

DOMANDA DI INVENZIONE NUMERO	102021000033059
Data Deposito	30/12/2021
Data Pubblicazione	30/06/2023

Classifiche IPC

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
B	01	J	8	08

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	10	G	1	10

Titolo

METODO PER MONITORARE UN PARAMETRO DI CONTROLLO SU UN MATERIALE SOSTANZIALMENTE PLASTICO, RELATIVO APPARATO E PROCESSO DI PIROLISI CHE IMPIEGA DETTO METODO

METODO PER MONITORARE UN PARAMETRO DI CONTROLLO SU UN MATERIALE
SOSTANZIALMENTE PLASTICO, RELATIVO APPARATO E PROCESSO DI PIROLISI
CHE IMPIEGA DETTO METODO

5 DESCRIZIONE

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 metodo per monitorare un parametro di controllo su un materiale sostanzialmente plastico, il relativo apparato ed un processo di pirolisi di materiale sostanzialmente plastico che impiega detto metodo.

Vantaggiosamente, la presente invenzione può essere applicata
15 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.

In questo modo, le frazioni recuperabili come singola tipologia
20 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*
25 *cracking*), generano monomeri che possono essere quindi polimerizzati formando nuovamente plastica. Ciò permette di chiudere il ciclo della plastica, ovvero realizzando il cosiddetto "closed loop recycling".

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

materie non plastiche di difficile recupero.

Attraverso il metodo, apparato e processo descritto nella presente invenzione, che insegnano una modalità innovativa di analizzare detto materiale sostanzialmente plastico, di per sé molto 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

10 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 sulla materia prima trattata.

EP3405297 divulga un metodo ed apparato per la classificazione di pneumatici sulla base del contenuto di silicio (silicio minore o maggiore del 15% in peso). Detto contenuto di silicio viene misurato con un sensore basato su resistività elettrica, fluorescenza a raggi X, assorbimento nel corto infrarosso (NIR) e spettroscopia plasma indotta da laser (LIPS). Si divulga inoltre un metodo per effettuare la pirolisi selettiva degli pneumatici ad alto contenuto di silicio, allo scopo di ottenere un residuo *char* ad alto contenuto di silice.

WO2012172527 divulga un metodo per il riciclo in continuo di plastica e la trasformazione in carburanti liquidi, comprendente alimentare la plastica in un serbatoio rotante, che facilita per moto angolare il trasporto verso l'estremità dei prodotti ottenuti, rimuovendo continuamente i prodotti non gassosi. Una modalità descritta comprende la preventiva separazione di materiali plastici indesiderati, ovvero che comprendono "eteroatomi". Secondo una ulteriore modalità detta separazione è effettuata mediante un sistema NIR, in grado di identificare i diversi materiali plastici che includono eteroatomi basandosi sugli spettri NIR, in modo da separare dette frazioni con l'aiuto di un eiettore a gas.

Nell'arte nota lo spettro NIR viene analizzato da uno

spettrometro in modalità di trasmissione o trasmittanza.

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.

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 attraversa il campione una seconda volta, prima di giungere allo spettrometro.

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

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 sulla materia plastica che viene in seguito alimentata ad un impianto di pirolisi è effettuata al mero scopo di selezionare l'alimentazione al reattore di pirolisi, o per classificare il prodotto ottenuto. In particolare, l'analisi effettuata non viene utilizzata per il

controllo del processo di pirolisi. Vi sono inoltre diversi processi pirolitici realizzati a pressioni più basse o più alte rispetto alla pressione atmosferica, tuttavia non vi è un insegnamento generalizzato che permetta di stabilire se sia vantaggioso gestire un processo pirolitico di miscele polimeriche complesse a pressione atmosferica, a pressione sub-atmosferica (ridotta) oppure in sovrappressione (ovvero a pressione maggiore della pressione atmosferica). Le informazioni disponibili spesso sono molto variegata, talvolta contraddittorie e forniscono indicazioni completamente diverse. Inoltre, in nessuno dei documenti individuati vengono fornite indicazioni su come impostare parametri di processo quali la pressione di esercizio dell'impianto pirolitico in funzione della qualità del polimero alimentato. In nessun caso il materiale alimentato ha una composizione non costante, ed in ogni caso non è noto come gestire il cambio di composizione e l'effetto sul processo e sul prodotto ottenuto.

Il materiale sostanzialmente plastico residuo dopo il processo di selezione ed estrazione di polimeri singoli è invece per sua natura di composizione molto variabile e composto da molteplici tipologie di materie plastiche, nonché di materiali non plastici.

Inoltre, i processi di pirolisi richiedono che la plastica ad essi alimentata sia stata preventivamente selezionata in modo da 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 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.

Un ulteriore problema associato a queste modalità spettroscopiche è legato al fatto che il materiale sostanzialmente plastico è spesso di composizione variabile e comprende anche
5 materiali non plastici, quali ad esempio carbon black e grafite, che anche in piccole quantità oscurano la radiazione trasmessa, rendendo pertanto problematica la lettura dello spettro. Inoltre, il materiale sostanzialmente plastico può essere parzialmente degradato e quindi parzialmente opaco, in particolare in presenza di elevata
10 quantità di ossigeno. Infine, le miscele di polimeri sono tipicamente non compatibili. Pertanto il fuso polimerico così prodotto è tipicamente opaco e disomogeneo.

In aggiunta, la valutazione della composizione di un materiale sostanzialmente plastico tal quale (ovvero sul particolato così come
15 ricevuto dal fornitore) è imprecisa perché non è omogenea (essendo generalmente ciascun singolo particolato di un materiale differente). In più, l'analisi viene a dipendere anche da variabili non controllabili quali la dimensione e l'*aspect ratio* del particolato. La valutazione della composizione sul materiale
20 sostanzialmente plastico già allo stato fuso e miscelato, sebbene possa risolvere queste criticità, risulta generalmente difficilmente realizzabile con le tecniche spettroscopiche note nell'arte per i motivi prima esposti.

Sarebbe infine desiderabile un metodo che possa determinare
25 almeno le caratteristiche della composizione che hanno maggiormente influenza sul processo di pirolisi in tempi brevi, in modo che vi sia bassa latenza tra l'alimentazione del materiale sostanzialmente plastico nel reattore di pirolisi e la modifica della variabile di processo quale temperatura, pressione o tempo di residenza. Infatti,
30 tipicamente il tempo di residenza di detto materiale allo stato fuso prima che venga inviato nel reattore di pirolisi è molto breve.

Per i motivi sopra indicati si avverte quindi la necessità di

individuare un processo ed il relativo apparato che possano superare le limitazioni dell'arte nota.

SOMMARIO DELL'INVENZIONE

La Richiedente ha sorprendentemente trovato un procedimento per
5 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, opzionalmente comprendente anche
elevate quantità di componenti normalmente considerate
10 indesiderabili.

Tale processo comprende i passaggi di:

- a) alimentare ad un reattore di pirolisi un materiale sostanzialmente plastico almeno parzialmente allo stato fuso;
- b) sottoporre detto materiale sostanzialmente plastico
15 alimentato ad un reattore di pirolisi ad almeno una misura
analitica "Ax" con modalità in-line;
- c) determinare il valore di almeno una proprietà "Px" di detto
materiale sostanzialmente plastico mediante detta almeno una
misura analitica "Ax";
- 20 d) impostare almeno un parametro "Ox" del processo di pirolisi
in base al valore di detta almeno una proprietà "Px";
caratterizzato dal fatto che detta misura analitica "Ax"
prevede la o consiste nella misura dello spettro di riflessione della
luce del materiale sostanzialmente plastico analizzato.

25 In una forma di realizzazione, tale processo inoltre comprende
anche il passaggio di:

- e) ripetere iterativamente i passaggi b), c) e d)

Un primo vantaggio del processo divulgato nella presente
invenzione è la capacità del processo di trattare materiale
30 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"); cioè 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 verificano sporcamenti ed occlusioni.

Un ulteriore vantaggio del processo divulgato nella presente invenzione è la capacità del processo di trattare materiale sostanzialmente plastico costituito dal 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
5 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 temporali senza aver necessità di interruzioni per manutenzione e pulizia.

10 Un ulteriore vantaggio dell'apparato divulgato nella presente invenzione è che viene minimizzato l'ingombro della sonda e del sistema di rilevamento all'interno della cavità, in particolare nella modalità in cui tali elementi siano disposti in un unico dispositivo integrato. Tale ingombro ridotto riduce le perdite di
15 pressione subite dal materiale sostanzialmente plastico nella cavità di misura e riduce gli sporcamenti nella medesima.

Un ulteriore vantaggio del processo ed apparato divulgato nella presente invenzione è che la misura viene effettuata *in-line* (nota anche come *in-situ*).

20 Infatti sono noti nell'arte sistemi di misura *on-line* in cui il campione da analizzare è prelevato dal flusso principale di processo, in modo continuo o discontinuo. Detto trasferimento, dalla linea di processo allo strumento di misura, avviene attraverso una linea di trasferimento. Permane il problema dello sporcamento delle finestre
25 di campionamento, in quanto la miscela di polimerizzazione deve comunque transitare in una cella di misura (posta esternamente alle linee dedicate al processo di pirolisi e connessa ad esso attraverso la linea di trasferimento) con problemi del tutto analoghi a quelli delle cavità di misura delle sonde a immersione. Inoltre, in molti
30 casi, durante il trasferimento del campione di materiale sostanzialmente plastico da analizzare dal reattore allo strumento di misura può aversi un'alterazione strutturale del campione stesso,

che può incidere anche significativamente sull'esito della determinazione della proprietà "Px" valutata (ad esempio, possono verificarsi smiscelazioni, degradazione, sviluppo di gas). Infine, le misure on-line soffrono di un ritardo nella misura, spesso
5 difficilmente quantificabile, in quanto il materiale prelevato dal flusso principale ad un dato momento sarà misurato dallo strumento di misura posto a valle di detta linea di trasferimento solo dopo un tempo pari al tempo di residenza del materiale in detta linea di trasferimento.

10 Il metodo di misura della proprietà "Px" proposto nella presente invenzione invece è in-line, ovvero la misura è effettuata sullo stesso flusso di materiale sostanzialmente plastico che viene alimentato al reattore di pirolisi, ovvero senza necessità di linee di trasferimento del materiale da analizzare.

15 Un ulteriore vantaggio del processo divulgato nella presente invenzione è che il tempo di latenza tra la misura analitica "Ax" e l'impostazione del parametro di processo "Ox" è non superiore a un'ora, preferibilmente non superiore a 10 minuti, ancora più preferibilmente compreso tra 1 e 60 secondi.

20 Considerando che il tempo necessario affinché il materiale sostanzialmente plastico così analizzato entri nel reattore è tipicamente superiore ad 1 secondo, assicurare detto tempo di latenza implica che la regolazione del parametro di processo "Ox" possa essere effettuata, qualora necessario, in un tempo non superiore a
25 10 minuti, preferibilmente entro 59 secondi.

Le criticità sopra illustrate riguardo allo stato dell'arte hanno sinora impedito un adeguato sfruttamento delle potenzialità della spettroscopia nel monitoraggio delle proprietà del materiale sostanzialmente plastico in un impianto di pirolisi, in particolare
30 laddove si volesse trarre informazioni da questi con un basso tempo di latenza, ovvero con ridotto ritardo temporale tra la determinazione della proprietà in oggetto ed il processamento del

medesimo campione nella pirolisi.

