto effluente allo stato gassoso di detto reattore di pirolisi su cui, dopo almeno parziale condensazione, è effettuata la misura dello spettro "Ax" sono i vapori di pirolisi compresi all'interno di detto reattore di pirolisi.

Sempre secondo detta modalità "controllo su effluente gassoso in uscita reattore", ancora più preferibilmente detto effluente allo stato gassoso di detto reattore di pirolisi su cui, dopo almeno parziale condensazione, è effettuata la misura dello spettro "Ax" sono i vapori di pirolisi compresi nel condotto di uscita dei vapori di pirolisi da detto reattore di pirolisi. Ancora più preferibilmente, secondo quest'ultima modalità, detti vapori sono portati nella zona dove avviene la condensazione almeno parziale e detta misura di spettro "Ax" è eseguita entro 2 minuti dall'entrata di detti vapori in detto condotto di uscita dal reattore, preferibilmente tra 1 e 60 secondi.

Secondo una forma realizzativa, sempre secondo detta modalità, la misura è effettuata on-line, oppure in-line, come meglio specificato in seguito. Particolarmente preferita in questa forma realizzativa è la modalità on-line.

5 In alternativa, detto "liquido condensato da detto effluente allo stato gassoso" su cui è effettuata la misura "Ax" dello spettro è il liquido condensato nel passaggio d) del processo della presente invenzione.

Se la condensazione di cui al passaggio d) è effettuata in più
10 stadi, detto "liquido condensato da detto effluente allo stato gassoso" può essere il condensato di un qualsiasi stadio. Preferibilmente, in questa modalità a più stadi, detto "liquido condensato da detto effluente allo stato gassoso" è il condensato dell'ultimo stadio, cioè quello realizzato a temperatura più bassa.

15 In alternativa, sempre nel caso della condensazione a più stadi, detto "liquido condensato da detto effluente allo stato gassoso" su cui è effettuata la misura "Ax" dello spettro è il liquido ottenuto dall'unione dei condensati di ciascuno stadio, a meno dell'eventuale condensato riciclato in detto reattore di
20 pirolisi.

La condensazione parziale o totale effettuata al passaggio d) preferibilmente è tale per cui almeno il 50%, ancora più preferibilmente almeno il 75% dei vapori di pirolisi sono condensati.

Il processo dell'invenzione comprende preferibilmente
25 l'ottenimento di almeno una curva di calibrazione "Cx" in grado di correlare lo spettro in trasmittanza, transflettanza o riflettanza del liquido idrocarburico ottenuto dalla pirolisi con i valori di almeno una proprietà "Px" di detto liquido idrocarburico. Preferibilmente la curva di calibrazione "Cx" è ottenuta applicando
30 un metodo di regressione multivariata. Preferibilmente, detto metodo

di regressione multivariata è la regressione lineare multipla (MLR), la regressione mediante analisi ai componenti principali (PCR) o la regressione mediante minimi quadrati parziali (PLS). Ancora più preferibilmente, la regressione multivariata è la regressione
5 mediante minimi quadrati parziali (PLS).

Nel caso in cui la misura sia effettuata in modalità in trasmissione o transflessione, preferibilmente il cammino ottico della luce è inferiore a 25 mm, preferibilmente tra 3 e 18 mm, ancora più preferibilmente tra 5 e 15 mm, in modo massimamente preferito
10 tra 7 e 11 mm.

La misura "Ax" è preferibilmente effettuata tramite una sonda. Preferibilmente, la sonda utilizzata per la misurazione è in grado di emettere luce avente numero d'onda compreso almeno nell'intervallo tra 4000 e 12000 cm^{-1} , più preferibilmente è compreso
15 nell'intervallo tra 4500 e 10000 cm^{-1} ed ancora più preferibilmente è compreso nell'intervallo tra 5000 e 9000 cm^{-1} .

DEFINIZIONI

Nella descrizione della presente invenzione, se non diversamente specificato, i valori degli intervalli (ad esempio
20 intervalli di pressione, temperatura, quantità, ecc.) vanno considerati estremi inclusi.

Nella descrizione della presente invenzione, se non diversamente specificato, le percentuali sono da intendersi in peso (cioè in massa). Con il simbolo "%" si intende per cento, sempre in
25 peso (massa).

Nella descrizione della presente invenzione, il termine "comprendere" include come caso limitante particolare anche la sua accezione come "consistere di" o "consistere in".

Nella descrizione della presente invenzione, con il termine
30 "consiste essenzialmente di" o "consiste essenzialmente in" si

intende che la composizione o formulazione (a) include necessariamente gli ingredienti elencati e (b) è aperta a ingredienti non elencati che non influiscono materialmente sulle proprietà di base e nuove della composizione.

5 Nella descrizione della presente invenzione, un materiale è allo "stato fuso" ad una data temperatura se non è allo stato solido ed ha un indice di flusso (MFR, melt flow rate), misurato in accordo con la norma ISO 1133-1:2011, sotto un peso di 10 Kg ed a detta temperatura, superiore a 2 grammi in dieci minuti.

10 Nella descrizione della presente invenzione, lo "stato fuso" comprende quindi anche lo stato liquido.

Nella descrizione della presente invenzione, per "spettro campione" si intende uno spettro ottenuto su un materiale campione.

15 Nella descrizione della presente invenzione, per idrocarburi liquidi a 25°C si intendono le miscele idrocarburiche che sono allo stato liquido a 25°C ed a pressione atmosferica.

Nella descrizione della presente invenzione, per olio di pirolisi si intende il prodotto della pirolisi che è allo stato liquido a 25°C ed a pressione atmosferica.

20 Nella descrizione della presente invenzione, per liquido idrocarburico si intende un liquido che comprende almeno il 90% in peso di idrocarburi, rispetto al peso complessivo del liquido.

25 Nella descrizione della presente invenzione, per vapori di pirolisi si intende il prodotto che viene generato durante il processo di pirolisi che è allo stato gassoso nel reattore di pirolisi, ovvero che è allo stato gassoso nelle condizioni di temperatura, pressione e composizione della pirolisi.

30 Nella descrizione della presente invenzione, per residuo di pirolisi si intende il prodotto che è allo stato liquido, solido, o liquido e solido nel reattore di pirolisi, ovvero che è allo stato

liquido e/o solido nelle condizioni di temperatura, pressione e composizione della pirolisi.

Nella descrizione della presente invenzione, se non diversamente specificato, per un valore di un parametro o proprietà
5 pari al più ad un determinato valore X si intende che il parametro o proprietà è pari a X oppure inferiore a X; e per un valore di un parametro (proprietà) pari almeno ad un determinato valore X si intende che il parametro o proprietà è pari a X oppure superiore a X.

10 Nella descrizione della presente invenzione, se non diversamente specificato, per resa nella produzione di un prodotto si intende la percentuale in peso di quel prodotto rispetto al totale di prodotti realizzati.

Nella descrizione della presente invenzione, se non
15 diversamente specificato, per sostanziale assenza di ossigeno si intende che l'ossigeno nei vapori di pirolisi è meno del 2% in peso, preferibilmente meno dello 0.8% in peso, ancora più preferibilmente tra 20 e 4000 ppm in peso, rispetto al peso complessivo della composizione di detti vapori.

20 Se non diversamente specificato, nel presente documento per "parte" e "parti" si intende rispettivamente parte in peso e parti in peso. Per peso si intende la massa, cioè i kg in unità SI.

DESCRIZIONE DELLE FIGURE

Figura 1 mostra la capacità predittiva della curva di
25 calibrazione "Cx" corrispondente alla proprietà "Px" indice di rifrazione ("refraction index"), per i 27 materiali campione esaminati, dove in ascissa è riportato il valore di indice di rifrazione "true" ovvero quello determinato dall'analisi primaria E in ordinata è riportato il valore di indice di rifrazione calcolato
30 con la curva di calibrazione "Cx" corrispondente ("predicted");

Figura 2 mostra la capacità predittiva della curva di calibrazione "Cx" corrispondente alla proprietà "Px" viscosità ("viscosity"), per i 23 materiali campione esaminati, dove in ascissa è riportato il valore di viscosità "true" ovvero quello determinato dall'analisi primaria e in ordinata è riportato il valore di viscosità calcolato con la curva di calibrazione "Cx" corrispondente ("predicted");

Figura 3 mostra la capacità predittiva della curva di calibrazione "Cx" corrispondente alla proprietà "Px" indice di rifrazione ("refraction index") e viscosità ("viscosity"), per la regressione PLS (Partial Least Squares), dove

- in ascissa è riportato il numero di componenti principali utilizzate (NC), e
- in ordinata è riportato l'errore quadratico medio in cross-validazione (RMSECV, root mean square error in cross validation); l'unità di misura è quella corrispondente alla proprietà "Px", pertanto la scala dell'ordinata sinistra è [nD], cioè unità di indice di rifrazione e la scala dell'ordinata di destra è [cP] cioè centiPoise;

Figura 4 mostra in sovrapposizione 100 spettri acquisiti su olii di pirolisi della presente invenzione, dove in ascissa è riportato il numero d'onda (in cm^{-1}) mentre in ordinata è riportata l'assorbanza;

Figura 5 mostra in modo schematico un apparato per la pirolisi di materiale sostanzialmente plastico per ottenere almeno idrocarburi liquidi a 25°C secondo l'invenzione;

Figura 6 mostra un esempio realizzativo della modalità di controllo in split range secondo la presente invenzione;

Figura 7 mostra un esempio di realizzazione della modalità per l'acquisizione in-line degli spettri di assorbimento dei vapori di

pirolisi condensati;

Figura 8 mostra il medesimo esempio di realizzazione della modalità per l'acquisizione in-line degli spettri di assorbimento dei vapori di pirolisi condensati mostrati in Figura 7, ma in
5 sezione.

DESCRIZIONE DETTAGLIATA DELL'INVENZIONE

L'invenzione riguarda primariamente un processo comprendente i passaggi di:

- 10 a) alimentare ad un reattore di pirolisi un materiale sostanzialmente plastico;
- b) portare detto materiale in detto reattore di pirolisi ad una temperatura compresa tra 330°C e 580°C in sostanziale assenza di ossigeno e ad una pressione compresa tra pressione atmosferica e 13 bara;
- 15 c) mantenere detto materiale in detto reattore di pirolisi per un tempo sufficiente a produrre in detto reattore di pirolisi almeno un effluente allo stato gassoso;
- d) condensare parzialmente o totalmente detto effluente allo stato gassoso, in modo da formare almeno un fluido
20 comprendente idrocarburi liquidi a 25°C e che quantitativamente è almeno il 10% in massa rispetto alla massa di materiale sostanzialmente plastico alimentata;
- e) effettuare una valutazione di almeno una proprietà "Px" del liquido condensato da detto effluente allo stato gassoso
25 mediante almeno una misura "Ax" dello spettro in trasmissione, riflessione o transflessione su detto liquido condensato;
- f) regolare almeno un parametro di processo "Ox" in funzione di detta valutazione di almeno una proprietà "Px";
- 30 g) ripetere iterativamente i passaggi e) ed f) in modo da

mantenere sostanzialmente costante nel tempo detta proprietà "Px".

Lo spettro del passaggio e) è uno spettro di assorbanza e può essere determinato da uno spettrometro in modalità di trasmissione (trasmittanza), transflessione (transflettanza) o riflessione
5 (riflettanza).

Nella spettroscopia in trasmissione la radiazione analizzata dallo spettrometro è la frazione della radiazione incidente che attraversa il campione, ossia la frazione che non viene né assorbita né riflessa da questo.

10 Nella spettroscopia in transflettanza la radiazione analizzata dallo spettrometro è la frazione della radiazione incidente che, dopo aver attraversato il campione, è riflessa da un apposito schermo riflettente posto nella cavità di misura lungo il cammino della radiazione, oltre il campione; la radiazione riflessa dallo schermo
15 attraversa il campione una seconda volta, prima di giungere allo spettrometro.

Nella spettroscopia in riflessione, la radiazione analizzata dallo spettrometro è la frazione della radiazione riflessa dal campione. In genere è per lo più radiazione diffusa.

20 Preferibilmente, detto spettrometro è uno spettrofotometro, ovvero è dotato di un sistema per la misura quantitativa dell'intensità luminosa.

Non vi sono particolari limitazioni sulla tipologia di spettrometro o spettrofotometro. Ad esempio, possono essere
25 utilizzati spettrometri con monocromatore a prisma o a reticolo, oppure spettrometri a trasformata di Fourier, noti come FTIR.

Gli spettrometri con monocromatore possono vantaggiosamente comprendere una serie di fotodiodi ("photo diode array" o PDA, altrimenti noto anche come "diode array"). Detti spettrometri sono
30 anche noti con il termine "DAS" (*diode array spectrometer*) o PDAS

(*photo diode array spectrometer*). In alternativa è possibile utilizzare anche sensori e corrispondenti spettrometri a CCD (*charged-coupled device*).

Il campione di materiale sostanzialmente plastico da misurare
5 viene illuminato da una sorgente luminosa ad ampio spettro, cioè che comprende tutte le frequenze comprese nell'intervallo di numeri d'onda oggetto della misura.

Detto spettro preferibilmente è nel visibile, cioè tra 12000 e 25000 cm^{-1} , nell'infrarosso vicino (NIR), cioè tra 4000 e 12000 cm^{-1}
10 1 e/o nell'infrarosso medio (MIR), cioè tra 400 e 4000 cm^{-1} . Più preferibilmente, detto spettro è tra 4000 e 12000 cm^{-1} , ancora più preferibilmente è compreso nel range tra 4500 e 10000 cm^{-1} ed ancora più preferibilmente è compreso nel range tra 5000 e 9000 cm^{-1} .

La sonda di rilevamento riceve parte della luce trasmessa o
15 riflessa dal campione di materiale illuminato da detta sorgente luminosa, e viene quindi portata ad un analizzatore di spettro per la misura. Pertanto la sonda di rilevamento è tipicamente otticamente accoppiata con la sonda emittente, cioè è posizionata ed orientata in modo che la prima riceva la luce trasmessa o riflessa emessa dalla
20 sonda emittente.

Vi sono dispositivi integrati che permettono di comprendere nel medesimo dispositivo sia la sonda emittente che quella ricevente. Questo è particolarmente il caso per le sonde che lavorano in riflettanza o transflettanza. Nel caso delle sonde in trasmissione,
25 invece, tipicamente vi sono due dispositivi separati, tipicamente posizionati lungo un diametro della tubazione in cui scorre il fluido da misurare, a 180° l'una dall'altra, e ad una distanza l'una dall'altra predeterminata. Infatti in questo modo è possibile stabilire un preciso cammino ottico, tipicamente inferiore a 20 mm,
30 ancora più preferibilmente tra 5 e 15 mm.

Vantaggiosamente, l'apparato per misurare almeno una proprietà "Px" di un liquido idrocarburico può essere utilizzato in modo continuo e per un lungo periodo di tempo. Pertanto una modalità preferita della presente invenzione è il processo per la pirolisi di materiale sostanzialmente plastico in continuo o semi-batch (semi-continuo).

Per "mantenere sostanzialmente costante nel tempo" la proprietà "Px" si intende che la proprietà "Px" viene mantenuta in un intorno del valore o dell'intervallo di valori obiettivo. L'ampiezza dell'intorno dipende dalla proprietà "Px". Secondo una forma di realizzazione, detto intorno è non più del massimo tra il 15% del valore obiettivo ed il 15% della variazione della proprietà "Px" osservata quando il materiale sostanzialmente plastico a condizioni di processo invariate passa da una prima composizione comprendente 100% di polietilene ad una seconda composizione comprendente 65% di polietilene, 25% di polistirene, 5% di cellulosa e 5% di polietilentereftalato. Nel caso in cui detta proprietà "Px" sia l'indice di rifrazione "RI", in una forma di realizzazione preferita detta ampiezza dell'intorno è pari a 0.02 nD, ancora più preferibilmente pari a 0.01 nD. Pertanto se ad esempio il valore obiettivo dell'indice di rifrazione è 1.43 nD, secondo detta forma di realizzazione "mantenere sostanzialmente costante nel tempo" vuol dire che l'indice di rifrazione è preferibilmente mantenuto tra 1.42 nD e 1.44 nD, ancora più preferibilmente tra 1.425 e 1.435 nD.

Nel caso in cui detta proprietà "Px" sia la viscosità "VI", in una forma di realizzazione preferita detta ampiezza dell'intorno è pari a 0.2 cP, ancora più preferibilmente 0.1 cP.

Secondo una forma di realizzazione, per "ripetere iterativamente i passaggi e) e f)" si intende che i passaggi e) ed f) sono ripetuti almeno una volta ogni ora, preferibilmente almeno

una volta ogni 15 minuti, ancora più preferibilmente almeno una volta ogni 10 minuti, in particolare tra 10 secondi e 5 minuti.

Per applicare il metodo secondo la presente invenzione al controllo della pirolisi del materiale sostanzialmente plastico occorre disporre di almeno una curva di calibrazione "Cx" in grado di correlare lo spettro in trasmittanza, transflettanza o riflettanza del liquido idrocarburico ottenuto dalla pirolisi con i valori di almeno una proprietà "Px" di detto liquido idrocarburico.

Preferibilmente detto almeno una proprietà "Px" di detto liquido idrocarburico è l'indice di rifrazione ("RI") e/o la viscosità ("VI").

La curva di calibrazione può essere ottenuta con i metodi noti all'esperto del ramo. La curva di calibrazione può essere ottenuta mediante metodi di regressione univariata. Preferibilmente la curva di calibrazione può essere ottenuta mediante metodi di regressione multivariata.

Per ottenere la curva di calibrazione, ad esempio, si può preparare una pluralità di liquidi idrocarburici da usare come campioni di taratura (di seguito indicati come "materiali campione"), ciascuno dei quali è sottoposto ad almeno un'analisi primaria in grado di determinare il valore di detta almeno una proprietà "Px".

Secondo la presente invenzione, l'analisi primaria per l'indice di rifrazione "RI" è misurata con la strumentazione e la modalità seguenti:

Strumentazione utilizzata: Difrattometro digitale Abbemat 300 della Anton Paar, dotato di software versione 1.30, con illuminatore LED a 589.3 nm, intervallo di misura da 1.26 a 1.72 nD, accuratezza +/-0.0001 nD, risoluzione 0.00001 nD, controllo temperatura con risoluzione 0.01°C, accuratezza +/-0.05°C, stabilità +/- 0.002°C.

La procedura seguita per le misure corrisponde a quanto indicato dal fornitore, in particolare al capitolo 9 "Measuring" del manuale allegato allo strumento "Instruction Manual and Safety Information Abbemat 300/500". In particolare, l'altezza riempita dal liquido è 1 mm per un volume corrispondente a circa 1 ml, come indicato in detto manuale. Le misure sono state effettuate ad una temperatura impostata pari a 20.00°C.

Secondo la presente invenzione, l'analisi primaria per la viscosità "VI" è misurata con la strumentazione e la modalità seguenti:

Lo strumento impiegato per la misura di viscosità è il viscosimetro digitale DVE modello DVE-ELVTJO prodotto dalla Brookfield Ametek. Per le misure è inoltre stato utilizzato l'adattatore "Enhanced UL Adapter" per liquidi a bassa viscosità ed un intervallo di temperatura da 1 a 65°C, che funge quindi anche da "container". Le misure sono state effettuate alla temperatura di 28°C e ad una velocità di 100 rpm. Il modello "ELV" non corrisponde quindi al modello "LV" che secondo il manuale funziona ad una massima velocità di 60 rpm. È stato utilizzato il mandrino ("spindle") con codice "00". La quantità di liquido versato è non meno di 16 mL (in modo da immergere tutto lo "spindle" ed arrivare ad una tacca su di esso). Il massimo è non più di 18 ml. Il valore di viscosità viene letto dopo 90 secondi di funzionamento. Le misure di viscosità sono in centipoise (cP).

I valori di indice di rifrazione e di viscosità dell'olio di pirolisi, così come i relativi intervalli indicati nella presente invenzione, si intendono quindi riferiti alla strumentazione e procedura di misura indicata.

Secondo la presente invenzione, il numero di materiali campione usati per la definizione della curva di calibrazione è pari ad almeno

5, più preferibilmente ad almeno 10. In una forma di realizzazione particolarmente preferita, il numero di materiali campione è compreso tra 15 e 50.

Vantaggiosamente, come materiali campione possono essere
5 impiegati i liquidi idrocarburici ottenuti dalla pirolisi di materiale sostanzialmente plastico di diversa tipologia e processato in diverse condizioni operative (tempo di residenza, temperatura, pressione).

Ad esempio, detti materiali sostanzialmente plastici usati per
10 produrre detti liquidi idrocarburici campione possono essere delle mescole di polimeri comprendenti polietilene, polipropilene, polivinilcloruro, polistirene, poliuretano, polietilentereftalato e cellulosa in vari rapporti.

Particolarmente preferito è l'impiego di diversi materiali
15 sostanzialmente plastici che provengono dalla filiera di riciclo della plastica, cui sono aggiunte quantità fino al 20%, preferibilmente dal 1% al 10% dei polimeri sopra menzionati. In questo modo si è scoperto che si è in grado di realizzare una curva di calibrazione robusta, ovvero che risulti efficace anche quando
20 vi è una notevole variabilità di composizione del materiale sostanzialmente plastico alimentato al reattore di pirolisi.

Non vi sono particolari limitazioni riguardo al misuratore di spettro impiegato. Preferibilmente, detto misuratore di spettro è uno spettrofotometro. Ancora più preferibilmente, detto
25 spettrofotometro è uno spettrofotometro a trasformata di Fourier (FTIR) oppure a serie di diodi oppure a dispersione.

In tutti i casi, lo spettro viene tipicamente ottenuto in forma digitale. In particolare, tipicamente lo spettro digitale ottenuto comprende i valori dello spettro per un numero discreto di numeri
30 d'onda, detti anche canali. Vantaggiosamente, nel caso dello

spettrofotometro a serie di diodi, detti canali possono corrispondere ai singoli diodi.

Vantaggiosamente, la radiazione luminosa riflessa dal campione analizzato e raccolta dal sistema di rivelazione può essere elaborata, secondo le tecniche note all'esperto del ramo, in forma di spettro di riflettanza (R) o preferibilmente di assorbimento (A) in funzione del numero d'onda della radiazione incidente (tipicamente espresso in cm^{-1}) oppure in funzione della lunghezza d'onda (tipicamente espressa in nm). L'assorbimento (A) è calcolato a partire dal valore misurato della riflettanza (R) in base alla relazione $A = \log(1/R)$, dove "log" è il logaritmo naturale.

Una volta acquisiti, gli spettri di calibrazione e di misura possono essere pre-processati con i metodi noti nell'arte per correggere eventuali distorsioni spettrali dovute per esempio a spostamenti della linea di base.

Per determinare una data curva di calibrazione "Cx", gli spettri di calibrazione e i valori della proprietà "Px" (già determinati o comunque noti per i materiali campione come spiegato in precedenza) sono analizzati con metodi statistico-matematici noti di regressione lineare univariata e/o multivariata o in generale applicando modelli di Machine Learning (ML) quali ad esempio reti neurali (ANN, Artificial Neural Networks), algoritmi genetici (GA, Genetic Algorithms), logica Fuzzy, ottimizzazione a sciami di particelle (Particle Swarm Optimization, PSO) e loro combinazioni.

Preferibilmente, il metodo di regressione lineare multivariata è scelto fra: metodo dei minimi quadrati multipli (multiple linear regression, MLR), metodo dei minimi quadrati parziali (partial least squares, PLS), metodo di regressione sulle componenti principali (principal component regression, PCR) e loro combinazioni.

Secondo una modalità, la curva di calibrazione risultante dall'applicazione dei suddetti metodi di regressione multivariata può essere una combinazione lineare delle assorbanze o di altra grandezza derivata da queste.

5 Pertanto, secondo questa modalità, per ciascuno spettro campione si può scrivere la seguente equazione, in seguito riferita come "equazione di regressione lineare":

$$Px_j = k_0 + \sum_{i=1}^N k_i \cdot A_{ji}$$

10

$$j \in [1, M]$$

dove:

- "M" è il numero di spettri campione valutati;
- 15 - "j" è l'indice rappresentativo dello spettro campione "j" effettuato su un determinato materiale campione "k" (come detto, preferibilmente vengono valutati più spettri campione per ogni materiale campione);
- Px_j è il valore della proprietà Px per il materiale campione
- 20 "k" impiegato nella misura dello spettro campione "j"
- "i" è il numero di canale
- "N" è il numero di canali, cioè il numero di numeri d'onda discreti che compongono lo spettro
- A_{ji} è l'assorbimento del canale "i" (corrispondente
- 25 all'assorbimento alla lunghezza d'onda λ_i) misurato sullo spettro "j", o altra grandezza derivabile dall'assorbanza
- k_i con i nell'intervallo da 0 a N sono i coefficienti della curva di calibrazione Cx da trovare.

Si hanno perciò M equazioni (una per ogni spettro campione

30 valutato) in N+1 incognite (i coefficienti k_i).

Se il numero di spettri campione M è maggiore di $N+1$, e se non vi sono spettri campione linearmente dipendenti (cioè l'una combinazione lineare di due o più altri spettri), matematicamente è possibile regredire il sistema di M equazioni ottenendo i valori
5 dei coefficienti k_i . Questo è il metodo di regressione lineare multipla (MLR).

È tuttavia preferibile ridurre il numero di incognite $N+1$, perché molte incognite in realtà non sono linearmente indipendenti. Ad esempio, il segnale relativo all'assorbimento del doppio legame
10 dell'atomo di carbonio nell'etilene ha diverse armoniche superiori ("overtone"), per cui la presenza di questo doppio legame incrementa il segnale di assorbimento su diversi canali.

Pertanto, secondo una modalità preferita della presente invenzione, il numero di incognite è ridotto utilizzando metodi di
15 analisi multivariata.

Secondo una prima modalità, i dati relativi agli assorbimenti degli spettri campione vengono sottoposti all'analisi sui componenti principali (PCA). Preferibilmente, vengono estratti da
20 4 a 15 componenti principali, ancora più preferibilmente da 5 a 11 componenti principali.

Il modello viene quindi ottenuto con l'equazione di regressione lineare prima definita, dove però " A_{ji} " rappresenta il valore ("score") della componente principale " i " relativo allo spettro
25 campione " j ". Questa modalità di applicazione della PCA si chiama regressione sulle componenti principali o "principal component regression" (PCR).

Secondo una ulteriore modalità della presente invenzione, più preferita, i dati relativi agli assorbimenti degli spettri campione e quelli della proprietà Px_j vengono sottoposti alla regressione ai
30 minimi quadrati parziali ("partial least squares" o "PLS").

L'utilizzo dell'informazione della proprietà Px_j nella regressione permette infatti di determinare le componenti principali in grado di descrivere massimamente la variabilità del parametro regredito Px_j .

5 Come per la PCR, secondo questa modalità vengono estratti preferibilmente da 4 a 15 componenti principali, ancora più preferibilmente da 5 a 11 componenti principali.

Il modello viene quindi ottenuto con l'equazione di regressione lineare prima definita, dove però " A_{ji} " rappresenta il valore
10 ("score") della componente principale "i" relativo allo spettro campione "j", ottenuto questa volta mediante PLS.

La curva di calibrazione "Cx" ottenuta dall'analisi di regressione multivariata (ad esempio, MLR, PCR o PLS) è successivamente sottoposta a validazione utilizzando una serie di
15 spettri preparati allo stesso modo degli spettri campione utilizzati per determinare la curva di calibrazione "Cx", ovvero realizzati su liquidi idrocarburici avente la proprietà "Px" determinabile con un'analisi primaria come precedentemente illustrato.

20 Gli inventori hanno messo a punto una modalità detta "a rotazione" che permette di ottenere una curva di calibrazione particolarmente efficace nel predire i parametri di controllo "Px", in particolare l'indice di rifrazione "RI" e la viscosità "VI".

Secondo detta modalità:

25 a) gli spettri campione vengono suddivisi in modo che dall'1% al 40% (in numero) degli spettri, preferibilmente dal 10% al 30%, vengono utilizzati per la validazione, ed i restanti per calibrazione;

b) viene effettuata la regressione multivariata,
30 preferibilmente la PLS o la PCR, sugli spettri selezionati

per calibrazione, effettuando la validazione sugli spettri selezionati per la validazione, calcolando l'errore quadratico medio della proprietà "Px";

5 c) si suddividono nuovamente gli spettri campione in modo che dall'1% al 40% (in numero) degli spettri, preferibilmente dal 8% al 25%, vengono utilizzati per la validazione, ed i restanti per calibrazione, selezionando spettri in validazione tra quelli che non sono stati selezionati in precedenza per la validazione;

10 d) si ripete la regressione multivariata sulla nuova selezione di spettri per calibrazione, e la validazione sulla nuova selezione di spettri per validazione;

15 e) si calcola una nuova matrice dei carichi ("loadings"), in cui ciascun elemento della matrice corrisponde alla media dei corrispondenti elementi delle singole matrici dei carichi ottenute nei passaggi b) e d).

Una volta validata, la curva di calibrazione può essere usata per calcolare il valore del parametro di controllo "Px", quale ad esempio l'indice di rifrazione "RI" o la viscosità "VI", applicandola ad uno spettro acquisito in-line. Nel caso si fossero utilizzati metodi di regressione multivariati, dai valori discreti delle assorbanze è possibile calcolare i valori (score) dei medesimi componenti principali della PCA e/o della PLS precedentemente individuati in fase di determinazione della curva di calibrazione
25 "Cx" (cioè impiegando la medesima matrice dei carichi "loadings").

In fase di produzione (cioè nel processo di pirolisi secondo la presente invenzione) l'analizzatore di spettro può essere vantaggiosamente collegato ad un sistema di controllo, quale ad esempio un computer, un server di calcolo, un sistema a controllo

distribuito (DCS), un controllore logico programmabile (PLC) o un "field programmable gate array" (FPGA).

L'analizzatore di spettro è in grado di effettuare le misure di spettro in un tempo molto ridotto, tipicamente inferiore ad un
5 minuto. Il calcolo di detto almeno un parametro P_x mediante detta almeno una curva di calibrazione C_x è anch'esso molto veloce, consistendo generalmente di un numero relativamente ridotto (per un elaboratore elettronico) di operazioni algebriche. Anche il sistema di controllo può essere estremamente veloce. Pertanto l'intera
10 sequenza di operazioni (dall'analisi "Ax" al calcolo del parametro di processo "Ox") può essere effettuata in un tempo molto breve, inferiore al minuto, o anche pochi secondi.

Secondo la presente invenzione, è preferibile ripetere l'acquisizione degli spettri ad una elevata frequenza,
15 preferibilmente almeno 10 ogni ora, preferibilmente almeno 30 ogni ora, ancora più preferibilmente da 60 a 3600 ogni ora ed ancora più preferibilmente da 120 a 900 ogni ora.

Secondo la presente invenzione, è preferibile acquisire una serie di spettri in modo da calcolare un parametro P_x medio da
20 passare al controllore di processo per il calcolo del parametro di processo "Ox".

Preferibilmente, detto materiale sostanzialmente plastico alimentato al reattore di pirolisi è costituito da composizioni di plastiche diverse. Ancora più preferibilmente, dette composizioni
25 di plastiche diverse comprendono almeno polimeri ad alto indice H/C come ad esempio polietilene, polipropilene, poliammidi, polimetilmetacrilato e polimeri a basso indice H/C come polistirene, policarbonato, polietilentereftalato.

Alternativamente, od in combinazione, dette composizioni di
30 plastiche diverse comprendono polimeri ad alto indice di carbonio

come polietilene (tra cui LDPE, LLDPE, HDPE), polipropilene, polistirene, elastomeri, e polimeri a basso indice di carbonio come poliammidi, polimetilmetacrilato, polietilentereftalato, polivinilcloruro e cellulosa.

5 Preferibilmente, detto materiale sostanzialmente plastico è caratterizzato da un indice H/C (H/C index) pari almeno a 70, preferibilmente tra 80 e 98, ancora più preferibilmente tra 85 e 96.

10 Preferibilmente, detto materiale sostanzialmente plastico è caratterizzato da un indice di carbonio (carbon index) pari almeno a 55, preferibilmente tra 65 e 95, ancora più preferibilmente tra 75 e 90.

L'indice H/C (H/C index) e l'indice di carbonio (carbon index) sono calcolati con le seguenti espressioni:

15

$$\text{H/C Index} = 100 \cdot \frac{12}{2} \cdot \frac{\text{Peso atomi H}}{\text{Peso atomi C}}$$

$$\text{Carbon Index} = 100 \cdot \frac{\text{Peso atomi C}}{\text{Peso atomi TUTTI}}$$

20 dove per "Peso atomi" si intende la massa complessiva dell'atomo indicato nel materiale (o di tutti gli atomi per "Tutti", cioè la massa del materiale).

25 Detto materiale sostanzialmente plastico può anche contenere almeno un materiale non plastico in quantità compresa tra 0.01% e 10% in peso rispetto al peso del materiale sostanzialmente plastico, oppure in quantità compresa tra 0.05% e 7.5%, oppure in quantità compresa tra 0.2% e 5%. Detto materiale non plastico può comprendere almeno uno dei materiali seguenti: carta, cartone, legno, compost (come definito dalla IUPAC in "Terminology for biorelated polymers

and applications (IUPAC Recommendations 2012)", Pure Appl. Chem., Vol. 84, No. 2, pp. 377-410, 2012, DOI 10.1351/PAC-REC-10-12-04), materiali metallici come ad esempio alluminio e ferro, e/o materiali inerti.

5 Detto materiale sostanzialmente plastico può anche contenere filler inorganici quali ad esempio silice, ossido di titanio, talco, coke, grafite, carbon black, carbonato di calcio. In certe forme di realizzazione, detti filler possono essere presenti in quantità 0.01 - 10%, preferibilmente 0.1-5%, rispetto al peso complessivo del
10 materiale sostanzialmente plastico.

In certe forme di realizzazione, il materiale sostanzialmente plastico ha un residuo finale inorganico (ceneri), misurato secondo la modalità descritta nel presente documento, è almeno lo 0.01%, preferibilmente tra lo 0.1% ed il 20%, più preferibilmente tra 0.4
15 e 12%, ancora più preferibilmente tra 1.1% e 7%, rispetto al peso del materiale sostanzialmente plastico.

Detto materiale sostanzialmente plastico può anche contenere additivi bromurati e clorurati impiegati per rendere il materiale plastico ignifugo o comunque impartire proprietà di ritardo alla
20 propagazione della fiamma. Esempi di detti additivi sono l'esabromociclododecano, il decabromodifenilossido, difenil eteri polibromurati, e polimeri contenenti bromo quali i copolimeri stirene-butadiene bromurati o il polistirene bromurato.

Detto materiale sostanzialmente plastico può anche contenere
25 additivi non alogenati impiegati per rendere il materiale plastico ignifugo o comunque impartire proprietà di ritardo alla propagazione della fiamma, quali composti del fosforo e dell'azoto.

Se il materiale sostanzialmente plastica contiene uno o più di detti materiali o sostanze, il processo di pirolisi secondo
30 l'invenzione non viene negativamente influenzato.

Per "composizione non costante" si intende che tra lotti di produzione diversi la composizione è variabile. Alternativamente od in combinazione, la composizione non è costante perché anche all'interno dello stesso lotto vi è variabilità della composizione, ad esempio dovuta alla stratificazione del materiale. Infatti, durante il trasporto si può avere stratificazione, che in genere determina un incremento della concentrazione sul fondo delle plastiche più pesanti e/o di piccola pezzatura o pulverulenti, e alla sommità delle plastiche più leggere e/o di grande pezzatura.

Alternativamente, detto materiale sostanzialmente plastico è di composizione non costante perché fornito da diversi produttori o fornitori. Ciascun produttore può avere diverse specifiche di produzione, e/o diversi processi di produzione, per cui il prodotto ottenuto è diverso.

Preferibilmente detti materiali sostanzialmente plastici sono di riciclo.

Preferibilmente detti materiali sostanzialmente plastici contengono anche componenti alogenati in quantità compresa tra 0.01% e 10% in peso rispetto al peso del materiale sostanzialmente plastico.

Preferibilmente detti materiali sostanzialmente plastici sono ottenuti da un processo di selezione (*sorting*) di materiale plastico. Ancora più preferibilmente detti materiali sostanzialmente plastici sono il materiale sostanzialmente plastico residuo, ovvero la frazione sostanzialmente plastica che rimane dopo aver recuperato alcune plastiche, cioè dopo aver estratto selettivamente alcune plastiche dal materiale sostanzialmente plastico alimentato al processo di selezione. L'estrazione selettiva consiste nell'estrazione sostanzialmente omomaterica (ovvero come monoplastica) di determinate plastiche. Tipicamente,

in un processo di selezione (*sorting*) si riescono ad estrarre flussi di plastica sostanzialmente pura (cioè come monoplastica) delle componenti polietilene, polipropilene, e polietilentereftalato. In questa selezione preferita, il materiale sostanzialmente plastico residuo è quindi il materiale che risulta dopo l'estrazione di dette plastiche sostanzialmente pure. Tale frazione è nota in Italia con il termine "Plas Mix" o "Plasmix", che è definito come l'"insieme di plastiche eterogenee incluse negli imballaggi post-consumo e non recuperate come singoli polimeri" (art. 1 proposta di legge Atto Camera n.4502 del 18/05/2017).

Questo materiale sostanzialmente plastico può essere ulteriormente selezionato per eliminare materiali non riciclabili oppure utilizzato tal quale. In particolare, secondo una modalità preferita, detti materiali sostanzialmente plastici, eventualmente ottenuti da un processo di selezione (*sorting*) di materiale plastico come prima definito, sono pretrattati prima di essere impiegati nel processo di pirolisi della presente invenzione.