Pertanto, nella pratica corrente la pirolisi viene normalmente effettuata in condizioni costanti, e quindi indipendentemente dal materiale sostanzialmente plastico alimentato. Talvolta, empiricamente, si 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 è di composizione costante, per cui col tempo si mettono a punto delle ricette 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, prelevando a spot un campione di materiale sostanzialmente plastico ed analizzandolo con uno spettrometro in laboratorio, 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, e pertanto per trarre vantaggio dalle informazioni ottenute in laboratorio è necessario che il processo di pirolisi possa essere avviato solo successivamente all'ottenimento delle stesse.

Inoltre, in questa modalità il materiale sostanzialmente plastico analizzato non può che essere a campione. Considerando l'elevata variabilità ed incontrollabilità della composizione di materiale sostanzialmente plastico da processare, l'analisi a campione può non essere rappresentativa del materiale sostanzialmente plastico realmente processato; pertanto le condizioni di processo determinate possono risultare erranee.

Scopo della presente invenzione è quindi quello di superare o almeno attenuare gli inconvenienti dello stato della tecnica sopra evidenziati, fornendo in particolare un processo per la pirolisi di

materiale sostanzialmente plastico che permette di mantenere una elevata costanza qualitativa di detti idrocarburi liquidi a 25°C ottenuti da detto processo di pirolisi, anche quando il materiale sostanzialmente plastico alimentato al processo di pirolisi è non costante.

I vantaggi ottenuti e qui divulgati, che fanno uso della spettroscopia in riflettanza in accordo alla presente invenzione, sono da considerarsi ancor più sorprendenti se si considera che l'intensità della radiazione riflessa dalla miscela di polimerizzazione che può essere raccolta da una sonda (e successivamente elaborata dal sistema di rivelazione) è decisamente inferiore rispetto a quella che può essere raccolta con le sonde di misura in trasmittanza o transflettanza.

La presente invenzione inoltre concerne anche una miscela che comprende idrocarburi in quantità maggiore del 90% in peso e tetraidrofurano in quantità tra lo 0.01% e lo 0.25% in peso, rispetto al peso complessivo della miscela e l'uso di detta miscela per alimentare un impianto di cracking.

Un ulteriore aspetto della presente invenzione è il metodo per determinare il valore di detta almeno una proprietà "Px" di detto materiale sostanzialmente plastico, che può essere impiegato per realizzare i passaggi b) e c) del processo di pirolisi di cui sopra.

Detto metodo per determinare il valore di almeno una proprietà "Px" di detto materiale sostanzialmente plastico comprende i passaggi di:

- i) calcolare, per ciascuna di dette almeno una proprietà "Px", una curva di calibrazione "Cx" che, per materiali campione aventi un valore noto della proprietà "Px", correla lo spettro in riflessione con detta proprietà "Px";
- ii) effettuare almeno una misura di spettro in riflessione di detto materiale sostanzialmente plastico;
- iii) determinare il valore di detta almeno una proprietà "Px"

di detto materiale sostanzialmente plastico a partire da detta almeno una curva di calibrazione "Cx";

e che è caratterizzato dal fatto che detto materiale sostanzialmente plastico, nelle condizioni di misura di spettro in riflessione, è nello stato fuso per almeno il 60% in peso, 5 preferibilmente tra il 70% e il 99% in peso, ancora più preferibilmente tra l'80% ed il 94% in peso del materiale, rispetto al peso complessivo del materiale sostanzialmente plastico.

Preferibilmente, detto materiale sostanzialmente plastico nelle 10 condizioni di misura ha una temperatura compresa tra 140 e 300°C, ancora più preferibilmente tra 160 e 260°C.

Preferibilmente, detto materiale sostanzialmente plastico nelle condizioni di misura ha una pressione non inferiore a 2 bara, ancora più preferibilmente tra 3 e 300 bara.

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

Secondo detta modalità preferita a correlazione doppia, 20 preferibilmente le proprietà "Px" sono l'indice idrogeno su carbonio (H/C index) e l'indice di carbonio.

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

Preferibilmente, la curva di calibrazione "Cx" è ottenuta applicando un metodo di regressione multivariata. Preferibilmente, detto metodo di regressione multivariata è la regressione lineare 30 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 mediante minimi quadrati parziali (PLS).

Infine, la presente invenzione concerne anche l'apparato per determinare il valore di almeno una proprietà "Px" di un materiale sostanzialmente plastico che comprende:

- 5 1) una cavità in cui può scorrere detto materiale sostanzialmente plastico, dotata di un ingresso e di una uscita per detto materiale sostanzialmente plastico;
- 2) almeno una sonda in grado di emettere luce in detta cavità;
- 3) almeno un sistema di rilevamento otticamente accoppiato con
10 detta sonda per il rilevamento della luce riflessa;
- 4) almeno un sensore per la lettura della temperatura connesso a detta cavità;

 caratterizzato dal fatto che detta cavità è in grado di sostenere una pressione di almeno 50 bara, preferibilmente da 80 a
15 300 bara.

 Preferibilmente, detto sensore per la lettura della temperatura è collocato in modo che la distanza minima tra la zona di lettura della temperatura e la zona dove viene misurato lo spettro in riflessione è non superiore a 100 mm, preferibilmente non superiore
20 30 mm, ancora più preferibilmente non superiore a 3 mm.

 La zona di lettura della temperatura è la superficie in cui il sensore di temperatura rileva la temperatura. Per i dispositivi quali termocoppie e termistori, dove la temperatura rilevata è quella all'estremità dello stesso, detta area corrisponde quindi alla
25 superficie di detta estremità.

 Preferibilmente, detto almeno un sistema di rilevamento otticamente accoppiato con detta sonda è collocato in modo che la distanza minima tra la zona di emissione della sonda e la zona di rilevamento di detta emissione è non superiore a 50 mm,
30 preferibilmente non superiore 15 mm, ancora più preferibilmente non superiore a 3 mm.

 Preferibilmente, detta sonda è in grado di emettere luce avente

numero d'onda compreso almeno 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} .

5 Preferibilmente, detta proprietà "Px" è l'indice "idrogeno su carbonio" (H/C index) e/o l'indice di carbonio.

Secondo una modalità preferita, detta cavità è costituita da almeno una parte del cilindro di un estrusore. Secondo questa modalità preferita, l'estrusore può essere utilizzato per fondere
10 almeno parte del materiale ed opzionalmente rimuovere i composti gassosi.

Secondo una modalità alternativa, detta cavità è la cavità di una coclea convogliatrice collegata all'ingresso di materiale sostanzialmente plastico nel reattore di pirolisi.

15 Secondo una modalità alternativa, detta cavità è un tratto di tubazione collegato all'ingresso di materiale sostanzialmente plastico nel reattore di pirolisi.

Secondo una modalità alternativa, detta cavità è all'interno del bocchello di ingresso del reattore di pirolisi.

20 Secondo una modalità alternativa, detto apparato per determinare il valore di almeno una proprietà "Px" di un materiale sostanzialmente plastico comprende anche una finestra realizzata in un materiale sostanzialmente trasparente nell'intervallo di numeri d'onda di detto sistema di rilevamento otticamente accoppiato con
25 detta sonda, interposto tra detta sonda e detta cavità, e/o tra detto sistema di rilevamento otticamente accoppiato e detta cavità.

In questa modalità alternativa, la finestra permette la separazione fisica tra il materiale sostanzialmente plastico da analizzare e la sonda e/o sistema di rilevamento. In questo modo è
30 quindi possibile utilizzare sonde e/o sistemi di rilevamento che non debbano necessariamente garantire tenuta e resistenza alle elevate pressioni e temperature tipiche di un materiale sostanzialmente

plastico allo stato fuso o semi-fuso.

DEFINIZIONI

Nella descrizione della presente invenzione, se non diversamente specificato, i valori degli intervalli (ad esempio, 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 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 "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.

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.

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

Nella descrizione della presente invenzione, con il termine "sostanza fondibile" si intende che è possibile portare detta sostanza in condizioni per cui detta sostanza è allo stato fuso ad una temperatura inferiore a 300°C. Ad esempio, sostanze fondibili sono le sostanze che sono già liquide a temperatura ambiente, quali ad esempio l'acqua, oppure sostanze solide a temperatura ambiente

come la maggior parte dei polimeri termoplastici. Ad esempio, non sono invece sostanze fondibili i sali inorganici ed i composti inorganici del carbonio come il carbon black, il coke, la grafite, oppure polimeri quali il polietere etere chetone (PEEK).

5 Nella descrizione della presente invenzione, con materiale sostanzialmente plastico "almeno parzialmente allo stato fuso" si intende che il materiale è allo stato fuso per almeno il 60% in peso, preferibilmente tra il 70% e il 99% in peso, ancora più preferibilmente tra l' 80% ed il 94% in peso del materiale, rispetto
10 al peso complessivo del materiale sostanzialmente plastico.

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

Nella descrizione della presente invenzione, se non diversamente specificato, per mantenere un determinato parametro (ad
15 esempio la pressione) entro un intervallo indicato si intende che si opera attivamente affinché tale parametro rientri all'interno dell'intervallo, ad esempio mediante verifica che il valore misurato rientri nell'intervallo indicato, e/o regolazione del parametro mediante un sistema di regolazione a retroazione in cui viene
20 impostato un valore di tale parametro all'interno dell'intervallo indicato. Preferibilmente, il mantenere un determinato parametro (ad esempio la pressione) al valore impostato o entro un intervallo indicato indica che tale parametro è impostato in un sistema di regolazione a retroazione ad un valore all'interno dell'intervallo
25 indicato, in modo tale da portare il parametro al valore impostato o all'interno dell'intervallo indicato.

Nella descrizione della presente invenzione, se non diversamente specificato, per idrocarburi liquidi a 25°C si intendono le miscele idrocarburiche che sono allo stato liquido a
30 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.

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, cioè che è allo stato gassoso nelle condizioni di temperatura, pressione e composizione della pirolisi.

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, cioè 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 pari al più ad un determinato valore X si intende che il parametro è pari a X oppure inferiore a X; e per un valore di un parametro pari almeno ad un determinato valore X si intende che il parametro è pari a X oppure superiore a X.

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.

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 una cavità in cui scorre materiale sostanzialmente plastico comprensiva di un dispositivo integrato che comprende una sonda in grado di emettere luce, un sistema di rilevamento otticamente accoppiato con detta sonda, ed una termocoppia per rilevare la temperatura del materiale sostanzialmente plastico illuminato da detta luce;

Figura 2 mostra un esempio realizzativo di detto dispositivo

integrato estraibile;

Figura 3 mostra la capacità predittiva della curva di calibrazione "Cx" corrispondente alla proprietà "Px" indice di carbonio (carbon index) e indice H/C (H/C index), per la regressione
5 PLS (Partial Least Squares), in cui:

- in ascissa è riportato il numero di componenti principali utilizzate (NC)
- in ordinata è riportato l'errore quadratico medio in cross-validazione (RMSECV, root mean square error in cross
10 validation); l'unità di misura è quella corrispondente alla proprietà "Px" (l'indice H/C nel caso del politene/polipropilene è 100);

Figura 4 mostra la capacità predittiva della curva di calibrazione "Cx" corrispondente alla proprietà "Px" indice H/C (H/C
15 index), per i 51 materiali campione esaminati; Vi sono punti quasi sovrapposti per cui nella figura sembrano esserci meno di 51 punti, in cui in ascissa è riportato il valore H/C "true" cioè quello determinato dall'analisi primaria, e in ordinata è riportato il valore H/C calcolato con la curva di calibrazione "Cx"
20 corrispondente;

Figura 5 mostra la capacità predittiva della curva di calibrazione "Cx" corrispondente alla proprietà "Px" indice di carbonio (carbon index), per i 51 materiali campione esaminati;

Figura 6 mostra alcuni spettri di assorbimento fatti sul
25 materiale campione M48 a differenti temperature del materiale campione, In cui in ascissa è riportato il numero d'onda (in cm^{-1}) mentre in ordinata è riportata l'assorbanza;

Figura 7 mostra in modo schematico un apparato per la pirolisi di materiale sostanzialmente plastico per ottenere almeno
30 idrocarburi liquidi a 25°C secondo l'invenzione;

Figura 8 mostra un esempio realizzativo della modalità di controllo in split range secondo la presente invenzione;

Figura 9 mostra un grafico temperatura vs. tempo relativo ai due profili di temperatura T1 e T2 utilizzati nel processo di pirolisi degli esempi.