Questo pretrattamento preferibilmente comprende un lavaggio atto a rimuovere almeno parte della materia organica. Preferibilmente detto pretrattamento comprende in alternativa od in combinazione anche l'eliminazione di particolato solido non organico, quale ad esempio materiale ferroso e pietrisco.

Il fluido comprendente idrocarburi ottenuto dalla pirolisi che è allo stato liquido a 25°C è detto anche olio di pirolisi.

MODALITA' PREFERITE DEL PROCESSO DELLA PRESENTE INVENZIONE

Secondo una modalità preferita, detta misura di almeno una proprietà "Px" sul liquido idrocarburoso è effettuata sui vapori in uscita dal reattore di pirolisi, oppure contenuti all'interno del medesimo, previa almeno parziale condensazione, in modalità in-line oppure on-line, mentre è esclusa la modalità off-line.

Nella modalità on-line, la misura della proprietà "Px" è effettuata mediante bypass, ovvero prelevando il campione di vapori da misurare dal reattore di pirolisi, oppure a valle del medesimo (ad esempio sul condotto di uscita dei vapori di pirolisi). Detto
5 campione di vapori da misurare è quindi almeno parzialmente condensato, e sul condensato è effettuata la misura della proprietà "Px". Tipicamente il campione condensato e gli eventuali vapori rimanenti sono quindi riportati al reattore di pirolisi oppure a valle del medesimo.

10 Nella modalità in-line, invece la misura della proprietà "Px" è effettuata sul flusso principale dei vapori di pirolisi, cioè non mediante by-pass. Pertanto nella modalità in-line la misura è effettuata direttamente all'interno del reattore di pirolisi, oppure direttamente all'interno del condotto di uscita dei vapori
15 di pirolisi da detto reattore di pirolisi.

Detta almeno parziale condensazione può essere realizzata con una qualsiasi modalità nota nell'arte. Vantaggiosamente, può essere realizzata con una serpentina in cui è fatto passare un fluido posto ad una temperatura almeno inferiore alla temperatura di
20 condensazione del 50% in peso del liquido idrocarburico da misurare. Secondo una modalità alternativa, detta condensazione parziale può essere effettuata mediante raffreddamento a parete, dove questa parete, nel caso della modalità on-line, è il condotto in cui fluisce il vapore da condensare, oppure la parete di un recipiente
25 dove viene fatto passare detto vapore e dove il liquido viene accumulato, oppure ancora, nel caso della modalità in-line, la parete stessa del reattore o del condotto di uscita dei vapori di pirolisi da detto reattore di pirolisi.

Secondo la presente invenzione, è inoltre preferito che la
30 sonda che effettua la misura sia completamente allagata. Per sonda

completamente allagata si intende che il livello del liquido idrocarburico condensato deve essere maggiore del livello della sonda, in modo che la totalità della luce rilevata da detta sonda sia passata, almeno parzialmente, attraverso detto liquido idrocarburico condensato. Si può assicurare che il livello del liquido idrocarburico rimanga sempre al di sopra del livello della sonda indipendentemente dalla capacità condensante applicando uno stramazzo.

Secondo una forma realizzativa della presente invenzione, la valutazione della proprietà "Px" è effettuata on-line, in cui i vapori da misurare sono prelevati dal reattore oppure dal condotto di uscita dei vapori di pirolisi. Particolarmente preferita è la modalità in cui:

- è prelevato un flusso di vapori di pirolisi dal condotto di uscita dei vapori di pirolisi del reattore di pirolisi;

- detto flusso di vapori prelevato è inviato ad un condensatore in modo da condensare almeno il 50%, preferibilmente almeno il 75%, dei vapori;

- sul fluido così condensato (preferibilmente nella parte inferiore del condensatore, che funge da capacità di accumulo di liquido) è effettuata la misura dello spettro Ax;

- il vapore è inviato nel reattore di pirolisi, inviato in detto condotto di uscita dei vapori di pirolisi oppure inviato ad i restanti vapori di pirolisi prima della condensazione dei medesimi, effettuando in tal modo la riunificazione dei vapori di pirolisi; preferibilmente il vapore è inviato ad i restanti vapori di pirolisi prima della condensazione dei medesimi;

- il liquido, preferibilmente per gravità, è inviato

nel reattore di pirolisi oppure in detto condotto di uscita dei vapori di pirolisi, realizzando in tal modo il ritorno del liquido nel flusso principale. Alternativamente, anziché il ritorno per gravità si può effettuare il ritorno impiegando
5 una pompa.

Secondo una forma di realizzazione alternativa, la misura della proprietà "Px" è effettuata in-line. In una modalità preferita della modalità in-line, la misura è effettuata in un tratto di tubazione interposto tra l'uscita dei vapori dal reattore di pirolisi ed il
10 condotto che porta detti vapori all'unità successiva (ad esempio, un secondo reattore o un condensatore). Vantaggiosamente, in questo modo è possibile effettuare la pulizia completa del setto dove si ha la condensazione dei vapori. Preferibilmente, in questa modalità il tratto di tubazione corrispondente all'uscita dei vapori ha una
15 coibentazione minore, o addirittura non è coibentato, in modo da permettere la condensazione di parte dei vapori, per cessione di calore all'ambiente circostante, tipicamente a temperatura molto minore dei vapori di pirolisi, e quindi senza necessità di una camicia o di una serpentina. In una modalità alternativa invece è
20 fornito anche un sistema di raffreddamento quale ad esempio camicia o serpentina, in modo da ottenere una condensazione maggiore e più controllata.

Le Figure 7 e 8 mostrano un esempio realizzativo della modalità in-line su un tratto di tubazione interposto, in cui il dettaglio
25 della paratia e le sonde (92,93,94,95) sono volutamente non in scala rispetto al diametro della tubazione (90) per una maggiore chiarezza visiva.

Con riferimento alla Figura 7:

(70) è il reattore di pirolisi; (52) è il flusso dei vapori di
30 pirolisi che escono dal reattore di pirolisi; (91) è il relativo

tratto di tubazione; (90) è un tratto di tubazione interposto tra detta tubazione (91) che porta detti vapori di pirolisi ed il reattore (70); (92) è un profilo angolare a forma di "L" solidamente fissato a detto tratto di tubazione (90); (93) e (94) sono la sonda
5 per l'emissione ed il rilevamento dello spettro in trasmissione; (95) è una sonda per il rilevamento della temperatura del condensato.

Con riferimento alla Figura 8:

(90) è un tratto di tubazione interposto tra detta tubazione, (92) è il profilo angolare, (93) e (94) sono la sonda per l'emissione
10 ed il ricevimento, contrapposte, e (95) è la sonda per la misura della temperatura; D90 è la distanza tra (93) e (94) ed è il cammino ottico percorso dalla luce nel liquido idrocarburico.

I vapori che escono dal reattore (70) vengono parzialmente condensati sulle pareti del tratto di tubazione (90) (per effetto
15 di detta camicia, serpentina di raffreddamento o per semplice riduzione della coibentazione, come sopra spiegato). Il profilo angolare (92) forma una paratia che mantiene allagata la sonda di emissione e di rilevamento (93,94) e la sonda di misura della temperatura (95). Per stramazzo, l'eccesso di liquido idrocarburico
20 condensato ricade nel reattore.

Secondo una forma di realizzazione, il profilo angolare (92) comprende dei fori sufficientemente piccoli per favorire il lento svuotamento del liquido quando il processo viene fermato, evitando
al contempo che si svuoti durante il processo. Ad esempio possono
25 essere impiegati da 1 a 10 fori da 1 mm a 10 mm di diametro.

Secondo una modalità preferita, detta sonda in grado di emettere luce è costituita da una o più fibre ottiche. Secondo una ulteriore modalità preferita, anche la sonda di rilevamento è costituita da una o più fibre ottiche.

30 Preferibilmente, la temperatura del liquido idrocarburico

condensato è misurata ed il valore rilevato è utilizzato per il calcolo di detta proprietà "Px". In questa modalità, il valore di temperatura è utilizzato sia in fase di regressione per determinare detta curva di calibrazione "Cx", come variabile addizionale su cui
5 effettuare la regressione, sia, in fase operativa, come variabile addizionale impiegata per effettuare il calcolo della proprietà "Px".

Detto mezzo per misurare la temperatura può essere un qualsiasi mezzo noto nell'arte, quale ad esempio una termocoppia, una
10 termoresistenza (quale una "PT100" od una "PT1000"), od una misura ad infrarossi.

Preferibilmente, il materiale sostanzialmente plastico alimentato al reattore nel passaggio a) è portato almeno parzialmente allo stato fuso mediante riscaldamento in una
15 apparecchiatura detta di preriscaldamento. Detta apparecchiatura di preriscaldamento può essere un estrusore monovite, un estrusore bivite od una coclea. Detta apparecchiatura di preriscaldamento può essere dotata di degasaggio per l'evacuazione di vapore acqueo ed eventuali altri gas prodotti, quali in particolare il cloruro di idrogeno
20 (HCl).

Allo scopo, può essere vantaggioso alimentare a detta apparecchiatura di preriscaldamento, oltre a detto materiale sostanzialmente plastico, anche additivi in grado di favorire l'evoluzione di acido cloridrico o per salificare lo stesso. Tali
25 additivi sono preferibilmente composti degli elementi del gruppo IA e IIA. Ancora più preferibilmente sono gli ossidi, idrossidi, carbonati, silicati ed alluminosilicati del gruppo IA e IIA. Ancora più preferibilmente sono ossido di calcio, idrossido di calcio, carbonato di calcio, ossido di sodio, idrossido di sodio, carbonato
30 di sodio, ossido di potassio, idrossido di potassio, carbonato di

potassio, alluminio silicato di sodio.

La temperatura di preriscaldamento può essere tra 120 e 430°C, preferibilmente tra 150 e 320°C, ancora più preferibilmente tra 180 e 220°C. Il tempo di residenza in detta apparecchiatura di preriscaldamento è preferibilmente inferiore a 10 minuti, ancora più preferibilmente inferiore a 2 minuti, in particolare inferiore ad un minuto. La pressione massima raggiunta dal materiale sostanzialmente plastico in detta apparecchiatura di preriscaldamento è preferibilmente almeno 2 bara, ancora più preferibilmente tra 5 e 300 bara, ed ancora più preferibilmente tra 10 e 50 bara.

Pertanto, secondo una modalità preferita del processo della presente invenzione, detto materiale sostanzialmente plastico almeno parzialmente allo stato fuso è ottenuto mediante una apparecchiatura di preriscaldamento, preferibilmente una coclea od un estrusore.

Detto processo per la pirolisi di materiale sostanzialmente plastico per ottenere almeno idrocarburi liquidi a 25°C può essere realizzato sia in modalità batch, sia in continuo, sia in regime semi-continuo. In quest'ultima modalità il materiale sostanzialmente plastico è caricato in continuo, i vapori generati sono estratti in continuo, ma l'eventuale residuo solido viene mantenuto all'interno del reattore di pirolisi.

Quando la quantità di residuo solido all'interno del reattore sale oltre una determinata soglia, oppure ad intervalli di tempo predefiniti, ad esempio con una frequenza compresa nell'intervallo da 2 a 10 giorni, si procede alla rimozione del materiale contenuto nel reattore e quindi di detto residuo solido.

Preferibilmente il reattore è gestito in modalità continua o semi-continua, ancora più preferibilmente in modalità semi-continua.

Il processo di pirolisi della presente invenzione non è limitato da un particolare tipo di reattore.

In particolare, possono essere utilizzati reattori orizzontali o verticali, agitati o non agitati, reattori rotanti (*kiln reactor*),
5 o a vite.

Tra i reattori continuamente agitati (CSTR) si possono usare reattori a riempimento totale e reattori in cui si realizza una separazione della fase gassosa dalla fase che comprende il liquido ed altre eventuali fasi quali il solido (char) prodotto, ovvero i
10 reattori in cui vi è una superficie libera (free surface).

Preferibilmente il reattore è un reattore agitato. Preferibilmente il reattore ha una superficie libera ("free surface"), cioè una superficie che sostanzialmente separa la fase gassosa dalla fase che è sostanzialmente non gassosa. La fase
15 sostanzialmente non gassosa è ad esempio la fase comprendente i solidi, i liquidi, intendendo per liquidi anche il materiale fuso quale ad esempio il materiale sostanzialmente plastico alimentato. Detta fase sostanzialmente non gassosa può comprendere comunque della fase gassosa, ad esempio le bolle dei vapori dei prodotti
20 della pirolisi che risalgono nel reattore.

La temperatura a cui è portato il materiale in detto reattore di pirolisi è da 330°C a 580°C, preferibilmente da 340 a 540°C, più preferibilmente da 360 a 500°C, ancora più preferibilmente da 380 a 480°C, in modo massimamente preferito da 410 a 450°C.

25 La temperatura del materiale nel reattore di pirolisi può essere misurata con qualsiasi metodo noto nell'arte. Ad esempio, si possono impiegare termocoppie a membrana affacciata allineata alla superficie interna del reattore, in modo da ridurre gli sporcamenti; oppure termocoppie a pozzetto per una misura più precisa all'interno
30 del reattore; oppure termocoppie che misurano la temperatura del

metallo in prossimità della superficie del reattore bagnata dal polimero; oppure sistemi di misura non a contatto, ad esempio ad infrarosso. Possono essere utilizzati più sistemi contemporaneamente per una migliore affidabilità.

5 La temperatura può essere regolata agendo sulla potenza termica immessa nel reattore. Detta potenza termica può essere immessa mediante l'utilizzo di qualsiasi tecnica nota nell'arte, quale ad esempio un reattore dotato di camicia riscaldante in cui scorre un opportuno fluido termovettore, oppure con un sistema a
10 riscaldamento elettrico diretto per effetto Joule, o ancora riscaldamento elettrico ad induzione. Il riscaldamento può essere effettuato anche mediante microonde. È particolarmente preferito il riscaldamento mediante una camicia riscaldante.

 Nel caso venga impiegato un fluido termovettore, questi può
15 essere un sale fuso.

 Il tempo di residenza in un reattore dove l'ingresso del materiale sostanzialmente plastico è continuo (e quindi non di tipo "batch") è da intendersi come il volume occupato dalla fase non gassosa diviso la portata volumica del materiale sostanzialmente
20 plastico in entrata nel reattore di pirolisi (calcolabile come portata in massa diviso per la densità di detto materiale all'ingresso del reattore di pirolisi). Nel caso di reattore a funzionamento batch è invece da intendersi come il tempo di durata del processo di pirolisi.

25 Nel processo di pirolisi della presente invenzione, detto tempo di residenza è preferibilmente almeno di 30 minuti, più preferibilmente tra 45 e 600 minuti, ancora più preferibilmente tra 60 e 400 minuti, ancora più preferibilmente tra 90 e 300 minuti, e in modo massimamente preferito tra 130 e 240 minuti.

30 Secondo una modalità preferita, i vapori di pirolisi prodotti

dal reattore di pirolisi vengono successivamente fatti passare attraverso almeno un separatore per condensazione, in modo da recuperare almeno idrocarburi liquidi a 25°C (così come definiti nella presente invenzione).

5 Per separatore per condensazione (*separator by condensation*) si intende qualsiasi apparecchiatura che riceve un fluido allo stato gassoso ed in grado di sottrarre sufficiente calore a detto fluido in modo da generare almeno una parte di fluido allo stato liquido.

Esempi di apparecchiature sono i condensatori comprendenti
10 serpentine all'interno delle quali scorre un fluido termovettore in grado di asportare il calore dal fluido allo stato gassoso processato.

Possono essere utilizzate anche altre modalità per sottrarre calore, ad esempio alternativamente o in combinazione il separatore
15 per condensazione può essere dotato di una camicia in cui scorre detto fluido termovettore in grado di sottrarre il calore.

Vantaggiosamente può essere impiegato anche il condensatore ad allagamento, in cui il condensatore è parzialmente allagato dalla fase liquida prodotta, e la cui potenza condensante è regolata
20 variando l'altezza di detta fase liquida, in quanto solo la serpentina che non si trova allagata è in grado di assorbire calorie dal vapore da condensare. Ciò permette quindi una efficace regolazione della potenza del condensatore.

Alternativamente, il separatore per condensazione può essere
25 costituito da una colonna di distillazione. In questo caso il fluido condensato si origina nel condensatore della colonna e il liquido condensato rifluisce per gravità o per pompaggio nella colonna, condensando i vapori che si trovano all'interno della stessa. Impiegando un separatore per condensazione di tipo colonna di
30 distillazione si ottiene anche un migliore frazionamento dei vapori

in ingresso, ovvero la separazione tra componenti più altobollenti che vengono condensati e componenti più bassobollenti che rimangono in fase vapore, in quanto ogni stadio di equilibrio permette un arricchimento della fase liquida di componenti pesanti ed un arricchimento della fase gassosa di componenti leggeri. Inoltre il liquido condensato che ricade all'interno della colonna effettua un lavaggio dei vapori all'interno della colonna di distillazione. Ciò ha per risultato di trattenere l'eventuale particolato solido presente nei vapori in ingresso, che finisce raccolto nella fase liquida.

Possono essere impiegati più separatori per condensazione, preferibilmente in serie. Preferibilmente, il numero di separatori per condensazione in serie sono tre.

Detto almeno un separatore per condensazione può lavorare ad una pressione sostanzialmente corrispondente a quella del reattore di pirolisi o ad una pressione diversa, ad esempio pressione sostanzialmente atmosferica se il reattore opera in pressione. Qualsiasi tecnica nota nell'arte può essere utilizzata per mantenere la pressione nel reattore di pirolisi ad un valore definito. Ad esempio, secondo una prima modalità, la pressione può essere mantenuta ad un valore definito regolando il calore estratto dal separatore per condensazione posto a valle del reattore ed in collegamento fluido con esso. Alternativamente, secondo una seconda modalità, la pressione può essere regolata con un dispositivo di perdita di carico controllabile posto a valle del reattore di pirolisi e/o a valle di detto almeno un separatore per condensazione, oppure, secondo una terza modalità, alimentando un gas ausiliario (quale ad esempio azoto). Dette modalità possono essere eventualmente combinate.

I gas non condensati, compreso il gas ausiliario eventualmente

utilizzato per la pressurizzazione, possono essere inviati ad un sistema di termo-ossidazione prima del rilascio in atmosfera.

La pressione nel reattore è preferibilmente mantenuta all'interno di un intervallo compreso tra pressione atmosferica e 13 bara. Più preferibilmente, detta pressione è mantenuta all'interno di un intervallo compreso tra 1.1 e 8 bara. Ancora più preferibilmente, detta pressione è mantenuta all'interno di un intervallo compreso tra 1.5 e 6 bara. In modo massimamente preferito, detta pressione è mantenuta all'interno di un intervallo compreso tra 2.5 e 4 bara.

La pressione nel reattore può essere misurata secondo una qualsiasi modalità nota nell'arte. Ad esempio, possono essere utilizzati trasduttori di pressione, collocati all'interno del reattore. Alternativamente, secondo una modalità preferita nel caso vengano utilizzati gas inerti quali l'azoto per la pressurizzazione iniziale del reattore, il sensore di pressione può essere vantaggiosamente collocato all'interno del condotto di iniezione di detti gas inerti, ancor più preferibilmente verso l'entrata nel reattore.

Vantaggiosamente, la valutazione della proprietà "Px" di detto liquido idrocarburico mediante detta almeno una misura dello spettro "Ax" è impiegata per regolare almeno un parametro "Ox" del processo di pirolisi.

Detto almeno un parametro "Ox" è preferibilmente almeno uno tra i seguenti parametri: la pressione di pirolisi, la temperatura di pirolisi, il tempo di residenza del materiale sostanzialmente plastico nel reattore di pirolisi, la portata del materiale sostanzialmente plastico nel reattore di pirolisi, e il rapporto tra le portate tra più di un materiale sostanzialmente plastico alimentato nel reattore di pirolisi. Quest'ultimo parametro è

particolarmente utile laddove vi siano materiali plastici di riciclo, di diversa origine o composizione. È quindi possibile ottenere un olio di pirolisi di qualità costante facendo in modo che il controllore regoli dinamicamente ed in automatico il rapporto
5 tra le varie alimentazioni in modo che la proprietà "Px" sull'olio di pirolisi prodotto rimanga comunque all'interno dell'obiettivo dato.

Detto almeno un parametro "Ox" è ancora più preferibilmente almeno uno tra i seguenti parametri: la pressione di pirolisi, la
10 temperatura di pirolisi e il tempo di residenza del materiale sostanzialmente plastico nel reattore di pirolisi. Ancora più preferibilmente, detto almeno un parametro "Ox" è la pressione di pirolisi.

Secondo una prima modalità, qui definita "regolazione in
15 feedforward", l'impostazione ("set point") di detto almeno un parametro "Ox" è calcolata in base alla valutazione di detta almeno una proprietà "Px" ed in particolare alla determinazione del valore di detta proprietà "Px".

Detto calcolo vantaggiosamente può essere una semplice
20 espressione. Nel caso in cui detta almeno una proprietà "Px" sia più di una, detta espressione per il calcolo di almeno un parametro "Ox" vantaggiosamente può comprendere più di una proprietà "Px".

La regolazione del parametro di processo "Ox" può essere effettuata con un qualsiasi mezzo noto nell'arte, ad esempio
25 mediante un controllore in grado di leggere detto valore "Ox", confrontarlo con il valore impostato ("set point"), ed agire su almeno un parametro di almeno un elemento di impianto (come ad esempio quelli già precedentemente descritti) al fine di portare la differenza tra detti due valori a zero. A tale scopo può essere
30 impiegato un qualsiasi controllore di processo, come ad esempio un

controllore PID, a logica fuzzy, a ottimizzazione di sciame di particelle (PSO, *particle swarm optimization*) o a reti neurali, o combinazioni di questi, come ad esempio un controllore PID integrato con controllore a logica fuzzy.

5 Preferibilmente detta regolazione è effettuata con un algoritmo PID (proporzionale, integrativo, derivativo), in forma posizionale (position PID) o di velocità (velocity PID).

 Secondo una seconda modalità, più preferita, qui definita "regolazione in feedback", detto parametro "Ox" è dinamicamente
10 regolato in modo che la proprietà "Px" raggiunga il valore o l'intervallo obiettivo. In questa modalità si ha quindi la regolazione della proprietà "Px" stessa, in retroazione sul parametro di processo "Ox". Tale retroazione può essere diretta o in cascata. Secondo la retroazione diretta, detto regolatore agisce
15 in retroazione direttamente sul dispositivo che ha per effetto il cambiamento del parametro di processo "Ox". Secondo la regolazione in cascata, la retroazione del regolatore della proprietà "Px" agisce variando il set point della proprietà "Px" di un secondo regolatore, che è il regolatore del parametro di processo "Ox", e
20 che agisce su detto dispositivo che ha per effetto il cambiamento del parametro di processo "Ox".

 A seconda del parametro di processo "Ox" e della proprietà "Px", l'azione può essere diretta (cioè concorde) od inversa (cioè discorde). Nel caso dell'azione diretta, ad un aumento di "Ox"
25 corrisponde un aumento di "Px", mentre nel caso inverso ad un aumento di "Ox" corrisponde una diminuzione di "Px", e viceversa. Se non è noto a priori se l'azione è diretta o inversa, è sufficiente effettuare una prova preliminare: se l'azione impostata sul controllore è impostata nella direzione sbagliata, il regolatore
30 velocemente divergerà in quanto l'azione correttiva andrà ad

aumentare l'errore anziché diminuirlo. In questo caso sarà quindi sufficiente invertire l'azione.

Nel caso "Ox" sia la pressione del reattore, detto dispositivo che ha per effetto il cambiamento del parametro di processo "Ox" può essere uno o più dei dispositivi divulgati che servono a controllare la pressione nel reattore. Tra questi, ad esempio, vi sono detto dispositivo di perdita di carico controllabile posto a valle del reattore di pirolisi e/o a valle di detto almeno un separatore per condensazione, oppure la valvola che regola la portata del gas ausiliario o del fluido nella camicia del separatore per condensazione.

Nel caso in cui invece "Ox" sia la temperatura nel reattore di pirolisi, detto dispositivo che ha per effetto il cambiamento del parametro di processo "Ox" può essere un dispositivo che regola la portata del fluido termovettore in detta camicia del reattore, oppure il dispositivo che regola la temperatura di detto fluido termovettore, oppure, nel caso del riscaldamento elettrico o a microonde, il dispositivo che ne regola la potenza.

Preferibilmente, detta proprietà "Px" è l'indice di rifrazione "RI" e/o la viscosità "VI" dell'olio di pirolisi prodotto dal processo della presente invenzione.

Nel caso in cui detta proprietà "Px" sia l'indice di rifrazione "RI" dell'olio di pirolisi, secondo la modalità di regolazione in "feedback" prima descritta, il valore obiettivo della proprietà "Px" (ovvero l'indice di rifrazione "RI") è impostato ad un valore compreso tra 1.415 e 1.465 nD, preferibilmente tra 1.42 e 1.455, ancora più preferibilmente tra 1.425 e 1.45.

Nel caso in cui detta proprietà "Px" sia la viscosità "VI" dell'olio di pirolisi, secondo la modalità di regolazione in "feedback" prima descritta, il valore obiettivo della proprietà "Px"

(ovvero la viscosità "VI") è impostato ad un valore tra 0.7 e 1.2 cP, preferibilmente tra 0.8 e 1.1 cP, ancora più preferibilmente tra 0.85 ed 1.05 cP.

5 Generalmente, la modalità che permette il raggiungimento dei migliori risultati è quella secondo cui detta proprietà "Px" è l'indice di rifrazione e detto parametro di processo "Ox" è la pressione del reattore.

10 Preferibilmente, l'olio di pirolisi ottenuto dal processo della presente invenzione è una miscela che comprende idrocarburi in quantità maggiore del 90% in peso rispetto al peso complessivo della miscela.

15 Preferibilmente, l'olio di pirolisi ottenuto dal processo della presente invenzione ha un contenuto in tetraidrofurano (THF) pari a non più dell'1% in peso, preferibilmente tra lo 0.01% e lo 0.25% in peso, ancora più preferibilmente tra lo 0.07 e 0.19% in peso, rispetto al peso complessivo della miscela.

20 Preferibilmente, il prodotto liquido a 25°C condensato da detti vapori di pirolisi (cioè l'olio di pirolisi) ottenuto dalla presente invenzione ha una frazione C5-C12 pari almeno al 35% e contemporaneamente una frazione C21 e superiori (in seguito denominati con: "C21+") pari al più al 3,5%.

Preferibilmente la resa in C5-C12 ottenuta dalla presente invenzione è almeno il 30% mentre la resa in C21 e superiori è al più il 3%.

25 La figura 5 illustra schematicamente un esempio di un apparato per il processo dell'invenzione, in cui sono visibili:

- un reattore (70) per la pirolisi di materiale sostanzialmente plastico (54) che produce vapori di pirolisi (52) ed un residuo solido (53), e che riceve opzionalmente un fluido gassoso ausiliario
30 (51) per favorire il mantenimento della pressione all'interno del

reattore;

- un secondo reattore (71) che trasforma i vapori di pirolisi (52) provenienti dal reattore di pirolisi (70);

- un primo dispositivo per il controllo della pressione (72),
5 ad esempio una valvola, che agisce in retroazione rispetto al valore di pressione (80) misurata nel reattore di pirolisi (70);

- un primo condensatore (73) i cui condensati (60) sono parzialmente riportati (55) al reattore di pirolisi (70);

- un secondo condensatore (74) che riceve i vapori (57)
10 provenienti dal primo condensatore (73) producendo un secondo condensato (61) ed i vapori (58);

- un terzo condensatore (75) che riceve i vapori (58) dal secondo condensatore (74) producendo un terzo condensato (62) e vapori non condensati ovvero il gas residuale (59);

- un secondo dispositivo per il controllo della pressione (76)
15 in retroazione rispetto al valore di pressione (80) misurata nel reattore di pirolisi (70), ad esempio una valvola che restringe la sezione di passaggio del gas residuale in uscita dal condensatore (59) prima dell'invio del gas residuale (56) all'unità atta a
20 riceverlo.

Un aspetto della presente invenzione è un apparato per la pirolisi di materiale sostanzialmente plastico per ottenere almeno idrocarburi liquidi a 25°C comprendente:

- almeno un reattore per la pirolisi di materiale sostanzialmente
25 plastico;

- almeno un separatore per condensazione che riceve i vapori da detto almeno un reattore per la pirolisi ed effettua una condensazione almeno parziale dei medesimi;

- almeno un dispositivo che effettua la misura "Ax" dello spettro in trasmissione, riflessione o transflessione del liquido condensato da detto effluente allo stato gassoso;
- almeno un sistema che effettua la valutazione di almeno una proprietà "Px" del liquido condensato da detto effluente allo stato gassoso mediante almeno detta misura "Ax";
- almeno un sistema di regolazione su un parametro di processo "Ox" in funzione di detta misura di almeno una proprietà "Px".

Secondo una forma di realizzazione del presente processo, l'effluente allo stato gassoso prodotto nel passaggio c) può essere ulteriormente trattato in un secondo reattore in un passaggio c2) dedicato prima di effettuare la condensazione parziale o totale di cui al passaggio d). Preferibilmente tale ulteriore trattamento del passaggio c2) consiste nel portare detto effluente ad una temperatura compresa tra 400 e 650°C, preferibilmente tra 440°C e 550°C, ancora più preferibilmente tra 460°C e 530°C e mantenere detto effluente in detto intervallo di temperatura per un tempo pari ad almeno 10 secondi, preferibilmente tra 30 secondi e 6 minuti, ancora più preferibilmente tra 1 e 4 minuti.

Preferibilmente, il passaggio c2) è realizzato in presenza di un catalizzatore solido a contatto con detto effluente allo stato gassoso. Ancora più preferibilmente, detto effluente allo stato gassoso è in movimento relativo rispetto a detto catalizzatore solido a contatto con detto effluente allo stato gassoso, e detto movimento relativo è ad una velocità pari ad almeno 10 m/s, più preferibilmente da 20 a 300 m/s.

ESEMPI DI REALIZZAZIONE DEL CONTROLLO DI PRESSIONE SECONDO L'INVENZIONE

La figura 6 illustra alcuni esempi di realizzazione del controllo di pressione secondo l'invenzione, dove è mostrato un

separatore per condensazione di tipo ad allagamento (75) dotato di sensore di livello (LT) e sistema di regolazione del livello mediante modulazione dell'apertura della valvola (78) sull'uscita dei condensati (62).

5 Facendo riferimento a detta figura, il reattore di pirolisi (70) riceve in ingresso il materiale sostanzialmente plastico (54) ed opzionalmente un fluido gassoso ausiliario (51), producendo un residuo solido (53) e vapori di pirolisi diretti verso l'almeno un separatore per condensazione (75). La valvola di regolazione (72),
10 opzionale, riceve i vapori di pirolisi da detto reattore di pirolisi (70) e li invia ad un separatore per condensazione (75). La regolazione dell'apertura è data dal segnale (85).

 Il separatore per condensazione (75), in Figura 6, è un condensatore ad allagamento: il fluido condensato allaga la parte
15 inferiore del condensatore e la condensazione è effettuata mediante il passaggio di un fluido termovettore, più freddo dei vapori di pirolisi, in una camicia o serpentina posizionata in modo che, a seconda del livello del liquido condensato, varia la parte della camicia a contatto con i vapori da condensare (ad esempio, applicando
20 la camicia sulla parete laterale di detto condensatore).

 La valvola di regolazione (76), opzionale, regola la pressione restringendo la sezione di passaggio del gas residuale (59) prima dell'invio del medesimo (56) all'unità ricevente.

 La valvola di regolazione (78), opzionale, regola il deflusso
25 del fluido condensato (62) e quindi il livello di allagamento del condensatore ad allagamento (75).

 La valvola di regolazione (77), opzionale, regola la portata del fluido gassoso ausiliario in ingresso al reattore di pirolisi (70).

30 Il controllore di livello (LIC) legge il segnale di livello

(83) del condensatore ad allagamento (75) misurato dal sensore di livello (LT), e regola in retroazione l'apertura della valvola (78) per assicurare che il livello (83) corrisponda all'indicazione di set point (86) ricevuta dal controllore PIC. Si precisa che detta
5 indicazione di set point (86) è pari a 0 per livello 100% (ovvero massimo allagamento = minima potenza condensante) e 100 per livello 0% (ovvero condensatore vuoto = massima potenza condensante).

L'indicazione di apertura (87) inviata alla valvola (76) è pari a 0 per valvola chiusa e 100 per valvola tutta aperta.

10 L'indicazione di apertura (84) inviata alla valvola (77) opera invece in modalità inversa, perché la valvola (77) deve aprire per aumentare la pressione del reattore (80) e chiudere per diminuirla.

Il segnale di pressione del reattore di pirolisi (80) può essere il risultato dell'elaborazione di più trasduttori di pressione;
15 inoltre, come rappresentato in figura, può essere rilevato su un fluido pulito inviato al reattore di pirolisi, in prossimità dello sbocco verso detto reattore, in modo che la membrana del trasduttore rimanga pulita. In figura è riportato il caso in cui detto segnale di pressione è preso sul condotto che porta il fluido gassoso
20 ausiliario (51) al reattore di pirolisi.

Il set point della pressione del reattore di pirolisi (PS) può essere in locale, ovvero fornito manualmente, ad esempio impostando il valore sul quadro di comando dell'impianto, oppure può essere in remoto, ovvero provenire da un segnale di impostazione esterno.

25 Detto segnale esterno è un set point (82) calcolato dal controllore in retroazione (AIC) che regola detto set point (82) in modo che un parametro rappresentativo della qualità del prodotto allo stato liquido ottenuto dopo condensazione (62), misurato dall'analizzatore in linea o fuori linea (AT OUTPUT), raggiunga il
30 valore obiettivo.

Il controllore di pressione (PIC) legge detto segnale di pressione (80) e lo confronta con il set point (PS), ed agisce singolarmente su uno dei dispositivi di regolazione (84, 85, 86, 87) oppure in combinazione, ad esempio utilizzando un algoritmo PID (proporzionale, integrativo, derivativo) in retroazione, in modo da minimizzare l'errore tra segnale letto (80) e set point (PS). Un esempio di realizzazione di detta combinazione è ottenuto utilizzando i dispositivi di regolazione (86) ed (87) in modalità split range.

10 MODALITA' DI ANALISI GAS-CROMATOGRAFICA SU CAMPIONI DI OLIO DI PIROLISI

I campioni di olio di pirolisi sono stati caratterizzati mediante analisi gas-cromatografica. L'identificazione qualitativa dei composti è stata preliminarmente effettuata mediante tecnica accoppiata gascromatografia - spettrometria di massa (GC-MS), mentre la quantificazione degli stessi è stata effettuata mediante cromatografia a gas con rivelatore a ionizzazione di fiamma (GC-FID).

Di seguito i parametri strumentali adottati per le analisi GC-FID:

- GC: Agilent HP 7890 B, equipaggiato con autocampionatore MPS Gerstel

- Colonna: HP-PONA Agilent Technologies J&W - 50 m - 0.2 mm - 0.5 µm,

25 - Carrier (H₂): 1.1 mL/min constant flow

- Iniettore: 320°C, split 255:1, liner (Ultra Inert) da 3 mm con lana di vetro

- Detector: 360°C

- Oven: Programma di temperatura della colonna: 20°C 5 min, in 30 2°C/min sino a 70°C per 5 min, in 2°C/min a 160°C per 5 min, in

2°C/min a 320°C per 30 min (Run time: 195 min).

I campioni vengono analizzati tal quale attribuendo fattore di risposta arbitrario pari ad uno per tutti i composti; le concentrazioni ottenute vengono poi normalizzate a 100%.

5 MODALITA' DI ANALISI GAS-CROMATOGRAFICA SU CAMPIONI DI CERA

Per cera si intende la frazione rimasta sul fondo dopo l'ultracentrifugazione dell'olio di pirolisi, come descritto in seguito.

10 Tale frazione viene analizzata in modalità differente per permettere di identificare anche composti ad alto peso molecolare.

Infatti plausibilmente tali composti potrebbero non essere eluiti ed analizzati durante le analisi gas cromatografiche.

15 Prima di effettuare il prelievo del campione per l'analisi GPC, gli olii di pirolisi contenuti in bottiglie Schott sono stati scaldati a 50°C per omogeneizzarne il contenuto (in alcuni casi caratterizzato da depositi e/o stratificazione di composti cerosi a temperatura ambiente o refrigerata). Sono stati sciolti a caldo (un'ora di dissoluzione a 150°C) pochi mg di campione in 1,2,4-triclorobenzene (Baker) additivato con 10 µL di n-eptano (marker
20 interno) in modo da ottenere una concentrazione di circa 1.8 mg/mL.

Le analisi sono state effettuate su un apparato cromatografico costituito da:

- GPC-IR Polymer Char ad alta temperatura
- banco di 3 colonne TSK gel HT2 con dimensionale 13 µm e
25 precolonna
- detector infrarosso IR5 ad alta temperatura che fornisce un segnale di assorbanza proporzionale alla quantità di gruppi metilici e metilenici.

Di seguito le condizioni sperimentali adottate:

- 30 - eluente: 1,2,4 TCB stabilizzato con BHT

- flusso: 1 mL/min
- temperatura: pompa a 25°C, iniettore a 150°C, colonne a 150°C,
detector a 150°C

- volume di iniezione: 200 microlitri

5 - standard interno: n-eptano.