DESCRIZIONE DETTAGLIATA DELL'INVENZIONE

5 La presente invenzione riguarda in primo luogo un processo per la pirolisi di materiale sostanzialmente plastico per ottenere almeno idrocarburi liquidi a 25°C comprendente i passaggi di:

a) alimentare ad un reattore di pirolisi un materiale sostanzialmente plastico almeno parzialmente allo stato fuso;
10 b) sottoporre detto materiale sostanzialmente plastico alimentato ad un reattore di pirolisi ad almeno una misura analitica "Ax" con modalità in-line;

c) determinare il valore di almeno una proprietà "Px" di detto materiale sostanzialmente plastico mediante detta almeno una
15 misura analitica "Ax";

d) impostare almeno un parametro "Ox" del processo di pirolisi in base al valore di detta almeno una proprietà "Px";
caratterizzato dal fatto che detta misura analitica "Ax"
prevede la o consiste nella misura dello spettro in riflessione della
20 luce del materiale sostanzialmente plastico.

Secondo la presente invenzione, il campione di materiale sostanzialmente plastico viene irraggiato con una luce mediante una apposita sorgente luminosa e viene quindi acquisito uno spettro in riflessione di detto materiale sostanzialmente plastico soggetto a
25 detta sorgente luminosa mediante uno strumento detto spettrometro.

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
30 spettrometro. Ad esempio, possono essere 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 anche noti con il termine "DAS" (*diode array spectrometer*) o PDAS 5 (*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 viene irraggiato da una luce ad ampio spettro, cioè che comprende 10 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} e/o nell'infrarosso medio (MIR), cioè tra 400 e 4000 cm^{-1} . Più 15 preferibilmente, detto spettro è 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} .

La luce riflessa dal campione di materiale sostanzialmente 20 plastico viene raccolta da un sistema di rilevamento otticamente accoppiato con detta sonda che emette detta sorgente luminosa.

Per sistema otticamente accoppiato con detta sonda che emette detta sorgente luminosa si intende che il sistema di rilevamento è posizionato in modo tale da poter ricevere la luce emessa da detta 25 sorgente e riflessa dal campione.

Ad esempio, detta sonda e detto sistema di rilevamento possono essere costituiti da fibre ottiche, unite in un unico dispositivo integrato, come illustrato in Figura 2.

Con riferimento alla Figura 2, è riportata una forma di 30 realizzazione in cui sono visibili:

- un dispositivo integrato estraibile (13);
- un corpo (14) del dispositivo (13);

- una finestra (15);
- fibre ottiche (21) che costituiscono la sonda in grado di emettere la luce, disposte centralmente e collegate alla sorgente di luce (1) (non riportata in Figura 2 ma solo in
5 Figura 1);

- fibre ottiche (22) che costituiscono il sistema di rilevamento otticamente accoppiato con detta sonda (21), disposte perifericamente ma in vicinanza a detta sonda in grado di emettere la luce (21), e collegate all'analizzatore di
10 spettro (2) (non riportata in Figura 2 ma solo in Figura 1);

- una termocoppia (23), disposta perifericamente ma in vicinanza a detta sonda in grado di emettere la luce (21), e collegate al lettore di temperatura (3) (non riportata in Figura 2 ma solo in Figura 1).

15 Essendo le fibre della sonda e del sistema di rilevamento vicine ed allineate, ed essendo il materiale sostanzialmente plastico a contatto con la finestra, viene assicurato che la luce emessa illumini detto materiale sostanzialmente plastico e che la luce riflessa raggiunga detto sistema di rilevamento.

20 Secondo una modalità alternativa della presente invenzione, le fibre ottiche della sonda in grado di emettere luce sono collocate esternamente rispetto alle fibre ottiche del sistema di rilevamento otticamente accoppiato con detta sonda. Facendo riferimento sempre alla Figura 2, ciò vuol dire che, in questa modalità, le fibre
25 ottiche (22) sono quelle della sonda in grado di emettere luce mentre le fibre ottiche (21) sono quelle della sonda del sistema di rilevamento otticamente accoppiato con detta sonda.

La finestra di campionamento (15) è realizzata in un materiale sostanzialmente trasparente alla radiazione luminosa nell'intervallo
30 di numeri d'onda dello spettro analizzato. Ad esempio, può essere realizzata in quarzo, zaffiro, bromuro di potassio o seleniuro di zinco.

La Figura 1 illustra invece una cavità in cui scorre materiale sostanzialmente plastico comprensiva di un dispositivo integrato che comprende una sonda in grado di emettere luce, un sistema di rilevamento otticamente accoppiato con detta sonda, ed una
5 termocoppia per rilevare la temperatura del materiale sostanzialmente plastico illuminato da detta luce, in cui sono visibili:

- un corpo cavo (17) all'interno del quale scorre detto materiale sostanzialmente plastico;
- 10 - un ingresso (11) ed una uscita (12) di detto materiale sostanzialmente plastico, con l'indicazione del senso di scorrimento del materiale sostanzialmente plastico mediante una freccia;
- un dispositivo integrato estraibile (13) che
15 comprende:
 - o un corpo (14) solidamente collegato a detto corpo cavo (17) mediante filettatura;
 - o una finestra (15) in materiale sostanzialmente trasparente nell'intervallo di numeri d'onda dello
20 spettro;
 - o una cavità centrale (16) in cui sono disposte le fibre ottiche per l'emissione ed il rilevamento della luce e la termocoppia che legge la temperatura del materiale sostanzialmente plastico
25 illuminato;
- un collegamento di detto dispositivo integrato estraibile (13) con la sorgente di luce (1), l'analizzatore di spettro (2) ed il lettore di temperatura (3).

Nel caso in cui venga impiegato un dispositivo integrato, che
30 quindi comprende al suo interno sia detta sonda per l'emissione della luce che detto sistema di rilevamento otticamente accoppiato, è vantaggioso che detto dispositivo sia posizionato sostanzialmente

perpendicolare alla direzione di moto del materiale sostanzialmente plastico, cioè in modo che le fibre ottiche di emissione e ricezione siano sostanzialmente perpendicolari rispetto a detta direzione di moto (come riportato in Figura 1).

5 Sempre nel caso in cui venga impiegato un dispositivo integrato, è vantaggioso che detto dispositivo sporga in detta cavità dove scorre il materiale sostanzialmente plastico per non più di 3 cm, preferibilmente per non più di 1 cm, ancora più preferibilmente per non più di 0.5 cm.

10 Non si esclude, tuttavia, che detto dispositivo integrato possa essere inserito in detta cavità (17) anche in altre configurazioni. Ad esempio, detto dispositivo integrato può essere inserito non perpendicolarmente alla direzione del flusso, bensì inclinato nella direzione del flusso del materiale sostanzialmente plastico.

15 Vantaggiosamente, l'apparato per misurare almeno una proprietà "Px" di un materiale sostanzialmente plastico 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-
20 batch (semi-continuo).

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 riflettanza del materiale sostanzialmente
25 plastico alimentato al reattore di pirolisi con i valori di almeno un parametro "Px" di detto materiale sostanzialmente plastico.

Preferibilmente detto almeno una proprietà "Px" di detto materiale sostanzialmente plastico è il rapporto idrogeno/carbonio (cioè l'indice H/C, "H/C index") e/o l'indice di carbonio ("C.I" o
30 "Carbon index").

L'indice di carbonio (*carbon index*) ed il rapporto idrogeno/carbonio (*H/C index*) possono essere calcolati secondo le

seguenti formule:

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

$$5 \quad \text{Carbon Index} = 100 \cdot \frac{\sum_{\text{materiali}} \text{Peso atomi C}}{\sum_{\text{materiali}} \text{Peso atomi TUTTI}}$$

dove la sommatoria è effettuata su ciascun materiale di cui è composto il materiale sostanzialmente plastico, e dove per "Peso atomi" si intende la massa complessiva dell'atomo indicato nel materiale (o di tutti gli atomi per "Tutti", cioè il peso del
 10 materiale). Nel caso non si conoscesse la quantità di ciascun materiale nel materiale sostanzialmente plastico, è evidente che è comunque possibile calcolare detti rapporti conoscendo il peso degli atomi di idrogeno e carbonio del materiale sostanzialmente plastico nella sua interezza. È infatti semplice mostrare che le due formule
 15 di calcolo di cui sopra equivalgono alle due seguenti:

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

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

20 dove detti pesi degli atomi sono il peso degli atomi indicati nel materiale sostanzialmente plastico, cioè considerato nella sua interezza.

La curva di calibrazione può essere preparata con i metodi noti all'esperto del ramo. La curva di calibrazione può essere ottenuta
 25 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 materiali sostanzialmente plastici (di seguito indicati come "materiali campione"), ciascuno dei quali è sottoposto ad almeno un'analisi primaria in grado di determinare il
5 valore di detta almeno una proprietà "Px".

Pertanto, secondo una forma di realizzazione del processo per la pirolisi di materiale sostanzialmente plastico della presente invenzione, detta determinazione del valore di almeno una proprietà "Px" di detto materiale sostanzialmente plastico viene effettuata
10 mediante una correlazione di detta misura analitica "Ax" con la misura analitica ottenuta acquisendo una pluralità di assorbanze modello di materiali plastici aventi un valore noto di detta almeno una proprietà "Px".

Ad esempio, nel caso in cui le proprietà "Px" fossero l'indice
15 H/C ("H/C ratio") e l'indice di carbonio (C.I. o "carbon index"), è sufficiente determinare per via analitica la quantità totale degli elementi presenti nel materiale sostanzialmente plastico. L'indice H/C sarebbe quindi facilmente calcolabile dal rapporto tra la quantità di idrogeno rispetto a quella di carbonio, mentre l'indice
20 di carbonio è facilmente calcolabile dal rapporto tra la quantità di carbonio rispetto al peso totale.

A tale scopo, ad esempio, si potrà utilizzare un analizzatore elementare che prevede una combustione completa del campione seguita da analisi dei gas prodotti mediante gascromatografia, conducibilità
25 termica, spettroscopia infrarossa, o una combinazione di queste tecniche.

In generale, maggiore è il numero di spettri campione utilizzati per preparare la curva di calibrazione "Cx", più accurata risulta la determinazione del parametro "Px" ad essa associato.

30 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 10 e 50.