MODALITA' DI ANALISI GAS-CROMATOGRAFICA SUL GAS DI PIROLISI

I campioni di effluente gassoso di pirolisi sono stati
campionati in cilindri Swagelok da 500 mL di tipo DOT (cioè normati
dall'U.S. Department of Transportation - DOT) in acciaio inox tipo
10 304L, rivestiti internamente in PTFE per rendere inerte la superficie
interna. La strumentazione usata è un µGC Agilent 490 equipaggiato
con 3 moduli in parallelo, ciascuno dei quali determina solo alcune
tipologie di composti. In particolare:

- Modulo 1: 10 m MS 5Å con iniettore riscaldato e backflush

15 - Modulo 2: 10 m PPQ con iniettore non riscaldato

- Modulo 3: 10 m CpSil-5CB con iniettore riscaldato

Di seguito i parametri strumentali adottati per i vari moduli:

- Modulo 1: T iniettore: 110°C, Backflush: 30 s, t iniezione:
100 ms, T colonna: 45°C, Pressione carrier gas: 80 kPa, Gas di
20 trasporto: Argon (essenziale per l'analisi dell'idrogeno).

- Modulo 2: t iniezione: 15 ms, T colonna: 70°C, Pressione
carrier gas: 180 kPa, Gas di trasporto: Elio.

- Modulo 3: T iniettore: 110°C, t iniezione: 20 ms, T colonna:
70°C, Pressione carrier gas: 230 kPa, Gas di trasporto: elio.

25 Ogni modulo analizza solo alcuni composti specifici:

- Modulo 1: Idrogeno, ossigeno, azoto, metano, CO.

- Modulo 2: CO₂, etilene, etano, propilene, propano, propadiene,
propino, i-butano, i-butene, 1-butene, 1,3-butadiene, n-butano,
trans-2-butene, cis-2-butene.

- Modulo 3: 1-buten-3-ino, 1,2-butadiene, i-pentano, 1,4-pentadiene, 1-pentene, n-pentano, 2-metil-2-butene, 1,3-pentadiene, ciclopentene, n-esano, metil-1,3-ciclopentadiene, benzene, 3-etilciclopentene, metilcicloesano, toluene, etilbenzene, xilolo.

5 La quantificazione viene effettuata tramite retta di taratura con standard esterno, costituito da due bombole di taratura con la seguente composizione:

- Bombola 1: PENTENE-2 (trans) = 0.1 %mol; PENTENE-2 (cis) = 0.1 %mol; PENTENE-1 = 0.1 %mol; PENTANO-n = 0.25 %mol; METIL-2
 10 BUTENE-2 = 0.2 %mol; ISOPENTANO = 0.5 %mol; ESANO-n = 0.1 %mol; PROPILENE = 20 %mol; PROPANO = 0.5 %mol; PROPADIENE = 0.5 %mol; METANO = 20 %mol; ISOBUTENE = 1 %mol; ISOBUTANO = 0.5 %mol; IDROGENO = 15 %mol; ETILENE = 30 %mol; ETANO = 3 %mol; OSSIDO DI CARBONIO = 1 %mol; ANIDRIDE CARBONICA = 0.5 %mol; BUTENE-1 = 1 %mol; BUTENE-2
 15 (trans) = 0.5 %mol; BUTENE-2 (cis) = 0.5 %mol; BUTANO-n = 0.5 %mol; BUTADIENE-1,3 = 1.5 %mol; ACETILENE = 0.5 %mol; Complemento a 100%: AZOTO. Volume della bombola [litri]: 40; Pressione di carica [bar]: 6.29; Tipo di Bombola: Alluminio.

- Bombola 2: BENZENE = 0.0302 %mol; TOLUENE = 0.0323 %mol;
 20 METILCICLOESANO = 0.0674 %mol; STIRENE = 0.0334 %mol; ETILBENZENE = 0.0339 %mol; Complemento a 100%: ELIO. Volume della bombola [litri]: 5; Pressione di carica [bar]: 13.9; Tipo di Bombola: Alluminio.

I seguenti composti non sono presenti nelle bombole di taratura. È stata quindi utilizzata la taratura di composti sufficientemente
 25 simili a loro, che hanno fattori di risposta molto simili (la differenza in questo caso è trascurabile):

Composto:	Tarato con:
propino	Propadiene

1-buten-3-ino	1,3-butadiene
1,2-butadiene	1,3-butadiene
1,3-pentadiene	1,3-butadiene
1,4-pentadiene	1,3-butadiene
Ciclopentene	1-pentene
Metil-1,3-ciclopentadiene	1-pentene
3-metilciclopentene	1-pentene

MODALITA' DI ANALISI TERMOGRAVIMETRICA (TGA) SU RESIDUO SOLIDO (CHAR)

L'analisi TGA è stata eseguita su uno strumento della TA Instrument modello Q 500. La taratura della temperatura è stata realizzata mediante il Punto di Curie di campioni di Alumel e di Nickel, mentre la taratura del peso è stata realizzata mediante pesetti certificati forniti dalla TA Instrument insieme all'analizzatore. Il campione tal quale, pesato per quantitativi compresi fra 20 - 30 mg in un portacampione in acciaio inossidabile, è stato posto insieme al portacampione sul crogiolino di platino dell'analizzatore TGA. L'utilizzo del portacampioni in acciaio inossidabile agevola l'isolamento ed il recupero del residuo finale (ceneri) preservando l'integrità del crogiolino di platino. Il campione viene sottoposto ad una procedura analitica in tre passaggi:

- 1° passaggio (pirolisi in atmosfera di azoto): a partire da una temperatura iniziale di 40°C, il campione viene sottoposto a riscaldamento a velocità controllata ($v = 10^\circ\text{C}/\text{min}$) fino a 800°C;

- 2° passaggio (raffreddamento in atmosfera di azoto): a partire da una temperatura iniziale di 800°C, il campione viene raffreddato a velocità controllata ($v = 20^\circ\text{C}/\text{min}$) fino a 400°C;

- 3° passaggio (thermo-ossidazione in atmosfera di aria): a partire da una temperatura di 400°C, il campione risultante dalla pirolisi (passaggio 1) viene sottoposto a riscaldamento a velocità controllata ($v = 20^\circ\text{C}/\text{min}$) fino a 850°C.

Le integrazioni sono state eseguite utilizzando il software Universal (TA Instruments), determinando:

10 - PASSAGGIO 1: la perdita in peso alle varie temperature previa determinazione della temperatura corrispondente al massimo del picco della derivata della perdita in peso rispetto alla temperatura e il residuo a 800°C.

15 - PASSAGGIO 3: la perdita in peso alle varie temperature previa determinazione della temperatura corrispondente al massimo del picco della derivata della perdita in peso rispetto alla temperatura e il residuo a 850°C. Per il PASSAGGIO 3 le perdite in peso corrispondono ad una o più specie carboniose differenti per stato allotropico o per granulometria.

20 MODALITA' DI DETERMINAZIONE DELLE CENERI (RESIDUO INORGANICO)
SUL MATERIALE SOSTANZIALMENTE PLASTICO

25 20 grammi di materiale sostanzialmente plastico sono pesate su un crogiolo ed inserite in un forno (Heraeus modello K1253, $T_{\text{max}} 1250^\circ\text{C}$) mantenuto in alimentazione di azoto. La temperatura è portata a 400°C in rampa $5^\circ\text{C}/\text{min}$ e mantenuta a 400°C per un'ora addizionale. Viene quindi alimentata aria anziché azoto e la temperatura viene gradualmente portata fino a 850°C sempre in rampa $5^\circ\text{C}/\text{min}$ e mantenuta a 850°C per un'altra ora, quindi il forno è spento e lasciato raffreddare per circa 12 ore.

Il materiale rimasto è definito cenere ed è pesato. La percentuale di ceneri è stata calcolata come peso di detto residuo rispetto alla quantità di materiale del materiale sostanzialmente plastico inizialmente pesato (20 grammi).

5 Seguono alcuni esempi illustrati ma non limitativi della presente invenzione.

ESEMPI

Materia prima

10 Si è ritenuto opportuno utilizzare materia prima vergine, di cui la composizione è quindi nota e costante, facilitando inoltre in tal modo la ripetibilità dell'invenzione. Preparando opportune mescole della materia prima è quindi stato possibile valutare l'effetto sulla pirolisi dovuto alla sola variazione della medesima.

I materiali vergini utilizzati sono stati i seguenti:

15

Polimero	Sigla	Grado	Produttore
Polietilene a bassa densità	LDPE	Riblene® FC20	Versalis
Polietilene lineare a bassa densità	LLDPE	Flexirene® CL10	Versalis
Polietilene a alta densità	HDPE	Eraclene® BC82	Versalis
Polipropilene	PP	Isplen® PP040	Repsol
Polistirene	PS	Edistir® N3782	Versalis
Polietilen tereftalato	PET	Monflakes® R-PET	Montello

Cellulosa	CELL	C6288	Sigma- Aldrich
Polivinilcloruro	PVC	S3160	Vinnolit

I granuli di polietilene sono stati miscelati nel seguente rapporto: 5.7% di HDPE Eraclene BC82, 34.3% di LLDPE Flexirene CL10 e 60% di Riblene FC20. Tale miscela è quindi il materiale "PE" usato successivamente.

La seguente tabella mostra la composizione atomica (percentuali in peso) dei materiali utilizzati.

		MATERIALI (in sigla)					
		PE	PP	PS	PET	CELL	PVC
Atomo	H	14.3%	14.3%	7.7%	4.2%	6.2%	4.8%
	C	85.7%	85.7%	92.3%	62.5%	44.4%	38.7%
	N	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%
	O	0.0%	0.0%	0.0%	33.3%	49.4%	0.0%
	Cl	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	56.5%

10 Sono state preparate le seguenti mescole impiegando le materie prima elencate (parti in peso):

	MESCOLA	
	PATA	PATB
PE	70.00	45.60
PP	29.00	20.00
PS	1.00	27.00
PET	0.00	5.40
CELL	0.00	1.00
PVC	0.00	1.00

Inoltre sono stati impiegati 4 lotti di materiali di riciclo, che insieme a dette mescole PATA e PATB sono stati analizzati per determinare l'indice del rapporto idrogeno su carbonio (H/C index) e l'indice del carbonio (C.I., Carbon Index). Questi due indici sono calcolati effettuando l'analisi elementare, e calcolando detti indici sulla base delle formule precedentemente divulgate. I materiali di riciclo sono inoltre stati analizzati con analisi termogravimetrica al fine di determinare il residuo finale inorganico (ceneri).

I risultati sono stati i seguenti:

	MATERIALI					
	B01	B02	B03	B04	PATA	PATB
H/C index	95.1	90.6	87.7	70.3	99.5	74.5
C.I. Carbon Index	82.9	79.6	82.5	78.8	85.8	78.0
Residuo [%]	2.9	4.4	4.8	7.0	-	-

15 Esempi di preparazione della miscela di polimeri granulata

Sono state preparate le mescole come da tabella delle composizioni descritta in precedenza (PATA, PATB).

In un estrusore bivate Coperion ZSK 26, le mescole così preparate sono state fuse a 250°C, miscelate mediante elementi di miscelazione presenti nelle viti dell'estrusore, e passate in una filiera. Il tempo di residenza complessivo nell'estrusione è stato inferiore ad un minuto. La miscela di polimeri così ottenuta è stata quindi raffreddata in un bagno liquido e granulata in granuli di diametro e lunghezza pari a circa 3 mm. Sono state in tal modo prodotte le miscele dei polimeri granulati PATA e PATB.

Apparato per l'alimentazione del materiale sostanzialmente plastico almeno parzialmente allo stato fuso

L'apparato in oggetto è costituito da un estrusore bivate co-rotante ZSK 26 avente rapporto lunghezza vite su diametro pari a $L/D=32$. L'estrusore è dotato di:

- 5 - Sezione di alimentazione, dotata di una tramoggia ed un profilo della vite con elementi di trasporto;
- Sezione di fusione e miscelazione, in cui vengono utilizzati elementi di impastamento (kneading) e miscelazione (mixing);
- 10 - Sezione di degasaggio, dove è ridotta la pressione del fuso polimerico riducendo il diametro del nocciolo della vite ed è praticata un'apertura nel cilindro, collegata ad una pompa a vuoto, per l'aspirazione dei gas eventualmente prodotti;
- Sezione di pressurizzazione, dove il diametro del nocciolo della vite è aumentato;
- 15 - L'estrusore è dotato di un sistema di controllo del riscaldamento e raffreddamento per regolare la temperatura del cilindro ("barrel") nelle sezioni dell'estrusore prima indicate;
- 20 - La velocità della vite dell'estrusore è stata mantenuta sufficientemente elevata per assicurare che la tramoggia dell'estrusore si mantenesse vuota.

Due dosatori gravimetrici permettono il dosaggio di una data portata. Nel primo dosatore è stata alimentata la miscela PATA mentre
25 nel secondo dosatore è stata alimentata la miscela PATB.

Nel sistema di controllo per il riscaldamento e raffreddamento dell'estrusore tutti i set point della temperatura del cilindro (barrel) dell'estrusore sono stati impostati a 200°C.

Apparato di pirolisi utilizzato per gli Esempi di pirolisi

30 **("Apparato 1")**

L'apparato di pirolisi utilizzato per gli Esempi di pirolisi della presente invenzione è costituito da:

- un reattore termostato, dotato di una flangia per il caricamento dei materiali, un tubo pescante (dip tube) per l'ingresso di gas inertizzante (azoto), un bocchello per il collegamento ad un eventuale estrusore per l'ingresso del materiale sostanzialmente plastico, un bocchello per l'uscita dei vapori, ed un bocchello per ciascuna delle termocoppie per la misura della temperatura e misura della pressione, più due bocchelli per la misura del livello mediante misura della pressione differenziale tra i due bocchelli ("DP-cell");
- un sistema di agitazione di detto reattore, dotato di agitatore ad ancora, bassa velocità di rotazione (tip velocity ca. 0.1 m/s) e frangiflutti;
- un flussimetro dotato di valvola di regolazione fine per la regolazione della portata di ingresso del gas inertizzante nel reattore;
- un trasduttore di pressione ubicato sulla testa del reattore, più un manometro locale, che leggono la pressione dei gas all'interno del reattore;
- tre termocoppie per la misura della temperatura effettiva ubicata nella parte inferiore del reattore (una per controllo e le altre per lettura e verifica);
- un misuratore di livello mediante "DP-cell";
- un sistema di regolazione della temperatura del reattore che legge il valore di temperatura di una delle tre termocoppie ed agisce in retroazione sul sistema di termostatazione, i cui parametri di controllo sono stati opportunamente tarati in modo da garantire elevata stabilità termica (oscillazioni temperatura inferiori a 5°C);

- un condensatore per la condensazione dei vapori in uscita dal reattore, mantenuto a -10°C per mezzo di un fluido refrigerante fatto fluire da una unità di refrigerazione a temperatura controllata;

5 - una valvola di regolazione interposta tra detto reattore e detto condensatore, riferita in seguito come valvola di regolazione della pressione. Infatti, a seconda della corsa della valvola a parità di portata dei vapori di pirolisi prodotti variano le perdite di carico e quindi, essendo i
10 dispositivi a valle sostanzialmente a pressione ambiente, varia la pressione del reattore di pirolisi;

- un pallone espandibile collegato ermeticamente all'uscita superiore di detto condensatore atto a raccogliere la frazione gassosa che non viene condensata;

15 - un contenitore di ricezione collegato ermeticamente all'uscita inferiore di detto condensatore atto a raccogliere la frazione condensata e per ciò allo stato liquido, con gli sfiati collegati a detta uscita superiore del condensatore;

20 - una valvola per l'intercettazione dell'azoto in ingresso;

- una valvola per l'intercettazione del prodotto liquido in uscita dal condensatore, prima del collegamento ermetico con il contenitore di ricezione;

25 - una valvola per l'intercettazione del prodotto gassoso in uscita dal condensatore, prima del collegamento ermetico con il pallone espandibile;

- un apparato per l'alimentazione del materiale sostanzialmente plastico almeno parzialmente allo stato fuso al reattore di pirolisi come descritto in precedenza;

30 - N. 2 dosatori gravimetrici per il dosaggio della

miscela polimerica granulata nella tramoggia di detto estrusore bivate per il dosaggio della miscela polimerica granulata nel reattore.

La sonda per il rilevamento dello spettro in trasmissione
5 impiegata nei presenti esempi è la sonda in immersione Hellma Excalibur HD FPT25 in Hastelloy C-22 e con finestra in zaffiro.

La sonda ha un diametro di 25 mm, cammino ottico di 5 mm e con condizioni di esercizio massime di 27 bar a 290°C.

La sonda è inserita in un pozzetto ubicato nella tubazione di
10 uscita dei vapori dal reattore, subito a valle di detta valvola di regolazione della pressione. La posizione della sonda nel pozzetto ha un avvallamento tale per cui la finestra rimane sempre allagata di liquido idrocarburico condensato. La condensazione è ottenuta rimuovendo la coibentazione nel tratto di tubo precedente la sonda.

Una tubazione di diametro ridotto collegata al medesimo
15 pozzetto, in corrispondenza della sonda, permette il prelievo del liquido idrocarburico appena letto dalla sonda e lo svuotamento del pozzetto a fine sperimentazione e tra una prova e la successiva, in modo da assicurare il ricambio completo del condensato. Detto
20 prelievo serve per raccogliere i materiali campione durante la fase di calibrazione della sonda, ma non è invece utilizzato in fase di produzione.

Detta sonda è collegata con fibre ottiche da 600 µm di diametro ad uno spettrometro a trasformata di Fourier (FT-NIR) Bruker modello
25 Matrix-F, sia per l'emissione della luce che per il rilevamento. Detto spettrometro è dotato di detector InGaAs, intervallo spettrale 12800-4000 cm⁻¹ e risoluzione spettrale 2 cm⁻¹. Inoltre è dotato di PC industriale collegato via Ethernet, più interfaccia Modbus per comunicazione con il sistema di controllo (DCS, PLC) dell'impianto
30 di pirolisi. In modalità produzione, lo spettrometro effettua in

continuo le misurazioni dello spettro "Ax", da cui, attraverso la curva di calibrazione "Cx" precedentemente calcolata, viene determinato il valore di "Px".

È impostato un controllo in retroazione di tipo diretto, 5 mediante due controllori con algoritmo PID (proporzionale, integrativo, derivativo), ovvero uno per ognuna delle variabili "Px", indice di rifrazione "RI" e viscosità "VI". Il parametro di processo "Ox" scelto per la retroazione è la pressione. Il dispositivo su cui agisce il controllore è la valvola di regolazione 10 della pressione. In modalità "man" il controllore va ad agire direttamente sulla posizione dell'attuatore della valvola (il punto operativo "OP"=0 valvola chiusa, "OP"=100 valvola 100% aperta) mentre in "auto" si deve impostare il valore del parametro "Px" desiderato ed il regolatore agisce sulla posizione dell'attuatore 15 (cambiando il punto operativo "OP") in modo che il valore misurato di "Px" raggiunga il valore impostato.

Un selettore permette di inviare in output a detta valvola di regolazione della pressione l'uscita ("output") del controllore PID relativo all'indice di rifrazione "RI", oppure quello relativo alla 20 viscosità "VI", in modo da selezionare rispetto a quale variabile effettuare la retroazione.

Il tempo di latenza tra detta acquisizione dello spettro "Ax" e l'azione sullo stelo (ovvero l'azione verso il parametro di processo "Ox" pressione), che comprende pertanto: il tempo di 25 acquisizione dello spettro, la valutazione di "Px" e l'utilizzo di questo valore per il calcolo della posizione successiva dell'attuatore, è inferiore ad un minuto. Si noti in proposito che il tempo di latenza è indipendente dal tempo integrale e derivativo del controllore PID: essi infatti agiscono sulla velocità di 30 regolazione, mentre il tempo di latenza è una misura del ritardo

dell'azione, che non agisce mai sul valore istantaneo della proprietà "Px", ma sempre su un valore ritardato.

Esempi di calibrazione

Determinazione delle curve di calibrazione "Cx"

5 L'"apparato 1" è stato impiegato per produrre i campioni di olio di pirolisi impiegati come materiali campione. A tale scopo si è cercato di realizzare materiali campione il più possibile variegati in modo da ottenere una curva di calibrazione "Cx" robusta (e quindi in grado di funzionare anche per materiali dissimili). Sono state
10 selezionate come mescole i 4 materiali di riciclo B01, B02, B03 e B04 ed i due materiali ottenuti da miscele di materiali vergini PATA e PATB. La pirolisi è stata effettuata a 430°C, variando la pressione ed il tempo di residenza, e prelevando il materiale campione per effettuare l'analisi primaria immediatamente dopo che lo spettro del
15 medesimo è stato misurato con la sonda.

Le curve di calibrazione sono state determinate secondo la modalità "a rotazione" descritta in precedenza, e selezionando 5 materiali campione per la verifica ed i rimanenti materiali campione come campioni di calibrazione per la regressione multivariata. Si è
20 effettuato il secondo giro selezionando altri 5 materiali campione (diversi dai primi) per la verifica ed i rimanenti come campioni di calibrazione per la regressione multivariata. Si è proceduto allo stesso modo fino a che tutti i materiali campione sono stati utilizzati almeno una volta come campioni di verifica. Questa
25 procedura è stata eseguita sia per la determinazione della curva di calibrazione "Cx" della viscosità "VI", sia per quella dell'indice di rifrazione "RI".

Per la determinazione del "Cx" su indice di rifrazione ("RI") sono stati impiegati 27 materiali campione, in 6 giri, dove
30 nell'ultimo giro sono stati impiegati due soli materiali campione

(totale campioni per verifica: $5+5+5+5+5+2=27$). Per la determinazione del "Cx" su viscosità ("VI") sono stati impiegati 23 materiali campione in 5 giri, dove nell'ultimo giro sono stati utilizzati solo 3 materiali campione (totale campioni per verifica: 5 $5+5+5+5+3=23$).

È stata applicata una regressione multivariata del tipo PLS (*partial least squares*).

La curva di calibrazione finale impiega i valori dei carichi ("loadings") che è data dalla media dei carichi individuati secondo la modalità a rotazione divulgata in precedenza.

Scelta del numero di componenti

È stata effettuata la valutazione del numero di componenti della PLS da utilizzare nel modello.

Un ridotto numero di componenti riduce l'accuratezza del modello, mentre un numero eccessivo di componenti pone il rischio di *overfitting*, riducendo la capacità estrapolativa ed interpolativa del modello. Pertanto in genere è ottimale scegliere il numero di componenti che minimizza l'errore, e laddove vi sono più valori dell'ascissa che mantengono l'errore minimo, è vantaggioso selezionare il valore dell'ascissa più piccolo.

La figura 3 riporta il risultato, da cui si evince che l'errore quadratico medio in predizione scende a valori bassi già utilizzando le prime 5 componenti (NC=5) per la curva di calibrazione "Cx" della viscosità. Per l'indice di rifrazione, il valore ottimale è risultato invece pari a 8 componenti. Come si evince dalla figura 3, entrambe le scelte corrispondono al valore di numero di componenti che minimizza l'errore medio quadratico. In questo caso, per numero di componenti superiore al valore selezionato, l'errore quadratico aumenta; tuttavia se l'andamento fosse rimasto piatto (cioè, valore minimo raggiunto e poi mantenuto tale per valori di ascissa più

grandi), comunque sarebbe stato preferibile selezionare il numero di componenti più piccolo che assicura detto errore medio quadratico minimo.

Accuratezza della predizione delle curve di calibrazione "Cx"

5 Le figure 1 e 2 mostrano rispettivamente l'indice di rifrazione "RI" e la viscosità "VI" calcolati con detta curva di calibrazione, a confronto con i corrispondenti valori "true" (ovvero determinati in base all'analisi primaria, con le metodologie ed apparecchiature descritte in precedenza). Da queste figure si evince chiaramente la
10 capacità predittiva e la buona accuratezza del metodo divulgato nella presente invenzione.

Esempi di produzione (comparativi e secondo l'invenzione)

ESEMPIO 1

Nel reattore dell'"Apparato 1" prima descritto, già
15 preriscaldato per 6 ore a 430°C ed inertizzato con un flusso di azoto, è stata alimentata in continuo la miscela "PATA" mediante detto dosatore gravimetrico e detto estrusore. Inizialmente il selettore della valvola di regolazione della pressione è stato impostato rispetto all'uscita del regolatore dell'indice di
20 rifrazione, ma quest'ultimo regolatore è stato impostato in "Man" e con il punto operativo "OP" a 100, in modo da mantenere la valvola aperta al 100%; pertanto la pressione del reattore è stata mantenuta sostanzialmente al livello di pressione atmosferica (circa 1.1 bara).

25 La portata del dosatore gravimetrico è stata regolata in modo che vi fosse un iniziale riempimento di circa 1/3 dell'altezza del reattore (determinata dal livello della "DP-cell"), per poi ridurla per mantenere sostanzialmente costante detto livello. In questo modo il tempo di residenza, calcolato come rapporto tra il volume riempito
30 del reattore e la portata volumetrica del polimero sostanzialmente

allo stato fuso (calcolata come rapporto tra la portata in massa del dosatore gravimetrico e la densità del materiale sostanzialmente plastico allo stato fuso), è risultato pari a circa 6 ore.

I vapori di pirolisi che sono stati prodotti nel reattore sono stati quindi condensati da detto sistema di condensazione, mentre i vapori non condensati sono stati recuperati dal pallone espandibile. Durante la prova mediante dette valvole di intercetto era possibile cambiare il pallone espandibile e la capacità di raccolta del condensato. Sono stati monitorati in continuo la viscosità "VI" e l'indice di rifrazione "RI" mediante la misura "Ax" dello spettro dell'olio di pirolisi, cioè il liquido idrocarburico che passava davanti al misuratore di spettro.

Si è proceduto per 12 ore. Il valore della viscosità "VI" così ottenuta si è stabilizzato a circa 1.10 cP, mentre l'indice di rifrazione "RI" si è stabilizzato a circa 1.445 nD.

La reazione di pirolisi e tutti gli altri parametri di processo sono risultati stabili, ovvero senza oscillazioni e derive temporali. Il campione liquido e gassoso raccolto in queste condizioni è stato portato in analisi.

ESEMPIO 2

L'Esempio 1 non è stato ripetuto, ma poi è stato continuato come segue: il controllore di pressione è stato impostato in "AUTO" e pertanto si è attivata la retroazione rispetto all'indice di rifrazione "RI". L'indice di rifrazione obiettivo ("set point") è stato impostato a 1.44 per circa 2 ore, quindi a 1.435 per altre 2 ore, quindi a 1.43 per altre due ore, infine a 1.425 per ulteriori 2 ore. Il controllo è risultato stabile in tutte le condizioni, ed ha portato progressivamente a chiudere parzialmente la valvola di regolazione della pressione. Nell'ultima condizione (RI=1.425), la pressione all'interno del reattore si è stabilizzata a circa 5.5

bara. La viscosità VI, anch'essa valutata in continuo con la medesima metodica, si è assestata a circa 0.89 cP.

In tutte le condizioni il valore di indice di rifrazione ottenuto si è stabilizzato ed è andato a corrispondere al valore impostato nel controllore. Il campione raccolto in queste condizioni è stato portato in analisi.

ESEMPIO 3

L'Esempio 2 è stato ripetuto, ma poi è stato continuato verificando la stabilità del controllo in retroazione rispetto alla viscosità: a tal fine si è dapprima impostato in "man" il relativo regolatore, con l'OP al valore impostato dal regolatore PID dell'indice di rifrazione; quindi si è spostato il selettore del segnale alla valvola di regolazione di pressione sull'output del PID viscosità. Si è impostata la viscosità obiettivo ("set point") pari a 0.89 e quindi si è impostato il controllore in "auto". Il controllo è risultato stabile. La viscosità set point è stata quindi alzata a 0.95, mantenuta fissa per due ore, quindi portata a 1.04, tenuta fissa per altre due ore, ed infine portata a 1.1 cP e tenuta fissa per altre 2 ore. La valvola di regolazione della pressione si è progressivamente aperta.

In tutte le condizioni il valore di viscosità ottenuto si è stabilizzato ed è andato a corrispondere al valore impostato nel controllore. La pressione del reattore è progressivamente scesa e si è riportata sostanzialmente a pressione atmosferica.

Bonifica reattore:

L'alimentazione della miscela è stata quindi interrotta e si è proceduto con la pirolisi del materiale rimasto nel reattore, fino ad esaurimento, quindi si è tenuto sotto flusso di azoto per altre 6 ore mentre veniva raffreddato.

Il reattore è stato quindi aperto, ed è stato visto che non vi

erano tracce di sporcamenti.

ESEMPIO 4

L'Esempio 1 è stato ripetuto, ma alimentando in continuo la mescola "PATB" anziché la "PATA".

5 Il valore della viscosità "VI" è risultato circa 1.65 cP mentre l'indice di rifrazione "RI" era di circa 1.505 nD.

Il campione raccolto in queste condizioni è stato portato in analisi.

ESEMPIO 5

10 L'Esempio 4 è stato ripetuto, ma è poi continuato come segue: il controllore di pressione è stato impostato in "AUTO" ed in retroazione rispetto all'indice di rifrazione "RI". L'indice di rifrazione obiettivo ("set point") è stato impostato a 1.505 per circa 2 ore, quindi si è scesi a 1.49 per altre 2 ore, registrando
15 una viscosità pari a circa 1.58 cP, e quindi a 1.48 per altre due ore, registrando una viscosità pari a circa 1.52 cP. La regolazione è risultata abbastanza stabile ma meno precisa rispetto all'Esempio 2.

Si è deciso quindi di prelevare un campione per analisi ed
20 interrompere la prova, effettuando comunque la bonifica come descritto per l'Esempio 3. Dopo bonifica, si è verificato che l'interno del reattore presentava sporcamenti diffusi. Si è quindi proceduto ad una procedura di pulizia mediante spazzolatura ("brushing") e soffiaggio.

25 ESEMPIO 6

L'Esempio 4 è stato nuovamente ripetuto, sempre impiegando la mescola "PATB", ma questa volta, sempre con il selettore impostato sul controllore dell'indice di rifrazione, si è impostato subito quest'ultimo in modalità "AUTO", impostando al contempo l'indice di
30 rifrazione obiettivo ("set point") a 1.44.

La pressione si è portata progressivamente fino a circa 6.5 bara, stabilizzandosi intorno a questo valore. Si è mantenuto questo valore per circa 12 ore, verificando al contempo una buona stabilità di tutti i parametri. L'indice di rifrazione si è stabilizzato
5 intorno a 1.44 nD, mentre la viscosità è scesa progressivamente fino a circa 0.95 cP. Si è quindi nuovamente testata la regolazione in retroazione rispetto al regolatore di viscosità, impostando il set point a 0.95 cP. Il regolatore è risultato stabile. Il campione raccolto in queste condizioni è stato portato in analisi.

10 ESEMPIO 7

L'esempio 6 è stato continuato, impostando la retroazione rispetto alla viscosità a 0.88 cP. La pressione è salita per poi stabilizzarsi a circa 7.5 bara. L'indice di rifrazione, come sempre misurato mediante la correlazione "Cx", si è portato a circa 1.43
15 D. Il regolatore è risultato stabile. Il campione raccolto in queste condizioni è stato portato in analisi.

Si è quindi proceduto a bonificare il reattore come indicato nell'Esempio 3. Si è quindi aperto il reattore, non riscontrando alcuna presenza di sporcamenti.

20 ESEMPIO 8

L'Esempio 1 è stato ripetuto, ma alimentando in continuo la mescola "B02" di materiale di riciclo, anziché la "PATA".

Il selettore è stato impostato sul controllore dell'indice di rifrazione, e si è impostato subito quest'ultimo in modalità "AUTO",
25 impostando al contempo l'indice di rifrazione obiettivo ("set point") a 1.44. La pressione si è gradualmente portata a circa 5.5 bara, stabilizzandosi intorno a questo valore. Si è mantenuto il sistema in regolazione per circa 12 ore, senza evidenziare problemi.

Si è quindi proceduto a bonificare il reattore come indicato
30 nell'Esempio 3. Si è quindi aperto il reattore, non riscontrando

alcuna presenza di sporcamenti.

ANALISI

Laddove raccolti, i campioni sono stati trattati come segue:
l'olio di pirolisi ottenuto (i liquidi contenuti nel contenitore di
ricezione dei liquidi) è stato pesato e quindi sottoposto a
5 ultracentrifugazione (ultracentrifuga Thermo Scientific modello
Sorvall Evolution RC) a 25000 RPM per 45 minuti.

Si è quindi proceduto a separare e pesare la frazione rimasta
sul fondo dopo ultracentrifugazione (in seguito riferita come
10 frazione di cere) e il surnatante (in seguito riferita come frazione
di olio).

La percentuale di olio è stata calcolata dividendo il peso della
frazione di olio ottenuta per il peso del materiale inizialmente
alimentato nel reattore.

15 La percentuale di cera è stata calcolata dividendo il peso della
frazione cera ottenuta per il peso del materiale inizialmente
alimentato nel reattore.

La massa di gas prodotto è stata calcolata come differenza tra
il peso del materiale inizialmente alimentato nel reattore e la somma
20 dei pesi della frazione di cera e di olio. La frazione di gas prodotto
è stata calcolata dividendo la massa della frazione gassosa così
calcolata per il peso del materiale inizialmente alimentato nel
reattore.

Le frazioni ottenute sono state analizzate con le tecniche sopra
25 descritte. I composti chimici individuati sono stati circa 130.

Per ciascuno di questi composti chimici sono stati calcolati il
numero di atomi di ciascun elemento e, dalla massa atomica di ciascun
atomo, la frazione massica degli atomi.

Per "resa C5-C12" si intende la somma della massa dei composti
30 chimici aventi da 5 a 12 atomi di carbonio (estremi inclusi) nel

prodotto di pirolisi evaporato rispetto alla massa complessiva alimentata. Analogamente, per "resa C21+" si intende la somma della massa dei composti chimici aventi almeno 21 atomi di carbonio nel prodotto di pirolisi evaporato rispetto alla massa complessiva
5 alimentata.

Per "frazione C5-C12" si intende la somma della massa dei composti chimici aventi da 5 a 12 atomi di carbonio (estremi inclusi) in un prodotto rispetto alla massa complessiva del medesimo. Analogamente, per "frazione C21+" si intende la somma della massa
10 dei composti chimici aventi almeno 21 atomi di carbonio in un prodotto rispetto alla massa complessiva del medesimo.

Per prodotto di pirolisi evaporato si intende quindi la somma della frazione gas, frazione olio e frazione cera, ma non solido residuo (char).

15 A tale scopo, si è effettuata separatamente l'analisi gascromatografica su ciascuna delle frazioni gas, olio e cera, calcolando poi la resa di un determinato composto "C" come segue:

$$x_{C,VAP} = f_{GAS} \cdot x_{C,GAS} + f_{OIL} \cdot x_{C,OIL} + f_{WAX} \cdot x_{C,WAX}$$

20 dove:

- $x_{C,<FRAC>}$ è la frazione massica del composto C nella frazione di prodotto <FRAC> indicata (<FRAC> è GAS= frazione gassosa, OIL= frazione olio o WAX= frazione cera). Nel caso della frazione GAS, si è provveduto preventivamente ad eliminare dal computo la frazione
25 di azoto presente (essendo questa alimentata come gas inerte e non un prodotto di pirolisi). Il cromatogramma della frazione GAS fornisce le parti in volume che sono state convertite in parti in peso assumendo che le parti in volume corrispondono alle parti in mole e quindi calcolando le parti in peso conoscendo i pesi
30 molecolari dei composti.

- f_{OIL} e f_{WAX} sono le frazioni massiche rispettivamente della frazione olio e della frazione cera, ottenute dividendo il peso del materiale raccolto per il peso del materiale alimentato in pirolisi.

La massa dei vapori non condensati è stata valutata in base al volume del pallone espandibile ed alla densità del gas calcolata in base all'analisi compositiva dei gas in esso presenti. La massa del solido residuo nel reattore è stata quindi calcolata per differenza tra la massa di materiale sostanzialmente plastico alimentata e la somma della massa dell'olio di pirolisi raccolto (che comprende anche le cere) e della massa del gas così valutata:

$$M_{CHAR} = M_{FEED} - (M_{GAS} + M_{OIL} + M_{WAX})$$

Risultati

La seguente tabella mostra la resa C5-C12, la resa C21+ (da 21 atomi di carbonio in su), più il contenuto di alcuni composti e l'eventuale sporco nel reattore:

Esempio	UdM	1	2	4	5	6	7	8
Materiale	[-]	PATA	PATA	PATB	PATB	PATB	PATB	B02
Pressione	[bara]	1	5.5	1	N.D.	6.5	7.5	5.5
RI	[nD]	1.445	1.425	1.505	1.48	1.44	1.43	1.44
VI	[cP]	1.1	0.89	1.65	1.52	0.95	0.88	1.05
Resa C5-C12	[wt.%]	34%	63%	45%	48%	60%	62%	-
Resa C21+	[wt.%]	3.8%	0.19%	4.1%	3.5%	0.6%	0.4%	-
THF	[wt.%]	0.0252%	0.085%	0.02%	0.03%	0.08%	0.09%	-
acido benzoico	[wt.%]	0.07%	0.02%	1.33%	1.29%	0.95%	0.88%	-
Isobutene	[wt.%]	0.7%	0.3%	0.21%	0.2%	0.18%	0.17%	-
Sporco nel reattore	[-]	NO	NO	SI	SI	NO	NO	NO

La quantità di idrocarburi negli oli di pirolisi ottenuti è sempre risultata superiore al 90% in peso. Gli Esempi della presente invenzione 2, 6 e 7 hanno mostrato una resa in C5-C12 pari almeno al

30%, e contemporaneamente una resa in C21 e superiori (C21+) pari al più al 3%.