Vantaggiosamente, detti materiali campione possono essere preparati realizzando delle mescole di materiali sostanzialmente plastici aventi la proprietà "Px" nota.

Ad esempio, detti materiali campione possono essere delle mescole di polimeri comprendenti polietilene, polipropilene, polivinilcloruro, polistirene, poliuretano, polietilentereftalato e cellulosa in vari rapporti. Ad esempio, il valore dell'indice H/C ed il valore di carbon index per detti polimeri è noto, o comunque facilmente determinabile con le tecniche prima menzionate. Conseguentemente è possibile calcolare detti indice H/C e carbon index anche sulla miscela, secondo la formula data.

In alternativa, detti materiali campione possono essere campioni diversi del materiale sostanzialmente plastico ottenuti dal riciclo di materiale plastico. Vantaggiosamente, è consigliabile prendere materiali sostanzialmente plastici di diversa origine e/o di produttori diversi.

Secondo la presente invenzione, è particolarmente preferito realizzare dei materiali campione partendo da materiali sostanzialmente plastici ottenuto dal riciclo di materiale plastico, ed aggiungendo quantità dosate di altri polimeri e/o sostanze non polimeriche, di cui comunque è nota la proprietà "Px" quale il valore dell'indice H/C o il carbon index.

Vantaggiosamente, tali polimeri possono essere quelli già menzionati, ovvero polietilene, polipropilene, polivinilcloruro, polistirene, poliuretano, polietilentereftalato e cellulosa, mentre dette sostanze non polimeriche possono essere ad esempio legno, carbon black, grafite, carbonato di calcio, talco.

Gli spettri sui materiali campione che contengono almeno il 50% in peso di sostanze fondibili possono essere ottenuti effettuando

la misura dell'assorbimento della luce in riflessione dopo aver portato i medesimi materiali almeno parzialmente allo stato fuso.

Inoltre, la temperatura nelle condizioni di misura è preferibilmente compresa tra 140 e 300°C, ancora più preferibilmente tra 160 e 260°C, e la pressione nelle condizioni di misura è preferibilmente non inferiore a 2 bara, ancora più preferibilmente tra 3 e 300 bara.

Si è infatti osservato che queste condizioni di temperatura e pressione facilitano l'ottenimento di spettri ad elevata ripetibilità. Ad esempio, in condizioni di pressione bassa, ad esempio sub-atmosferica, si è osservata presenza di materiale allo stato gassoso che può generare spettri spuri, specialmente se il gas è sviluppato nella zona di misura (ad esempio, a causa della riduzione di pressione causata dalle perdite di carico).

Per ottenere gli spettri su cui effettuare la curva di calibrazione, è preferibile che tali materiali campione vengano processati in modo che lo spettro venga letto dal medesimo apparato che poi viene utilizzato nel processo della presente invenzione ed in condizioni di processo similari.

Preferibilmente, è inoltre vantaggioso realizzare più di uno spettro campione per ogni materiale campione. Ancora più preferibilmente, è vantaggioso realizzare più spettri campione per materiale campione ed in differenti condizioni di processo. In particolare, è preferito realizzare più spettri campione sul medesimo materiale campione a diverse temperature, pressioni e velocità del flusso di materiale campione.

Infatti, gli spettri possono variare significativamente a seconda di dette variabili (temperatura, velocità di flusso, pressione), ed in particolare a seconda della temperatura. Dette variabili che influiscono sullo spettro ottenuto verranno in seguito riferite come "variabili accessorie".

Se non tenute in conto, le variazioni di queste variabili accessorie possono quindi influire sulla qualità della curva di calibrazione realizzata a partire da detti spettri.

La richiedente ha tuttavia scoperto che è possibile ottenere
5 una ottima curva di calibrazione se si tiene in conto di dette variabili accessorie, in modo implicito od esplicito, come in seguito descritto.

Non vi sono particolari limitazioni sul misuratore di spettro che possa essere impiegato. Preferibilmente, detto misuratore di
10 spettro è uno spettrofotometro. Ancora più preferibilmente, detto 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
15 comprende i valori dello spettro per un numero discreto di numeri 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
20 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
25 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
30 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.

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

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

$j \in [1, M]$

dove:

- "M" è il numero di spettri campione valutati;
- "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 del parametro Px per il materiale campione "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 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 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 (ovvero l'uno combinazione lineare di due o più altri spettri), matematicamente è possibile regredire il sistema di M equazioni ottenendo i valori 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 dell'atomo di carbonio nell'etilene ha diverse armoniche superiori ("overtone"), per cui la presenza di questo doppio legame incrementa il segnale di assorbanza su diversi canali.

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

Secondo una prima modalità, i dati relativi agli assorbimenti degli spettri campione vengono sottoposti all'analisi ai componenti principali (PCA). Preferibilmente, vengono estratti da 5 a 15 componenti principali, ancora più preferibilmente da 8 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 campione "j". Questa modalità di applicazione della PCA si chiama
5 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 del parametro Px_j vengono sottoposti alla regressione ai
10 minimi quadrati parziali ("partial least squares" o "PLS").

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

15 Come per la PCR, secondo questa modalità vengono estratti preferibilmente da 5 a 15 componenti principali, ancora più preferibilmente da 8 a 11 componenti principali.

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

Come precedentemente indicato, la Richiedente ha verificato che le variabili accessorie hanno un effetto significativo sul risultato del calcolo dei coefficienti di regressione.

25 Figura 6 riporta diversi spettri ottenuti sullo stesso materiale campione a diverse temperature. È evidente che vi è un significativo effetto della temperatura. Ad esempio, sebbene la composizione dello spettro non sia facilmente decifrabile, si può notare che la distanza tra i minimi ed i massimi di assorbanza tende
30 a diminuire al crescere della temperatura.

Nonostante questo effetto rilevante sullo spettro, la Richiedente ha scoperto che, se vengono effettuati molteplici

spettri campione per ciascun materiale campione, variando dette variabili in modo da coprire l'intervallo che possa essere riscontrato nel processo di pirolisi della presente invenzione al momento della misura dello spettro di assorbimento, allora i metodi di regressione multivariata quali la PCR e/o PLS prima descritti sono in grado di rimuovere implicitamente l'effetto della temperatura. Detto in altro modo, la regressione rispetto ad un numero ristretto di componenti principali come prima descritto è in grado di selezionare la combinazione delle assorbanze di più canali in grado di massimizzare la risposta rispetto al parametro Px_j , che perciò limita l'effetto della temperatura, il quale invece appare come rumore residuo. Questa è la modalità implicita di riduzione dell'effetto della temperatura menzionata precedentemente.

In alternativa, secondo una modalità ancora più preferita, denominata modalità esplicita, è possibile tenere in conto esplicitamente delle variabili accessorie.

Secondo questa modalità, l'equazione di regressione lineare diventa:

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

$j \in [1, M]$

dove i simboli corrispondono a quanto già descritto nell'equazione di regressione lineare precedente, a parte VA_j che è la variabile accessoria nel corso della misura di assorbimento dello spettro campione "j" e NVA che è il numero delle variabili accessorie impiegate nel modello esplicito. Preferibilmente, detta variabile accessoria è la velocità (calcolata come rapporto tra portata volumetrica e sezione del condotto cavo) e/oppure la temperatura del materiale campione, ancora più preferibilmente è la temperatura del materiale campione.

Il modello quindi richiede *NVA* incognite addizionali. Come per la modalità implicita prima divulgata, è preferito applicare l'analisi di regressione sulle componenti principali (PCR), e più preferita è la regressione ai minimi quadrati parziali (PLS).

5 Preferibilmente, sia secondo la modalità esplicita che implicita, il numero di condizioni di processo applicate sul medesimo materiale campione variando almeno una variabile accessoria è almeno 8, preferibilmente tra 12 e 100.

È vantaggioso realizzare più di uno spettro campione nelle
10 medesime condizioni di processo (cioè a variabili accessorie, ad esempio temperatura e portata, sostanzialmente costanti).

Preferibilmente, sia secondo la modalità esplicita che implicita, il numero di spettri campione effettuati nelle medesime condizioni di processo è almeno 4, preferibilmente da 8 a 20.

15 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 spettri preparati allo stesso modo degli spettri campione utilizzati per determinare la curva di calibrazione "Cx", cioè realizzati su
20 materiale sostanzialmente plastico avente la proprietà "Px" nota o determinabile con un'analisi primaria come precedentemente illustrato.

Sorprendentemente, è stata trovata una modalità detta "a rotazione" che permette di ottenere una curva di calibrazione
25 particolarmente efficace nel predire i parametri di controllo "Px", in particolare l'indice di carbonio (carbon index) e l'indice H/C (H/C index).

Secondo detta modalità:

30 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;

- 5 B) viene effettuata la regressione multivariata, 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";
- 10 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;
- 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 ai passaggi B) e D).

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

In fase di produzione (cioè nel procedimento di pirolisi secondo la presente invenzione) l'analizzatore di spettro può essere
30 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 "A x " al calcolo del parametro di processo "O x ") 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 "O x ". In questo modo infatti si è osservato che è possibile tenere meglio in conto la presenza di eventuale materiale non allo stato fuso nel condotto cavo ove si effettua la misura dello spettro.

Preferibilmente, detto materiale sostanzialmente plastico è
25 costituito da composizioni di plastiche diverse. Ancora più preferibilmente, dette composizioni 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.

30 Alternativamente, od in combinazione, dette composizioni di 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.

Preferibilmente, detto materiale sostanzialmente plastico è
5 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.

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
10 75 e 90.

In certe forme di realizzazione, detto materiale
sostanzialmente plastico contiene 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
15 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-
20 410, 2012, DOI 10.1351/PAC-REC-10-12-04), materiali metallici come
ad esempio alluminio e ferro, e/o materiali inerti.

Opzionalmente, detto materiale sostanzialmente plastico può
contenere filler inorganici quali ad esempio silice, ossido di
titanio, talco, coke, grafite, carbon black, carbonato di calcio.
25 In certe forme di realizzazione, detti filler possono essere presenti
in quantità 0.01 - 10%, preferibilmente 0.1-5%, rispetto al peso
complessivo del materiale sostanzialmente plastico. In certe forme
di realizzazione, il materiale sostanzialmente plastico ha un
residuo finale inorganico (ceneri), misurato secondo la modalità
30 descritta nel presente documento, è almeno lo 0.01%, preferibilmente
tra lo 0.1% ed il 20%, più preferibilmente tra 0.4 e 12%, ancora più
preferibilmente tra 1.1% e 7%, rispetto al peso del materiale

sostanzialmente plastico.

Opzionalmente, detto materiale sostanzialmente plastico può contenere additivi bromurati e clorurati impiegati per rendere il materiale plastico ignifugo o comunque impartire proprietà di ritardo alla 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.

Opzionalmente, detto materiale sostanzialmente plastico può contenere 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 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 sulla cima un incremento 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 anche 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.

5 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, cioè la frazione sostanzialmente plastica che rimane dopo aver recuperato alcune
10 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 (cioè come monoplastica) di determinate plastiche. Tipicamente, in un processo di selezione (*sorting*) si
15 riescono ad estrarre flussi di plastica sostanzialmente pura (ovvero 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
20 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
25 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
30 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 o 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
5 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 sonda in grado di emettere luce è costituita da una o più fibre ottiche. Secondo una ulteriore modalità preferita, detto sistema di rilevamento otticamente
10 accoppiato con detta sonda è anch'esso costituito da una o più fibre ottiche.