Discussione dei risultati

Uno degli obiettivi dell'invenzione consiste nel risolvere le
5 criticità legate alla pirolisi di materie sostanzialmente plastiche che variano molto in composizione, mantenendo una elevata qualità dei prodotti di pirolisi. Sono state perciò valutate sia mescole da materiali vergini di diversa composizione, sia materiali di riciclo.

La sperimentazione effettuata ha evidenziato che è possibile
10 realizzare un controllo in retroazione stabile rispetto a parametri valutati sull'olio di pirolisi ottenuto con basso tempo di latenza, in particolare valutando su questi lo spettro in trasmissione ed effettuando una valutazione di una sua proprietà "Px", quale l'indice di rifrazione "RI" e/o la viscosità "VI".

Inoltre, la presente invenzione mostra che impostando il set
15 point del controllo in retroazione entro gli intervalli indicati, il reattore si mantiene pulito. Infatti, gli Esempi 1, 2, 6, 7 ed 8 hanno sia la viscosità che l'indice di rifrazione rientranti in detti intervalli, ed il reattore di pirolisi anche dopo molte ore di
20 attività si è mostrato pulito. Invece, gli Esempi Comparativi 6 e 7 mostrano che quando ci si colloca al di fuori di detti intervalli, si possono avere problematiche di sporcamento. Gli sporcamenti sono indesiderati perché possono ostruire nel tempo gli organi di controllo, possono essere trascinati nell'olio di pirolisi prodotto
25 ed accumulandosi nel tempo possono obbligare ad una fermata di pulizia.

Infine, l'olio di pirolisi ottenuto nell'Esempio 2, 6 e 7
(avente ciascuno una frazione in C21+ inferiore al 3,5% e una frazione C5-C12 pari almeno al 35%) è stato alimentato ad un reattore
30 pilota di *steam cracking*, con buona resa in monomeri utili alla

formazione di nuovi polimeri e senza evidenziare problematiche di gestione né sporcamenti.

Sono state utilizzate mescole di polimeri vergini per poter trarre vantaggio dalla stabilità e conoscenza del materiale
5 sostanzialmente plastico alimentato al reattore, eliminando in questo modo dubbi legati alla disomogeneità del materiale sostanzialmente plastico. Tuttavia anche il test con il materiale di riciclo è stato soddisfacente.

RIVENDICAZIONI

1. Processo per la pirolisi di materiale sostanzialmente
plastico per ottenere almeno idrocarburi liquidi a 25°C,
5 comprendente i passaggi di:

a) alimentare ad un reattore di pirolisi un materiale
sostanzialmente plastico;

b) portare detto materiale in detto reattore di pirolisi ad
una temperatura compresa tra 330°C e 580°C in sostanziale
10 assenza di ossigeno e ad una pressione compresa tra pressione
atmosferica e 13 bara;

c) mantenere detto materiale in detto reattore di pirolisi
per un tempo sufficiente a produrre un effluente allo stato
gassoso;

d) condensare parzialmente o totalmente detto effluente allo
15 stato gassoso, in modo da formare almeno un fluido
comprendente idrocarburi liquidi a 25°C e che
quantitativamente è almeno il 10% in massa rispetto alla
massa di materiale sostanzialmente plastico alimentata;

e) effettuare una valutazione di almeno una proprietà "Px"
20 del liquido condensato da detto effluente allo stato gassoso
mediante almeno una misura "Ax" dello spettro in
trasmissione, riflessione o transflessione su detto liquido
condensato;

f) regolare almeno un parametro di processo "Ox" in funzione
25 di detta valutazione di almeno una proprietà "Px";

g) ripetere iterativamente i passaggi e) ed f) in modo da
mantenere sostanzialmente costante nel tempo detta almeno
una proprietà "Px".

2. Processo per la pirolisi di materiale sostanzialmente plastico secondo la rivendicazione 1, dove detta almeno una proprietà "Px" sul liquido condensato da detto effluente allo stato gassoso è l'indice di rifrazione e/o la viscosità.

5 3. Processo per la pirolisi di materiale sostanzialmente plastico secondo la rivendicazione 2, dove detta almeno una proprietà "Px" sul liquido condensato da detto effluente allo stato gassoso è l'indice di rifrazione.

10 4. Processo per la pirolisi di materiale sostanzialmente plastico secondo la rivendicazione 2, dove detta almeno una proprietà "Px" sul liquido condensato da detto effluente allo stato gassoso è la viscosità.

15 5. Processo per la pirolisi di materiale sostanzialmente plastico secondo la rivendicazione 3, dove detta regolazione di almeno un parametro di processo "Ox" è effettuata impostando un set point della proprietà "Px" indice di rifrazione ad un valore compreso tra 1.415 ed 1.465 nD, preferibilmente tra 1.42 e 1.455, più preferibilmente tra 1.425 e 1.45.

20 6. Processo per la pirolisi di materiale sostanzialmente plastico secondo la rivendicazione 4, dove detta regolazione di almeno un parametro di processo "Ox" è effettuata impostando un set point della proprietà "Px" viscosità ad un valore compreso tra 0.7 e 1.2 cP, preferibilmente tra 0.8 e 1.1 cP, più preferibilmente tra 0.85 ed 1.05 cP.

25 7. Processo per la pirolisi di materiale sostanzialmente plastico secondo una qualsiasi delle rivendicazione da 1 a 6, dove detto parametro "Ox" è almeno uno tra i seguenti parametri: la pressione di pirolisi, la temperatura di pirolisi, il tempo di residenza del materiale sostanzialmente plastico nel
30 reattore di pirolisi, la portata del materiale sostanzialmente

plastico nel reattore di pirolisi, e il rapporto tra le portate tra più di un materiale sostanzialmente plastico alimentato nel reattore di pirolisi.

5 8. Processo per la pirolisi di materiale sostanzialmente plastico secondo una qualsiasi delle rivendicazione da 1 a 7, dove il tempo di latenza tra la misura dello spettro "Ax" e l'uso del medesimo nella regolazione del parametro di processo "Ox" è impostabile ad un valore non superiore a un'ora, preferibilmente non superiore a 10 minuti, più preferibilmente
10 compreso tra 1 e 60 secondi.

9. Processo per la pirolisi di materiale sostanzialmente plastico secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 8, in cui detto passaggio d) di condensare parzialmente o
15 totalmente detto effluente allo stato gassoso è ottenuto per parziale condensazione dell'effluente allo stato gassoso di detto reattore di pirolisi applicando un raffreddamento su
almeno una parte di detto effluente allo stato gassoso.

10. Processo per la pirolisi di materiale sostanzialmente plastico secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 9,
20 in cui detto effluente allo stato gassoso nel passaggio d) sono direttamente i vapori di pirolisi compresi all'interno di detto reattore di pirolisi oppure sono i vapori di pirolisi compresi nel condotto di uscita dei vapori di pirolisi da detto reattore di pirolisi.

25 11. Processo per la pirolisi di materiale sostanzialmente plastico secondo la rivendicazione 10, in cui, quando detto effluente allo stato gassoso nel passaggio d) sono i vapori di pirolisi compresi nel condotto di uscita dei vapori di pirolisi da detto reattore di pirolisi, detti vapori sono portati nella
30 zona dove avviene la condensazione almeno parziale e detta

misura "Ax" è eseguita entro 2 minuti dall'entrata di detti vapori in detto condotto di uscita dal reattore, preferibilmente tra 1 e 60 secondi.

12. Processo per la pirolisi di materiale sostanzialmente plastico secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 9, in cui il passaggio d) comprende:

- il prelievo di un flusso di vapori di pirolisi dal condotto di uscita dei vapori di pirolisi del reattore di pirolisi;

- l'invio di detto flusso di vapori prelevato ad un condensatore in modo da condensare almeno il 50% dei vapori;

- l'effettuazione della misura "Ax" sul fluido così condensato, preferibilmente nella parte inferiore del condensatore, che funge da capacità di accumulo di liquido;

- l'invio del vapore nel reattore di pirolisi, l'invio in un condotto di uscita dei vapori di pirolisi oppure l'invio ad i restanti vapori di pirolisi prima della condensazione dei medesimi, effettuando in tal modo la riunificazione dei vapori di pirolisi;

- l'invio del liquido nel reattore di pirolisi oppure in detto condotto di uscita dei vapori di pirolisi, preferibilmente per gravità, realizzando in tal modo il ritorno del liquido nel flusso principale.

13. Processo per la pirolisi di materiale sostanzialmente plastico secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 12,

comprendendo l'ottenimento di almeno una curva di calibrazione "Cx" in grado di correlare lo spettro in trasmittanza, transflettanza o riflettanza del liquido idrocarburico ottenuto dalla pirolisi con i valori di almeno una proprietà "Px" di detto liquido idrocarburico, in cui la curva di calibrazione

"Cx" è ottenuta applicando un metodo di regressione

multivariata, preferibilmente una regressione lineare multipla (MLR), una regressione mediante analisi ai componenti principali (PCR) o una regressione mediante minimi quadrati parziali (PLS).

5 14. Processo per la pirolisi di materiale sostanzialmente plastico secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 13, in cui, quando la misura "Ax" è effettuata in modalità in trasmissione o transflessione, il cammino ottico della luce è inferiore a 25 mm, oppure tra 3 e 18 mm, oppure tra 5 e 15 mm,
10 oppure tra 7 e 11 mm.

 15. Processo per la pirolisi di materiale sostanzialmente plastico secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 14, in cui la misura "Ax" è effettuata tramite una sonda in grado di emettere luce avente numero d'onda compreso almeno
15 nell'intervallo tra 4000 e 12000 cm^{-1} , oppure nell'intervallo tra 4500 e 10000 cm^{-1} , oppure nell'intervallo tra 5000 e 9000 cm^{-1} .

 16. Miscela comprendente idrocarburi per almeno il 90% in peso, un indice di rifrazione, misurato secondo la modalità in
20 seguito definita, compreso tra 1.415 ed 1.465 nD, preferibilmente tra 1.42 e 1.455, ancora più preferibilmente tra 1.425 e 1.45 ed una viscosità, misurata secondo la modalità in seguito definita, tra 0.7 e 1.2 cP, preferibilmente tra 0.8 e 1.1 cP, ancora più preferibilmente tra 0.85 ed 1.05 cP, e un
25 contenuto in tetraidrofurano (THF) pari a non più dell'1% in peso, preferibilmente tra lo 0.01% e lo 0.25% in peso, ancora più preferibilmente tra lo 0.07 e 0.19% in peso, rispetto al peso complessivo della miscela.

 17. Miscela comprendente idrocarburi per almeno il 90% in
30 peso come da rivendicazione 16, caratterizzata inoltre da un

contenuto in C5-C12 pari almeno al 35% in peso, un contenuto in C21 e superiori pari al più al 3,5% in peso, isobutene non superiore allo 0,55%, preferibilmente tra lo 0,15% e lo 0,3% in peso e/oppure acido benzoico non superiore al 2% in peso, preferibilmente tra lo 0,01 e l'1% in peso, dove tutte le percentuali sono rispetto al peso complessivo della miscela.

18. Uso della miscela di cui alla rivendicazione 16 o 17 in alimentazione ad un impianto di steam cracking per ottenere monomeri utili a produrre polimeri.

19. Apparato per la pirolisi di materiale sostanzialmente plastico per ottenere almeno idrocarburi liquidi a 25°C comprendente:

- almeno un reattore per la pirolisi di materiale sostanzialmente plastico;

- almeno un separatore per condensazione che riceve i vapori da detto almeno un reattore per la pirolisi ed effettua una condensazione almeno parziale dei medesimi;

- almeno un dispositivo che effettua la misura "Ax" dello spettro in trasmissione, riflessione o transflessione del liquido condensato da detto effluente allo stato gassoso;

- almeno un sistema che effettua la valutazione di almeno una proprietà "Px" del liquido condensato da detto effluente allo stato gassoso mediante almeno detta misura "Ax";

- almeno un sistema di regolazione su un parametro di processo "Ox" in funzione di detta misura "Ax" di detta almeno una proprietà "Px".

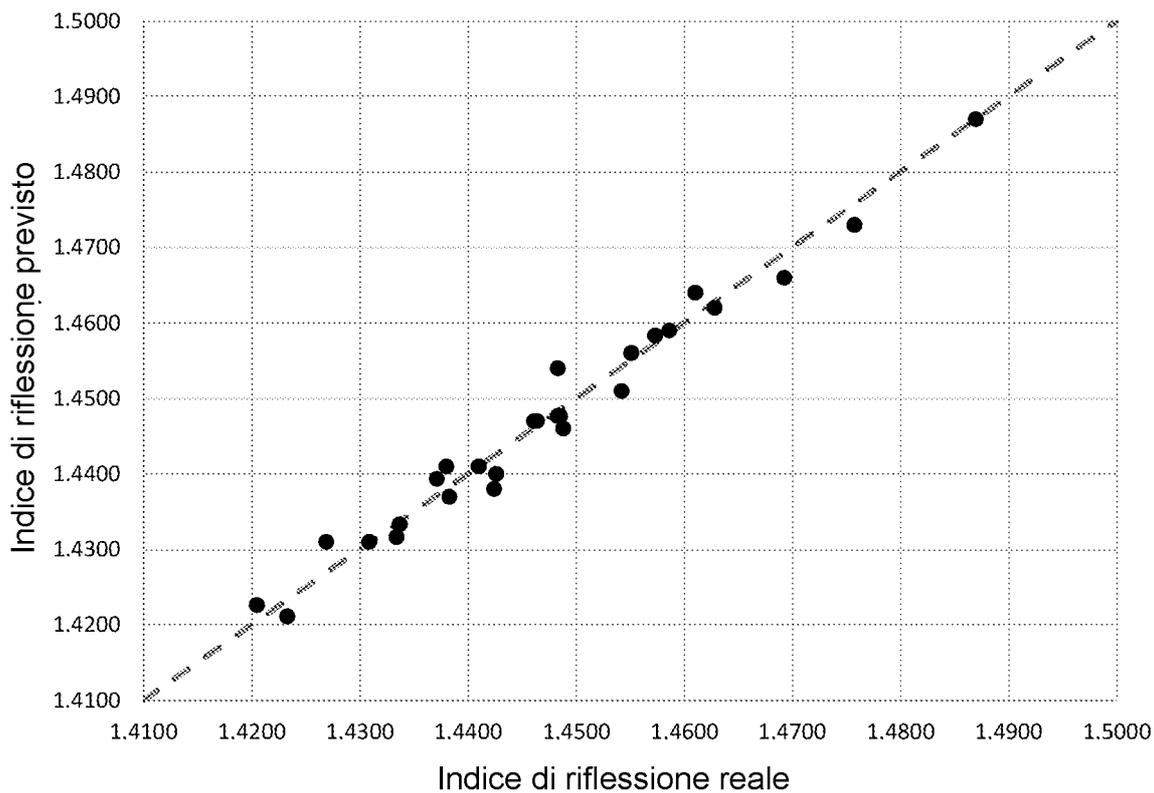
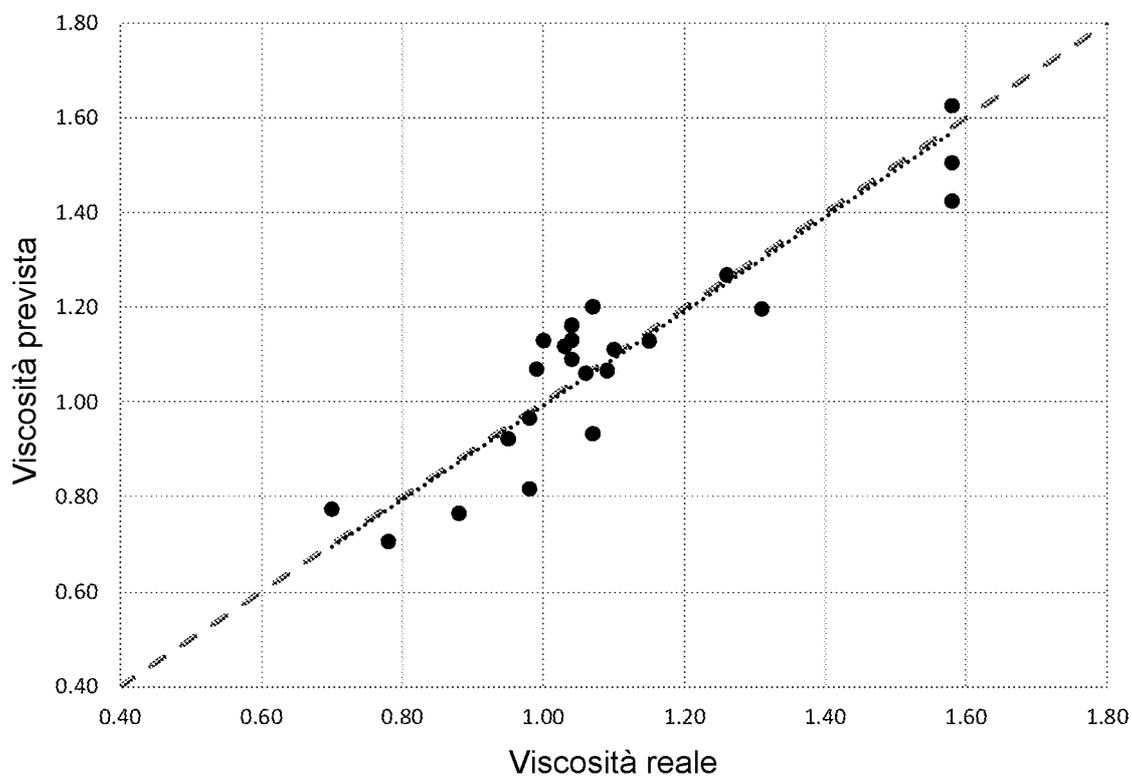