Secondo una modalità preferita, detta sonda in grado di emettere luce e detto sistema di rilevamento otticamente accoppiato con detta sonda sono integrati in un unico dispositivo avente entrambe le
15 funzioni.

Secondo una ulteriore modalità preferita, in detto dispositivo integrato, sia detta sonda in grado di emettere luce sia detto sistema di rilevamento otticamente accoppiato con detta sonda sono costituiti da fibre ottiche.

In questa modalità, preferibilmente le fibre ottiche relative alla sonda in grado di emettere luce sono poste al centro di detto dispositivo integrato mentre le fibre ottiche relative al sistema di rilevamento otticamente accoppiato con detta sonda sono poste in periferia, preferibilmente equispaziate lungo una circonferenza
20 passante per detto centro.

Secondo una forma di realizzazione, detto apparato per misurare almeno una proprietà "Px" di un materiale sostanzialmente plastico comprende anche un mezzo per misurare la temperatura del materiale sostanzialmente plastico.

Detto mezzo per misurare la temperatura può essere un qualsiasi
30 mezzo noto nell'arte, quale ad esempio una termocoppia, una

termoresistenza (quale una "PT100" od una "PT1000"), o un misuratore ad infrarossi.

Vantaggiosamente, la distanza minima tra la zona di lettura della temperatura e la zona dove viene misurato lo spettro in riflessione è non superiore a 100 mm, preferibilmente non superiore
5 30 mm, ancora più preferibilmente non superiore a 3 mm.

Preferibilmente, il mezzo per misurare la temperatura è una termocoppia e detto dispositivo integrato comprendente detta sonda in grado di emettere luce e detto sistema di rilevamento otticamente
10 accoppiato con detta sonda comprende inoltre detta termocoppia.

Si è infatti osservato che gli spettri di assorbimento rilevati da detto sistema di rilevamento otticamente accoppiato con detta sonda per il rilevamento della luce riflessa dipendono dalla temperatura del materiale sostanzialmente plastico illuminato da
15 detta luce, e che se la misura della temperatura è integrata in detto dispositivo si ha una migliore ripetibilità della misura.

Preferibilmente, il materiale sostanzialmente plastico alimentato al reattore nel passaggio a) è portato almeno parzialmente allo stato fuso mediante riscaldamento in una apparecchiatura detta
20 di preriscaldamento. Detta apparecchiatura di preriscaldamento può essere un estrusore monovite, un estrusore bivate o 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 (HCl).

Allo scopo, può essere vantaggioso alimentare a detta
25 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 additivi sono preferibilmente composti degli elementi del gruppo IA e IIA. Ancora più preferibilmente sono gli ossidi, idrossidi,
30 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 di sodio, ossido di potassio, idrossido di potassio, carbonato di potassio o 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.

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 o 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*), 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
5 reattori in cui vi è una superficie libera (*free surface*).

Preferibilmente il reattore è un reattore agitato con una superficie libera.

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

Per separatore per condensazione (*separator by condensation*) si intende qualsiasi apparecchiatura che riceve un fluido allo stato
15 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 serpentine all'interno delle quali scorre un fluido termovettore in
grado di asportare il calore dal fluido allo stato gassoso
20 processato.

Possono essere utilizzate anche altre modalità di sottrazione di calore, ad esempio, alternativamente o in combinazione, il separatore 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
variando l'altezza di detta fase liquida, in quanto solo la serpentina che non si trova allagata è in grado di assorbire calorie
30 dal vapore da condensare. Ciò permette quindi un'efficace regolazione della potenza del condensatore.

Alternativamente, il separatore per condensazione può essere

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.

5 Impiegando un separatore per condensazione di tipo colonna di distillazione si ottiene anche un migliore frazionamento dei vapori in ingresso, cioè la separazione tra componenti più altobollenti che vengono condensate e componenti più bassobollenti che rimangono in fase vapore, in quanto ogni stadio di equilibrio permette un

10 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

15 presente nei vapori in ingresso, che finisce raccolto nella fase liquida.

Qualsiasi tecnica nota nell'arte può essere utilizzata per mantenere la pressione nel reattore di pirolisi ad un valore definito.

20 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.

25 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.

30 Detto dispositivo di perdita di carico controllabile può essere preferibilmente del tipo a perdita di carico concentrata quale ad esempio una valvola di laminazione, oppure a perdita di carico distribuita (tubo a sezione variabile) oppure ancora un dispositivo barometrico (quale ad esempio una guardia idraulica).

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.

Vantaggiosamente, i due sistemi di controllo (regolazione della potenza del separatore per condensazione e regolazione sul dispositivo di perdita di carico controllabile) possono essere combinati insieme.

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 1.1 e 4 bara oppure 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 in cui 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 determinazione del valore della proprietà "Px" di detto materiale sostanzialmente plastico mediante detta almeno una misura analitica "Ax" è impiegata per impostare almeno un parametro "Ox" del processo di pirolisi.

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

portata del materiale sostanzialmente plastico nel reattore di pirolisi ed una combinazione di detti parametri.

L'impostazione ("set point") di detto almeno un parametro "Ox" è calcolata in base alla determinazione del valore di detta almeno una proprietà "Px".

Detto calcolo vantaggiosamente può essere una semplice 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 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 divulgati) al fine di portare la differenza tra detti due valori a zero. A tale scopo può essere 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.

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

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 di C21 e superiori (in seguito denominati con: "C21+") pari al più al 3,5%.

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.

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%.

La richiedente della presente invenzione ha osservato che è vantaggioso definire un Indice Complessivo (in seguito riferito anche come "Overall Index" abbreviato "O.I."). Detto indice è definito come il Carbon Index (C.I) moltiplicato per l'indice H/C (così come definiti nella presente invenzione) diviso per 10000:

$$O.I. = \frac{[C.I.] \cdot [H/C \text{ idx}]}{10000}$$

Secondo una modalità preferita della presente invenzione, il parametro "Ox" è determinato mediante un'espressione che è una funzione dell'Indice Complessivo (O.I.).

Secondo una modalità particolarmente preferita della presente invenzione, il parametro "Ox" è la pressione di pirolisi e detta pressione di pirolisi, alias "Ox", è impostata ad una pressione pari almeno ad una pressione soglia PS quando detto indice "Overall index" O.I. risulta maggiore o uguale a 0.7, e ad una pressione inferiore a detta pressione soglia quando detto indice "Overall index" O.I. risulta minore di 0.7. Preferibilmente detta pressione soglia PS è almeno 1.5 bara, ancora più preferibilmente tra 2 e 2.9 bara, in particolare 2.5 bara. Generalmente detta modalità permette di raggiungere i risultati migliori.

Infatti, applicando tale criterio negli Esempi da 1 a 11 dell'invenzione si è ottenuta una resa in C5-C12 pari almeno al 30%, e contemporaneamente una resa di C21 e superiori (C21+) pari al più al 3%.

ESEMPIO DI APPARATO PER IL PROCEDIMENTO DELL'INVENZIONE

La figura 7 illustra schematicamente un esempio di un apparato per il procedimento 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 (51) per favorire il mantenimento della pressione all'interno del reattore;

- un secondo reattore (71) che sottopone i vapori di pirolisi (52) provenienti dal reattore di pirolisi (70) ad un trattamento termico o termocatalitico;

- un primo dispositivo per il controllo della pressione (72), 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) 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) 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 riceverlo.

ESEMPI DI REALIZZAZIONE DEL CONTROLLO DI PRESSIONE SECONDO L'INVENZIONE

La figura 8 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

5 sensore di livello (LT) e sistema di regolazione del livello mediante modulazione dell'apertura della valvola (78) sull'uscita dei condensati (62).

Il reattore di pirolisi (70) riceve in ingresso il materiale
5 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), opzionale, riceve i vapori di pirolisi da detto reattore di pirolisi (70) e li invia ad un
10 separatore per condensazione (75). La regolazione dell'apertura è data dal segnale (85).

Il separatore per condensazione (75), in Figura 8, è un condensatore ad allagamento: il fluido condensato allaga la parte inferiore del condensatore, e la condensazione è effettuata mediante
15 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 la camicia sulla parete laterale di detto condensatore).

20 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 del fluido condensato (62) e quindi il livello di allagamento del
25 condensatore ad allagamento (75).

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

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

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

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.

10 Il segnale di pressione del reattore di pirolisi (80) può essere il risultato dell'elaborazione di più trasduttori di pressione, come spiegato in seguito; 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
15 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 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
20 il valore sul quadro di comando dell'impianto, oppure può essere in remoto, ovvero provenire da un segnale di impostazione esterno.

Detto segnale esterno può essere un set point (81) calcolato in base ad uno o più parametri letti sul materiale sostanzialmente
25 plastico in arrivo nel reattore di pirolisi (54). Ad esempio, detto set point di pressione può essere una espressione in cui le variabili sono l'indice H/C (H/C index) e l'indice di carbonio (carbon index) di detto materiale sostanzialmente plastico, misurate da un analizzatore in linea o fuori linea (AT INPUT).

Il controllore di pressione (PIC) legge detto segnale di
30 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.

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 ,

- 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 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%.

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.

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

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

Prima di effettuare il prelievo del campione per l'analisi GPC, gli olii di pirolisi contenuti in bottiglie Schott sono stati
10 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
15 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
20 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:

- 25 - 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
- 30 - 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 304L, rivestiti internamente in PTFE per rendere inerte la superficie interna. La strumentazione usata è un μ GC 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
- Modulo 2: 10 m PPQ con iniettore non riscaldato
- 10 - 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 trasporto: Argon (essenziale per l'analisi dell'idrogeno).
- 15 - 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.

Ogni modulo analizza solo alcuni composti specifici:

- 20 - 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.

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

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 =
 5 1 %mol; ANIDRIDE CARBONICA = 0.5 %mol; BUTENE-1 = 1 %mol; BUTENE-2
 (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.

10 - Bombola 2: BENZENE = 0.0302 %mol; TOLUENE = 0.0323 %mol;
 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.
 15 È stata quindi utilizzata la taratura di composti sufficientemente
 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
5 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 porta-campione in acciaio inossidabile,
10 è stato posto insieme al porta-campione sul crogiolino di platino
dell'analizzatore TGA. L'utilizzo del porta-campioni 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:

15 - 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
20 a velocità controllata ($v = 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$) fino a 400°C.

- 3° passaggio (termo-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.

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

- 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
30 residuo a 800°C.

- 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.

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

ESEMPI

Materia prima

Si è ritenuto opportuno utilizzare sia alcuni campioni di
 10 materiale sostanzialmente plastico da riciclo che materia prima vergine (ovvero non proveniente da riciclo ma da sintesi). Il materiale sostanzialmente plastico da riciclo impiegato è il Plasmix, ovvero l'insieme delle plastiche eterogenee incluse negli imballaggi post-consumo e non recuperate come singoli polimeri in
 15 detti impianti di pretrattamento di un impianto di riciclo della plastica. Sono stati in particolare selezionati quattro campioni di Plasmix aventi diverso indice H/C e diverso carbon index.

È stata utilizzata anche materia prima vergine, di cui la
 composizione è quindi nota e costante per facilitare la ripetibilità
 20 degli esperimenti. Inoltre, combinando materia prima di riciclo con materia prima vergine è stato possibile ampliare la base di miscele polimeriche valutate, in modo da incrementare l'intervallo di rapporti H/C e carbon index impiegati.

I materiali vergini utilizzati sono stati i seguenti:

25

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%

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

	MESCOLA				
	PAT1	PAT2	PAT3	PAT4	PAT5
PE	70.00	51.60	46.60	42.10	52.58
PP	30.00	22.20	20.00	18.00	22.55
PS	0.00	2.50	27.00	5.30	8.70

PET	0.00	2.50	5.40	26.50	8.60
CELL	0.00	20.20	0.00	7.10	6.83
PVC	0.00	1.00	1.00	1.00	0.75

In base al contenuto di atomi di carbonio e idrogeno delle materie prime utilizzate (indicate nella precedente tabella) si sono calcolati l'indice di carbonio (carbon index) ed il rapporto idrogeno/carbonio (H/C index), secondo le equazioni fornite in precedenza.

Per le 5 mescole PAT1, PAT2, PAT3, PAT4 e PAT5 impiegate si possono quindi calcolare i seguenti valori di indice H/C ed indice di carbonio:

10

	MESCOLA				
	PAT1	PAT2	PAT3	PAT4	PAT5
H/C index	100	95	83	83	90
C.I.					
Carbon Index	86	76	86	77	81
H/C ALTO (>90)	+	+	-	-	0
Carbon Index ALTO (>80)	+	-	+	-	0

Detti rapporti H/C e carbon index sono stati anche calcolati sui materiali sostanzialmente plastici Plasmix da riciclo B01, B02, B03 e B04 utilizzati nella sperimentazione:

15

	MATERIALE DA RICICLO			
	B01	B02	B03	B04
H/C index	95.10	90.56	87.73	70.27
C.I.				
Carbon Index	82.90	79.60	82.50	78.80

H/C ALTO (>90)	+	+	-	-
Carbon Index ALTO (>80)	+	-	+	-

Analizzando le due tabelle, si evince che PAT1 e PAT2 sono mescole caratterizzate da un alto indice H/C, PAT3 e PAT4 da un basso indice H/C; mentre PAT1 e PAT3 hanno un alto carbon index (entrambe 5 86) e PAT2 e PAT4 un basso carbon index (entrambe 76).

In questo modo è possibile analizzare il comportamento dei materiali di pirolisi rispetto alle due variabili indicate (indice H/C ed indice di carbonio).

Anche nei materiali di riciclo, due (B01, B02) si caratterizzano per un alto indice H/C mentre altre due (B01, B03) per un alto carbon index. 10

La mescola PAT 5 è la composizione media delle 4 precedenti (PAT1, PAT2, PAT3 e PAT4) ed è stata utilizzata per validare il modello e la sperimentazione.

15 **Mescole impiegate per produrre le curve di calibrazione e per la validazione delle medesime**

La seguente tabella illustra la composizione delle mescole preparate ed utilizzate per preparare le curve di calibrazione e per la verifica delle medesime.

20 Nella tabella, la colonna "Mescola" indica il nome della mescola; "Base" indica la base utilizzata. Le percentuali sono calcolate rispetto al solo peso di base utilizzata e non a tutto il peso della mescola. Ad esempio, la mescola "M03" è realizzata con B01 + 4% di LDPE, ovvero con una mescola che comprende 100 parti di 25 B01 e 4 parti di LDPE.

Mescola	Base	LDPE	PS	PP	PVC	CELL	PET	H/C idx	C.I.
M01	B01							82.9	82.9
M02	B01	2%						82.9	82.9
M03	B01	4%						82.9	83.0
M04	B01							82.9	82.9
M05	B01		1%					82.9	83.0
M06	B01		4%					82.9	83.2
M07	B01							82.9	82.9
M08	B01			1%				82.9	82.9
M09	B01			3%				82.9	83.0
M10	B01							82.9	82.9
M11	B01				1%			82.9	82.4
M12	B01				4%			82.9	81.1
M13	B02							82.9	79.6
M14	B02	1%						82.9	79.7
M15	B02	3%						82.9	79.8
M16	B02							82.9	79.6
M17	B02		1%					82.9	79.7
M18	B02		3%					82.9	80.0
M19	B02							82.9	79.6
M20	B02					4%		82.9	79.0
M21	B02							82.9	79.6
M22	B02						2%	82.9	79.2
M23	B02						4%	82.9	78.9
M24	B02							82.9	79.6
M25	B02			2%				82.9	79.7
M26	B02			4%				82.9	79.8
M27	B02							82.9	79.6
M28	B02				1%			82.9	79.2
M29	B02				3%			82.9	78.4
M30	B03							82.9	82.5
M31	B03	1%						82.9	82.6
M32	B03	4%						82.9	82.7
M33	B03							82.9	82.5
M34	B03		2%					82.9	82.7
M35	B03		4%					82.9	82.9
M36	B03							82.9	82.5
M37	B03			1%				82.9	82.6
M38	B03			4%				82.9	82.7
M39	B03							82.9	82.5
M40	B03				2%			82.9	81.6
M41	B03				4%			82.9	80.8
M42	B04							82.9	78.8
M43	B04				1%			82.9	78.3
M44	B04				3%			82.9	77.5
M45		89%	11%		0.50%			82.9	86.2
M46		83%	15%		2%			82.9	85.8

M47		79%	20%		1%			82.9	86.6
M48		94%	5%		1.50%			82.9	85.3
M49		74%	25%		1%			82.9	86.9
M50		92%	8%					82.9	86.0
M51		96%	2.50%		1.50%			82.9	85.2

Apparato utilizzato per determinare le curve di calibrazione, ed in seguito utilizzato per alimentare il reattore di pirolisi, e condizioni di processo

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

- sezione di alimentazione, dotata di una tramoggia ed un profilo della vite con elementi di trasporto;
- 10 - sezione di fusione e miscelazione, in cui vengono utilizzati elementi di impastamento (kneading) e miscelazione (mixing), più un elemento a profilo sinistro per assicurare il riempimento;
- sezione di degasaggio, dove è ridotta la pressione
15 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
20 nocciolo della vite è aumentato.

L'estrusore è dotato di un sistema di controllo del riscaldamento e raffreddamento per regolare la temperatura del cilindro nelle sezioni dell'estrusore prima indicate.

25 L'uscita dell'estrusore è collegata ad un condotto cavo della tipologia indicata in Figura 1, dove è collegato un dispositivo integrato comprendente sia una sonda per l'emissione della luce che detto sistema di rilevamento otticamente accoppiato. Il dispositivo integrato impiegato allo scopo è una sonda in riflessione in titanio

con finestra in zaffiro e fibre ottiche (7 da 400 micrometri più altre 7 da 600 micrometri) sia per la sonda per l'emissione della luce (centrali) che per il sistema di rilevamento otticamente accoppiato (periferico). Detto dispositivo integrato è collegato ad
5 uno spettrometro a trasformata di Fourier (FTIR) con detector InGaAs, intervallo spettrale 12800-4000 cm^{-1} , risoluzione 2 cm^{-1} e dotato di PC industriale più interfaccia Modbus per comunicazione con il sistema di controllo distribuito (DCS) dell'impianto di pirolisi. Lo spettrometro impiegato è un Bruker Matrix-F.

10 Detto condotto cavo comprende anche un trasduttore di temperatura per la misura della temperatura del materiale sostanzialmente plastico, che si estende all'interno di detto condotto per circa 1/3 del diametro interno di detto condotto, ed un trasduttore di pressione.

15 L'uscita di detto condotto cavo è collegata ad un orifizio che ha lo scopo di assicurare il mantenimento della pressione richiesta in detto condotto cavo.

L'estrusore è alimentato in tramoggia da tre dosatori gravimetrici.

20 Durante le prove effettuate per realizzare le curve di calibrazione, e per gli esempi dove le mescole sono alimentate in batch, il fuso di materiale sostanzialmente plastico è fatto passare attraverso una filiera, quindi un bagno d'acqua e granulato. Nelle prove di pirolisi in continuo invece il fuso di materiale
25 sostanzialmente plastico è inviato al reattore di pirolisi.

La velocità della vite dell'estrusore è stata mantenuta sufficientemente elevata per assicurare che la tramoggia dell'estrusore si mantenesse vuota.

Prove per realizzare le curve di calibrazione

30 Per ciascuno dei materiali campione sono state realizzate prove a 4 temperature differenti (170 - 190 - 210 - 230°C, intervallo quindi ridotto rispetto a quello impiegato negli spettri

rappresentati in Figura 6) e 3 portate differenti (corrispondenti ad una velocità media nel condotto, calcolata come portata volumetrica su area del condotto cavo, pari a 1, 1.5 e 2 mm/s). La pressione misurata nel condotto cavo, in prossimità del punto di
5 misura degli spettri è stata variabile a seconda delle prove e dei materiali campione, ma sempre compresa tra 5 e 200 bara.

Sono stati inoltre acquisiti 10 spettri per ogni condizione, per un totale quindi di 120 spettri per ogni materiale campione.

Determinazione delle curve di calibrazione "Cx"

10 Le curve di calibrazione sono state determinate secondo la modalità "a rotazione" descritta in precedenza, selezionando 7 materiali campione per la verifica e $51-7=44$ materiali campione come campioni di calibrazione per la regressione multivariata. Si è effettuato il secondo giro selezionando altri 7 materiali campione
15 (diversi dai primi) per la verifica ed i rimanenti come campioni di calibrazione per la regressione multivariata. Si è proceduto allo stesso modo per un complessivo di 6 giri. Si è proceduto allo stesso modo anche per il settimo ed ultimo giro, eccetto che i materiali campione usati per la verifica sono stati i rimanenti $51-7*6=9$ non
20 ancora utilizzati in verifica, ed i 42 rimanenti come campioni di calibrazione per la regressione multivariata.

È stata impiegata la modalità implicita, in cui quindi le variabili di processo quali temperatura, pressione e velocità agiscono implicitamente nel modello, e non come parametri
25 addizionali.

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
30 la modalità a rotazione descritta 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.

Figura 3 riporta il risultato, da cui si evince che l'errore quadratico medio in predizione scende a valori molto bassi già utilizzando le prime 5 componenti (NC=5).

Considerando che per NC=11 si arriva molto vicino al minimo dell'errore di predizione, è stato scelto di utilizzare la curva di calibrazione comprendente le prime 11 componenti (NC=11).

Accuratezza della predizione delle curve di calibrazione "Cx"

Le Figure 4 e 5 mostrano rispettivamente l'indice H/C e l'indice di carbonio calcolato con detta curva di calibrazione, a confronto con il valore H/C "true", cioè determinato in base all'analisi primaria. Da queste Figure si evince chiaramente la capacità predittiva del metodo divulgato nella presente invenzione e la notevole accuratezza di detta predizione.