FIG. 1



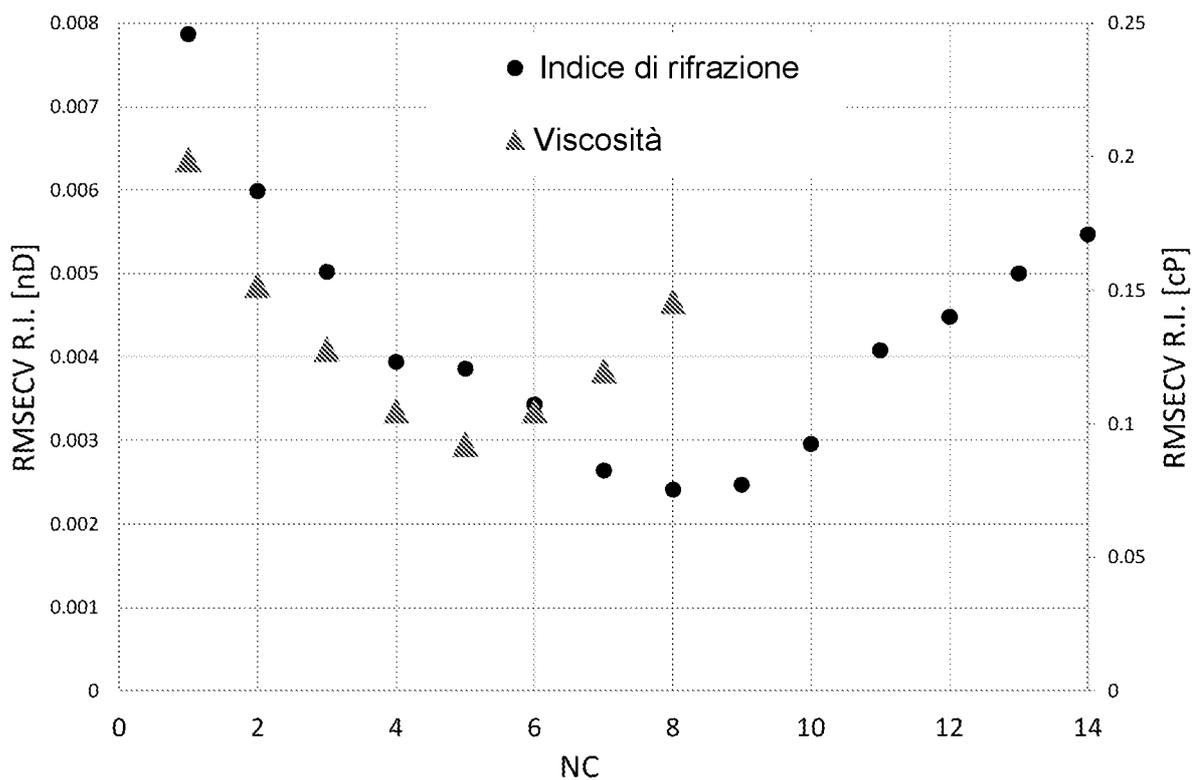


FIG. 3

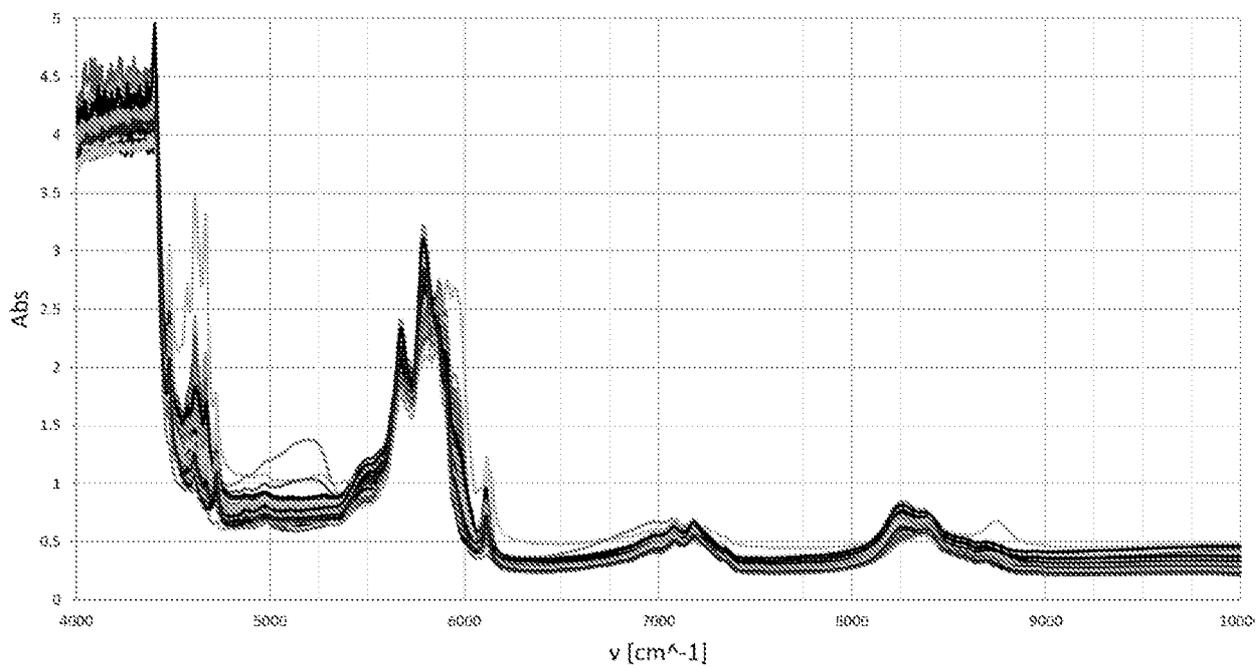


FIG. 4

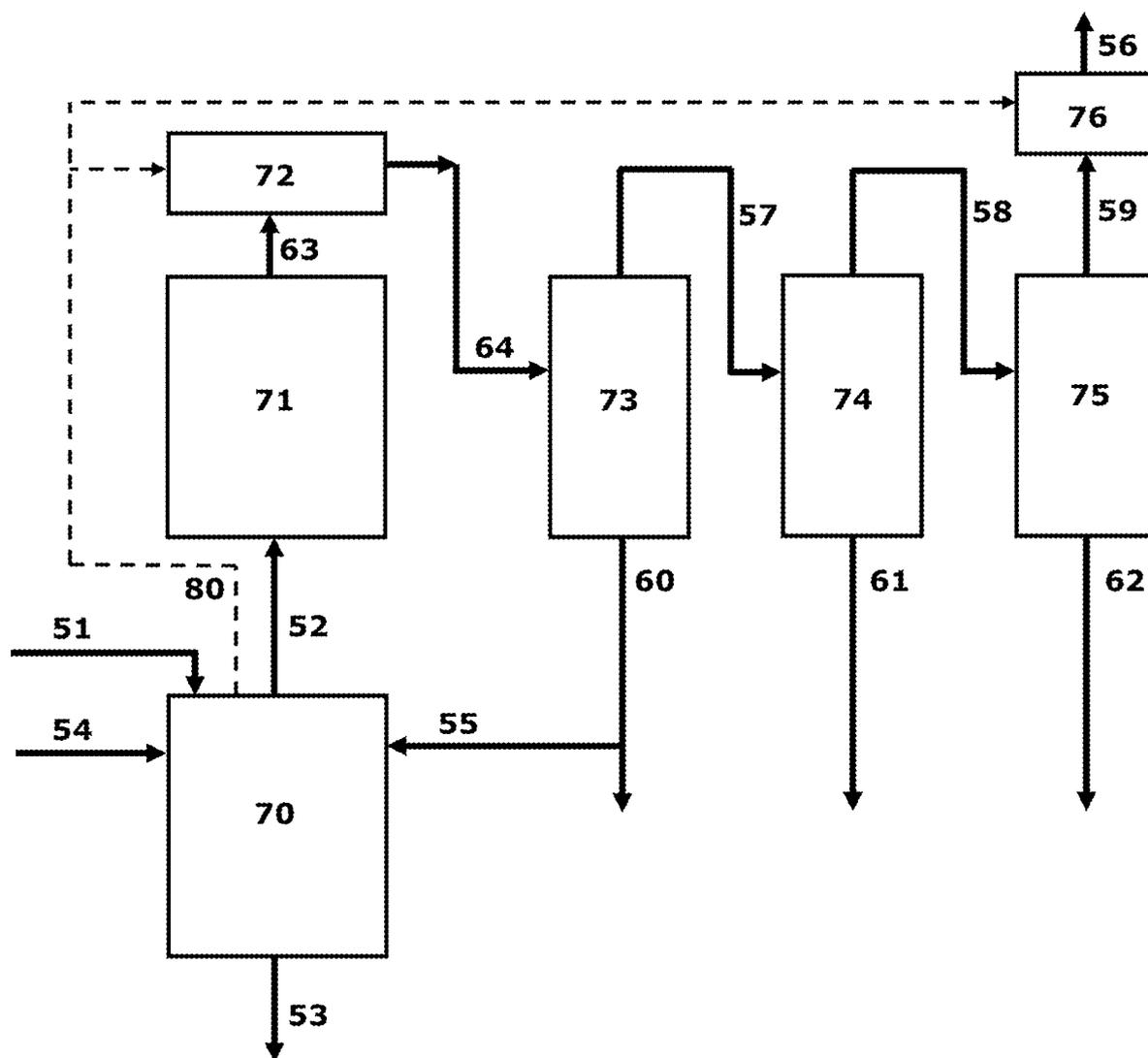


FIG. 5

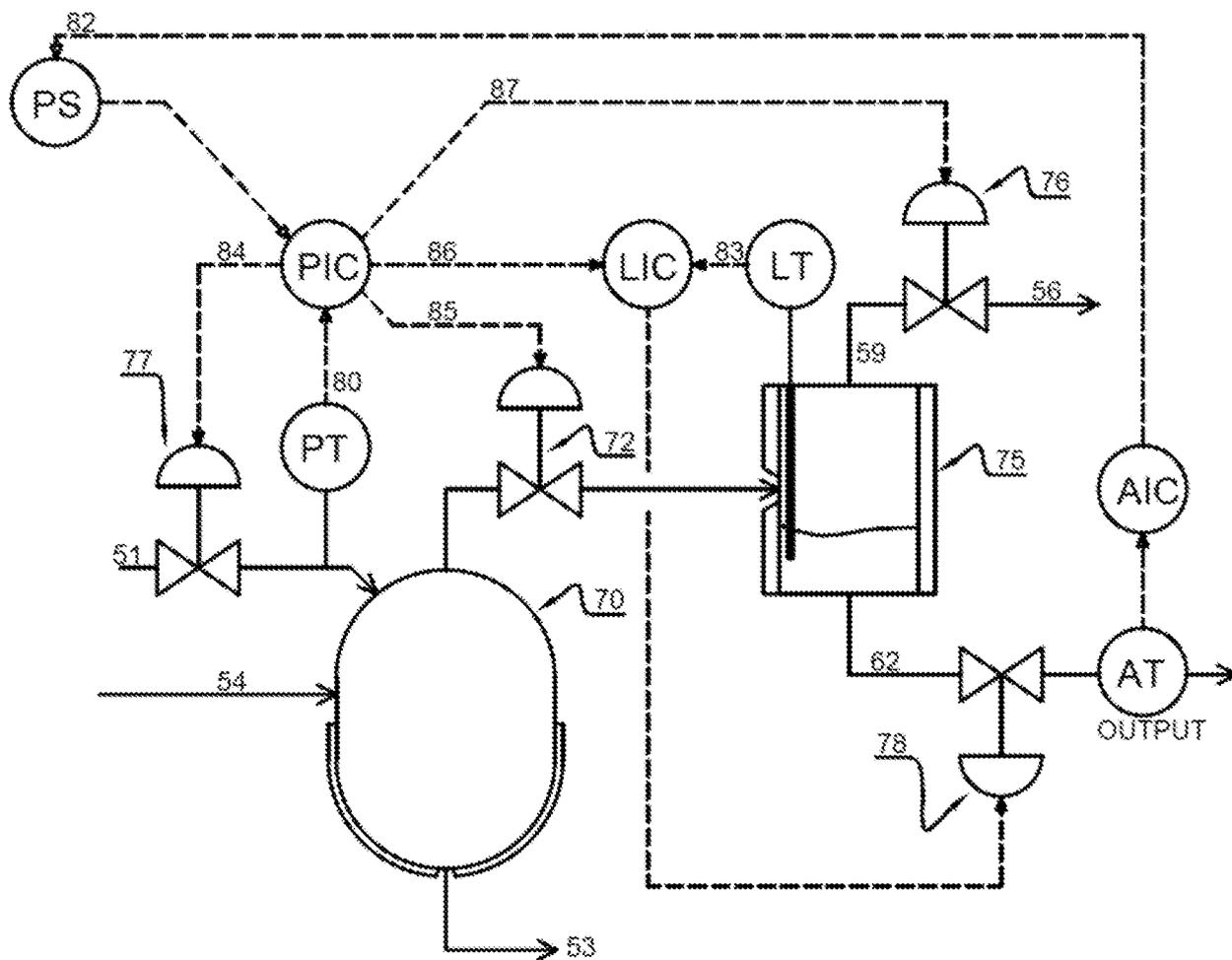


FIG. 6

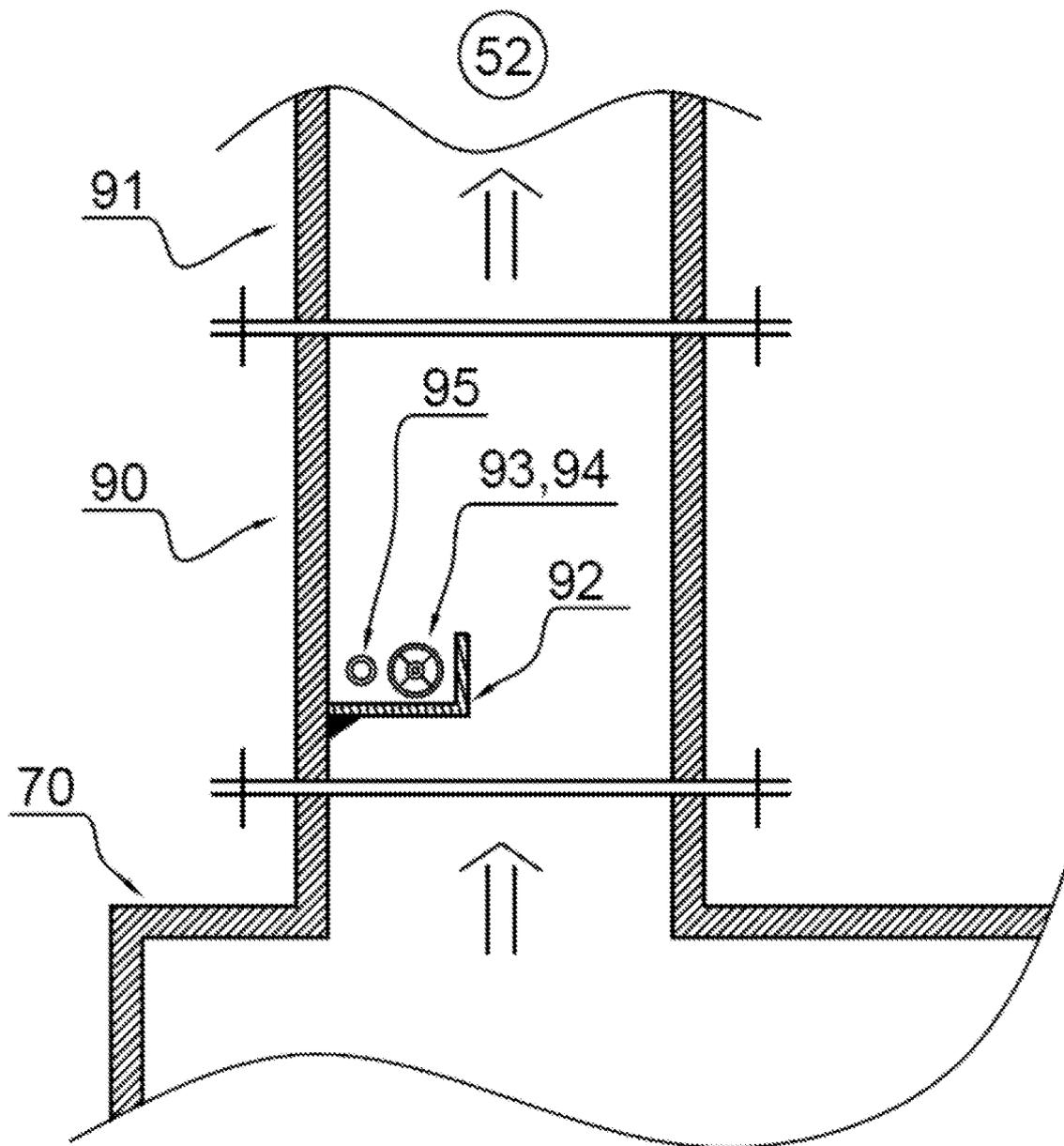


FIG. 7

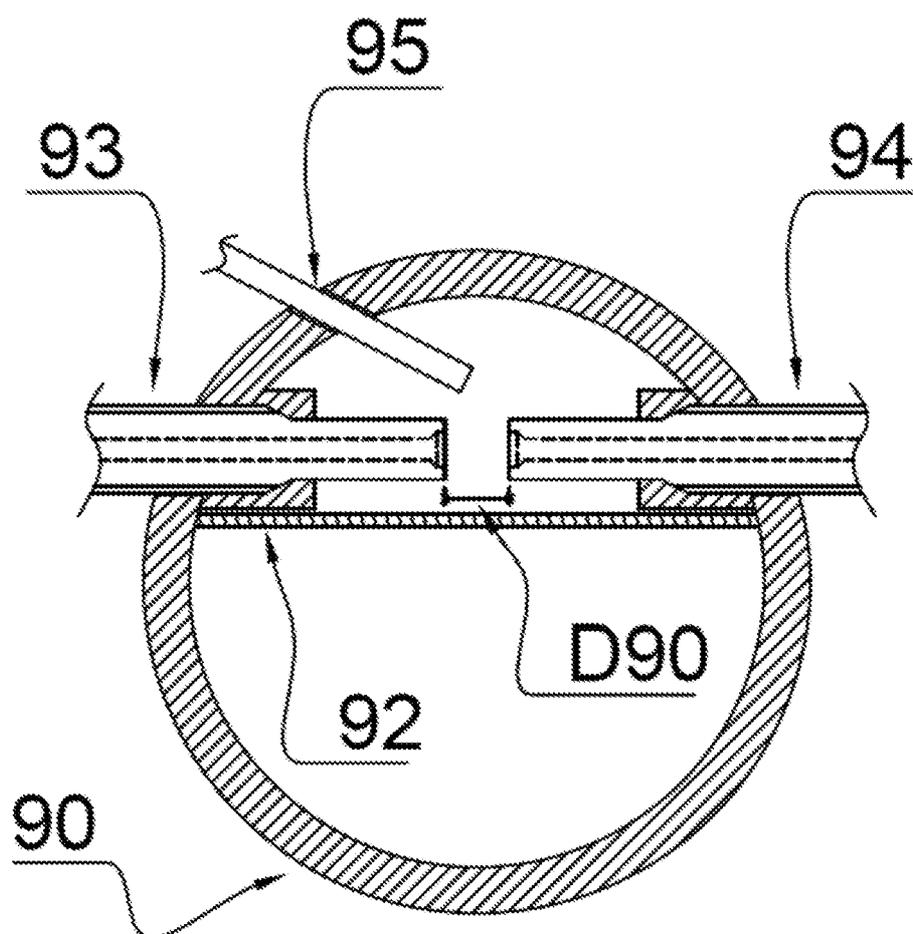


FIG. 8