Apparato di pirolisi utilizzato per gli Esempi di pirolisi ("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;
- un sistema di agitazione di detto reattore, dotato di agitatore ad ancora, bassa velocità di rotazione (tip velocity

circa. 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;

5 - 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;

10 - 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 di temperatura inferiori a 5°C);

15 - un indicatore di livello, mediante l'uso di un sensore differenziale di pressione che legge il battente idrostatico nel reattore (differenza di pressione tra testa e fondo del reattore);

20 - 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;

25 - una valvola di regolazione del flusso di gas in uscita dal reattore interposta tra detto reattore e detto condensatore;

30 - un sistema di regolazione della pressione del reattore che legge il valore di pressione di detto trasduttore di pressione ed agisce in retroazione su detta valvola di regolazione, in modo da assicurare una elevata stabilità della pressione (oscillazioni di pressione inferiori a 50 mBar);

- un pallone espandibile collegato ermeticamente

all'uscita superiore di detto condensatore atto a raccogliere la frazione gassosa che non viene condensata;

5 - 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;

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

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

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

15 - un apparato per l'alimentazione del materiale sostanzialmente plastico almeno parzialmente allo stato fuso al reattore di pirolisi, comprendente il sistema di misura ed analisi degli spettri sul materiale plastico descritto in precedenza;

20 - un dosatore gravimetrico per il dosaggio della miscela polimerica granulata nella tramoggia di detto estrusore bivate per il dosaggio della miscela polimerica granulata nel reattore.

Esempi di preparazione della miscela di polimeri granulata

25 Sono state preparate le mescole (PAT1, PAT2, PAT3, PAT4, PAT5) come da tabella delle composizioni fornita. Ad esempio è stata preparata la mescola "PAT1" comprendente i seguenti materiali:

 42 parti di polietilene a bassa densità (LDPE) tipo Riblene® FC20 prodotto da Versalis;

30 24 parti di polietilene lineare a bassa densità (LLDPE) tipo Flexirene® CL10 prodotto da Versalis;

 4 parti di polietilene ad alta densità (HDPE) tipo Eraclene®

BC82 prodotto da Versalis;

30 parti di polipropilene (PP) tipo ISPLEN® PP040 prodotto da Repsol.

In un estrusore bivate Coperion ZSK 26, le mescole così
5 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'estrusore 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
10 diametro e lunghezza pari a circa 3 mm. Sono state in tal modo
prodotte le miscele dei polimeri granulati PAT1, PAT2, PAT3, PAT4 e
PAT5.

Esempi di pirolisi da 1 a 8 (comparativi e secondo l'invenzione)

Gli esempi da 1 ad 8 sono stati realizzati con i polimeri
15 granulati e le pressioni indicate nella seguente tabella:

Esempio Numero	[#]	1	2	3	4	5	6	7	8
Secondo invenzione o comparativo		COMPAR ATIVO	INVENZI ONE	COMPAR ATIVO	INVENZI ONE	COMPAR ATIVO	INVENZI ONE	INVENZI ONE	COMPAR ATIVO
Miscela polimeri	[-]	PAT1	PAT1	PAT2	PAT2	PAT3	PAT3	PAT4	PAT4
Pressione	bara]	Atm.	5	Atm.	5	Atm.	5	Atm.	5

Nel reattore dell'"Apparato 1" prima descritto è stata caricata
a temperatura ambiente la miscela di polimeri granulata indicata
20 fino al raggiungimento di 1/3 del volume geometrico del reattore.
Il bocchello per l'eventuale ingresso del polimero fuso
dall'estrusore non è stato usato ed è stato tappato.

La valvola di regolazione del flusso di gas in uscita dal
reattore è stata manualmente impostata a piena apertura.

25 È stato quindi iniettato azoto dal basso mediante il tubo
pescante, aprendo completamente la valvola di regolazione fine del

flussimetro.

I gas contenuti nel reattore sono stati quindi asportati per un tempo pari a 24 ore, in modo da assicurare l'eliminazione dell'ossigeno.

5 Le valvole sull'uscita dei prodotti gassosi e liquidi dal condensatore sono state quindi chiuse. Subito dopo si è proceduto ad interrompere l'erogazione dell'azoto. Si è quindi proceduto a collegare il pallone espandibile per la raccolta dei gas prodotti ed il contenitore di ricezione per la raccolta dei liquidi prodotti.

10 Le valvole all'uscita dei prodotti gassosi e liquidi dal condensatore sono state quindi riaperte.

La valvola di regolazione del flusso di gas in uscita dal reattore è stata impostata in regolazione automatica al valore scelto per la prova (in questo Esempio, 0 barg = 1 bara).

15 È stato quindi iniettato azoto dal basso mediante il tubo pescante, ma impostando una portata bassa, selezionata in modo che la quantità di azoto raccolta nel pallone espandibile prima della sostituzione del medesimo non superi il 30% del volume massimo del pallone.

20 La modalità qui sopra descritta per la realizzazione degli esempi 1-8 verrà in seguito definita come "Assetto A1".

È stato acceso il sistema di termoregolazione del reattore, impostando il seguente programma:

1. prima rampa di riscaldamento di 4 gradi al minuto, fino al
25 raggiungimento di 380°C;

2. mantenimento della temperatura di 380°C per 3 ore;

3. seconda rampa di riscaldamento di 2 gradi al minuto, fino al
raggiungimento di 430°C;

4. mantenimento della temperatura di 430°C per 3 ore;

30 5. terza rampa di riscaldamento di 2 gradi al minuto, fino al raggiungimento di 480°C;

6. mantenimento della temperatura di 480°C per 3 ore;

7. spegnimento del riscaldamento.

Il profilo di temperatura vs tempo qui sopra descritto verrà in seguito definito come "Profilo T1".

Pulizia

5 Dopo 12 ore dal termine del programma, è stata verificato che la temperatura del reattore fosse inferiore a 60°C e si è proceduto ad interrompere l'erogazione di azoto, chiudere le valvole per l'intercettazione del prodotto liquido e gassoso in uscita dal condensatore ed aprire la flangia del reattore.

10 L'interno del reattore è stato accuratamente pulito in modo da far cadere all'interno di esso tutto il pulviscolo e i depositi eventualmente formati sulle parti che sono state a contatto con il liquido e con il gas prodotto.

Analisi

15 Si è quindi proceduto a rimuovere completamente tutto il materiale solido dal fondo del reattore ed a pesarlo, ed a staccare il contenitore di ricezione dei liquidi ed il pallone espandibile.

Il liquido contenuto nel contenitore di ricezione dei liquidi è stato pesato e quindi sottoposto a ultracentrifugazione
20 (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 frazione di cere) e il surnatante (in seguito riferito come frazione
25 di olio).

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

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

La percentuale di residuo carbonioso (char) è stata calcolata

dividendo il peso della frazione solida 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
5 dei pesi della frazione di cera, di residuo carbonioso (char) 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
10 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
15 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
20 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
25 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).

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

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

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 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 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. Il peso del gas prodotto invece è stato calcolato per differenza tra il peso del materiale alimentato in pirolisi e la somma dei pesi dei materiali delle frazioni olio, cera e residuo solido (char):

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

f_{GAS} invece è stato quindi calcolato dal rapporto tra M_{GAS} e M_{FEED} .

La seguente tabella sintetizza le condizioni di pirolisi per gli Esempi ed Esempi comparativi da 1 a 8 del brevetto:

Numero esempio	[#]	1	2	3	4	5	6	7	8
Comparativo / Invenzione	[-]	Comp.	Inv.	Comp.	Inv.	Comp.	Inv.	Inv.	Comp.
Assetto	[#]	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1
Profilo Temp.	[#]	T1	T1	T1	T1	T1	T1	T1	T1
Miscela polimeri	[-]	PAT1	PAT1	PAT2	PAT2	PAT3	PAT3	PAT4	PAT4
Pressione	[bara]	Atm.	5	Atm.	5	Atm.	5	Atm.	5

Gli esempi 9, 10 ed 11 sono stati eseguiti nelle medesime condizioni di assetto e profilo termico degli esempi 1-8 (assetto A1 e profilo di temperatura T1). La pressione è stata fissata a 3 bara. L'obiettivo infatti era la valutazione della ripetibilità e quindi l'affidabilità dei risultati ottenuti e, come da prassi spesso seguita nel disegno degli esperimenti (DOE, design of experiments), si è scelto di ripetere il punto centrale 3 volte.

La miscela utilizzata per tutti e tre gli Esempi è stata la PAT5, che come già riportato in precedenza ha una composizione che è la media delle composizioni PAT1, PAT2, PAT3 e PAT4. La miscela è stata estrusa formando un polimero granulato come per gli Esempi da 1 a 8.

Esempi di pirolisi da 12 a 13 (comparativi e secondo l'invenzione)

Gli Esempi secondo l'invenzione e gli Esempi comparativi 1 e 2 (miscela polimeri PAT1, pressione di pirolisi 1 e 5 bara) sono stati ripetuti, ma utilizzando un diverso profilo termico ora descritto.

Sul sistema di termoregolazione del reattore è stato impostato il seguente programma:

1. rampa di riscaldamento di 4 gradi al minuto, fino al raggiungimento di 430°C;
2. mantenimento della temperatura di 430°C per 6 ore;
3. spegnimento del riscaldamento.

La differenza rispetto agli Esempi precedenti è quindi che la durata del trattamento di pirolisi è stata ridotta da 9 a 6 ore (più tempo di rampa), ed è stata scelta come temperatura di trattamento la temperatura dello stadio intermedio a 430°C.

Il profilo di temperatura così modificato verrà in seguito riferito come "Profilo T2". Il grafico in figura 9 illustra la differenza. Gli esempi 12 e 13 sono stati condotti impiegando la miscela di polimeri PAT1. La pressione impostata è stata atmosferica per l'esempio 12 e 5 bara per l'esempio 13.

Esempio 14

Questo esempio è relativo all'impianto di pirolisi gestito in modalità semi-continuo, e secondo l'assetto "A2" meglio specificato qui di seguito:

5 - il bocchello dell'"Apparato 1" per l'eventuale ingresso di polimero dall'estrusore è stato aperto e collegato all'apparato per l'alimentazione del materiale sostanzialmente plastico almeno parzialmente allo stato fuso al reattore di pirolisi descritto in precedenza. La miscela di polimeri granulata PAT2 non è stata
10 caricata inizialmente nel reattore, come invece fatto negli Esempi 1-13 precedentemente illustrati. La miscela di polimeri granulata PAT2 è stata invece alimentata nella tramoggia del dosatore gravimetrico che alimenta l'estrusore. La velocità della vite dell'estrusore è stata regolata in modo da assicurare che la
15 tramoggia dell'estrusore rimanesse vuota ("a bocca affamata"). La portata del dosatore gravimetrico è stata regolata in modo che il livello del reattore, mantenuto a 430°C, fosse pari al 40% del volume totale del reattore. La portata volumetrica del polimero in uscita dall'estrusore è stata calcolata dividendo la portata massica
20 impostata sul dosatore per la densità del polimero fuso. Prima di avviare l'alimentazione del materiale sostanzialmente plastico, l'atmosfera del reattore di pirolisi è stata inertizzata mediante l'ingresso di azoto come gas inerte, come fatto negli esempi precedenti. La valvola di regolazione del flusso di gas in uscita
25 dal reattore è stata impostata in regolazione automatica al valore scelto per la prova, come già fatto negli Esempi precedenti. E' stato atteso un tempo pari a 6 ore per stabilizzare la reazione e le regolazioni, durante il quale è stato chiuso l'ingresso di azoto. Finito il tempo di stabilizzazione, è stato misurato il tempo di
30 residenza, calcolato dividendo detta portata per la densità del materiale sostanzialmente plastico alimentato allo stato fuso e per il volume utilizzato del reattore (40% del totale, come detto), che

Mescola polimeri	[-]	PAT1	PAT1	PAT2	PAT2	PAT3	PAT3	PAT4	PAT4
Pressione	[bara]	Atm.	5	Atm.	5	Atm.	5	Atm.	5
H/C index	[0-100]	100	100	95	95	83	83	83	83
C.I. Carbon Index	[0-100]	86	86	76	76	86	86	77	77
Overall index	[0-1]	0.86	0.86	0.72	0.72	0.71	0.71	0.64	0.64
Resa C5-C12	[wt.%]	36%	61%	34%	49%	47%	58%	33%	32%
Resa C21+	[wt.%]	3.70%	0.24%	22.30%	2.08%	3.80%	0.72%	2.90%	10.10%
THF	[wt.%]	0.025%	0.08%	0.04%	0.11%	0.02%	0.07%	0.07%	0.06%
Benzoic acid	[wt.%]	0.03%	0.00%	0.42%	0.08%	1.30%	1.00%	2.00%	2.10%
Isobutene	[wt.%]	0.77%	0.32%	0.34%	0.20%	0.25%	0.22%	0.18%	0.37%
Qualità prodotto	[+/-]	-	+	-	+	-	+	+	-

Numero esempio	[#]	9	10	11	12	13	14
Comparativo / Invenzione	[-]	Inv.	Inv.	Inv.	Comp.	Inv.	Inv.
Assetto	[#]	A1	A1	A1	A1	A1	A2
Profilo Temp.	[#]	T1	T1	T1	T2	T2	T2
Mescola polimeri	[-]	PAT5	PAT5	PAT5	PAT1	PAT1	PAT2
Pressione	[bara]	3	3	3	Atm.	5	5
H/C index	[0-100]	90	90	90	100	100	95
C.I. Carbon Index	[0-100]	81	81	81	86	86	76
Overall index	[0-1]	0.729	0.729	0.729	0.86	0.86	0.72
Resa C5-C12	[wt.%]	47%	49%	48%	33%	55%	50%
Resa C21+	[wt.%]	2.61%	2.72%	2.80%	4.10%	0.90%	2.50%
THF	[wt.%]	0.05%	0.05%	0.04%	n.d.	n.d.	n.d.
Benzoic acid	[wt.%]	1.00%	1.05%	0.90%	n.d.	n.d.	n.d.
Isobutene	[wt.%]	0.28%	0.26%	0.27%	n.d.	n.d.	n.d.
Qualità prodotto	[+/-]	+	+	+	-	+	+

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.

Le mescole PAT1, PAT2, PAT3 e PAT4 sono state perciò scelte per valutare le condizioni di pirolisi più adeguate quando la materia prima in ingresso subisce variazioni importanti:

- 5 - PAT1 è costituita esclusivamente da polimeri vinilici (politene e polipropilene);
- PAT2 comprende una grande quantità di cellulosa (20.2%)
- PAT3 contiene una grande quantità di polistirene (27%)
- 10 - PAT4 contiene una elevata quantità di polietilentereftalato (PET) (26.5%).

La sperimentazione effettuata evidenzia che non vi è una condizione di processo che risulti ottimale rispetto a detto obiettivo della presente invenzione per tutte le composizioni di
15 materie prime in ingresso.

In particolare, è molto evidente che laddove vi sia un elevato indice H/C ed un elevato Carbon Index è molto vantaggioso effettuare la pirolisi a pressione maggiore che atmosferica: nell'Esempio 2 condotto a 5 bara rispetto all'Esempio 1 (comparativo) condotto a
20 pressione atmosferica la resa in C5-C12 è quasi raddoppiata, riducendo altresì drasticamente la resa delle frazioni indesiderate C21 o superiori (C21+) dal 3.7 allo 0.24%.

L'Esempio Comparativo 3 e l'Esempio 4 secondo l'invenzione mostrano l'effetto della pressione quando venga utilizzata una
25 materia prima con indice H/C simile agli Esempi 1 e 2 ma con ridotto Carbon Index (da 86 a 76). Anche in questo caso si registra un significativo vantaggio ad operare la pirolisi ad elevata pressione, anche se il vantaggio si riduce (resa C5-C12 passa da 34% a 49% mentre la resa C21+ scende da 22.3 a 2.1%).

30 L'Esempio Comparativo 5 e l'Esempio 6 secondo l'invenzione mostrano l'effetto della pressione quando venga utilizzata una materia prima con carbon index sostanzialmente uguale agli Esempi 1

e 2 (86 in entrambi i casi) ma con significativa riduzione dell'indice H/C (da 100 a 83). Anche in questo caso si registra un significativo vantaggio ad operare la pirolisi ad elevata pressione, anche se il vantaggio si riduce (resa C5-C12 passa da 47% a 58%
5 mentre la resa C21+ scende da 3.8% a 0.7%).

L'Esempio Comparativo 7 e l'Esempio 8 secondo l'invenzione mostrano l'effetto della pressione quando venga utilizzata una materia prima con carbon index sostanzialmente uguale al valore basso
10 utilizzato negli Esempi 3 e 4 (77, molto vicino al valore di 76 degli Esempi 3 e 4) e con indice H/C sostanzialmente uguale al valore basso utilizzato negli Esempi 5 e 6 (83 in entrambi i casi). Sorprendentemente, in questo caso non vi è stato alcun vantaggio nell'aumentare la pressione di pirolisi: la resa in C5-C12 è infatti rimasta sostanzialmente costante (se non ridotta dal 33% al 32%).
15 Tuttavia è molto importante osservare che la resa C21+ è salita moltissimo, dal 2.9% ad oltre il 10%. Pertanto risulta evidente che mentre per alcune miscele di materie prime è vantaggioso operare ad elevata pressione, per altre miscele di materie prime è vantaggioso non operare ad alta pressione.

20 Inoltre, anche rispetto all'obiettivo preferito di ottenere una resa in C5-C12 pari almeno al 30%, ancora più preferibilmente almeno il 40%, e contemporaneamente una resa C21 e superiori (C21+) pari al più al 3%, è evidente che l'utilizzo dell'impianto a pressione elevata permette di raggiungere detto obiettivo solo in alcune
25 condizioni (PAT1, PAT2, PAT3) mentre in altre (PAT4) è conveniente mantenere l'impianto a pressione più bassa.

Da questa evidenza, che la Richiedente ha per prima notata, risulta l'opportunità di adattare le condizioni di processo in
30 funzione della composizione del materiale sostanzialmente plastico alimentato. Visto che, come detto in precedenza, tale composizione può variare nel corso del processo (soprattutto quando questo è condotto in modalità semi-continuo o continuo), il processo della

presente invenzione, vantaggiosamente, permette di adeguare la pressione durante la fase di pirolisi, ed è quindi in grado di massimizzare il risultato al variare della materia prima in ingresso alla pirolisi stessa; preferibilmente, il processo dell'invenzione
5 è anche in grado di raggiungere l'obiettivo preferito di ottenere una resa in C5-C12 pari almeno al 30%, più preferibilmente almeno il 40%, e contemporaneamente una resa C21 e superiori (C21+) pari al più al 3%, variando la pressione di pirolisi.

Rispetto alla modalità ancora più preferita in cui il processo
10 di pirolisi è effettuato ad una pressione pari almeno ad una pressione soglia PS quando l'Indice Complessivo (Overall Index, pari all'indice C.I moltiplicato per l'indice H/C diviso per 10000) risulta maggiore o uguale a 0.7, e ad una pressione minore di detta pressione soglia PS quando l'Indice Complessivo risulta minore di
15 0.7, si evidenzia che l'uso di questo criterio ha permesso di ottenere la produzione di un prodotto che massimizza la frazione C5-C12 minimizzando al tempo la resa C21+, in particolare per valori di detta pressione soglia PS compresi tra 2.0 e 2.9 bara.

Infatti, applicando tale criterio negli Esempi del brevetto da
20 1 a 11 si è ottenuta una resa in C5-C12 pari almeno al 30%, e contemporaneamente una resa in C21 e superiori (C21+) pari al più al 3%. Anche la frazione C21+ è risultata pari al più al 3%.

Inoltre, la frazione C21+ nell'olio di pirolisi ottenuto è risultata non più del 3.5%, così come la frazione C5-C12 nell'olio
25 di pirolisi è risultata pari almeno al 35%.

Il processo della presente invenzione si è rivelato molto ripetibile, come mostrato negli Esempi da 9 a 11.

Gli Esempi 12 e 13 mostrano inoltre che risultati analoghi e conformi agli insegnamenti della presente invenzione possono essere
30 ottenuti anche impiegando profili termici differenti.

Sorprendentemente, il processo della presente invenzione ha permesso di realizzare la pirolisi di materiale sostanzialmente

plastico avente quantità molto elevate di polimeri/materiali a basso
tenore di carbonio, con carbon index anche minore di 80, e ad alto
tenore in ossigeno, in particolare un materiale sostanzialmente
plastico con oltre il 20% di cellulosa, senza evidenziare problemi
5 di gestione o di sporcamento, e con una elevata resa in C5-C12 e
ridotta resa in C21 e superiori, sia in modalità batch (Esempio 4)
che in semi-continuo (Esempio 14).

RIVENDICAZIONI

- 5 1. Processo per la pirolisi di materiale
sostanzialmente plastico per ottenere almeno idrocarburi
liquidi a 25°C comprendente i seguenti passaggi:
- a) alimentare ad un reattore di pirolisi un materiale
sostanzialmente plastico almeno parzialmente allo stato fuso;
- b) sottoporre detto materiale sostanzialmente plastico
10 alimentato ad un reattore di pirolisi ad almeno una misura
analitica "Ax" con modalità in-line;
- c) determinare il valore di almeno una proprietà "Px" di detto
materiale sostanzialmente plastico mediante detta almeno una
misura analitica "Ax";
- 15 d) impostare almeno un parametro "Ox" del processo di pirolisi
in base al valore di detta almeno una proprietà "Px";
caratterizzato dal fatto che detta almeno una misura analitica
"Ax" prevede la o consiste nella misura dello spettro in
riflessione della luce del materiale sostanzialmente plastico.
- 20 2. Processo per la pirolisi di materiale sostanzialmente
plastico secondo la rivendicazione 1, in cui il tempo di latenza
tra detta almeno una misura analitica "Ax" e l'impostazione di
detto almeno un parametro "Ox" del processo di pirolisi è non
superiore ad 1 ora, oppure non superiore a 10 minuti, oppure
25 compreso tra 1 e 60 secondi.
3. Processo per la pirolisi di materiale sostanzialmente
plastico secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 2,
in cui detta determinazione del valore di almeno una proprietà
"Px" di detto materiale sostanzialmente plastico viene
30 effettuata mediante una correlazione di detta misura analitica
"Ax" con la misura analitica ottenuta acquisendo una pluralità
di assorbanze modello di materiali plastici aventi un valore
noto di detta almeno una proprietà "Px".

4. Processo per la pirolisi di materiale sostanzialmente plastico secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 3, in cui detta almeno una proprietà "Px" di detto materiale sostanzialmente plastico è l'indice H/C e/o l'indice di carbonio.

5. Processo per la pirolisi di materiale sostanzialmente plastico secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 4, in cui detto almeno un parametro "Ox" del processo di pirolisi è scelto tra la pressione del reattore di pirolisi, la temperatura del reattore di pirolisi, la portata del materiale sostanzialmente plastico alimentato a detto reattore di pirolisi, il tempo di residenza del materiale sostanzialmente plastico in detto reattore di pirolisi e una combinazione di detti parametri.

6. Processo per la pirolisi di materiale sostanzialmente plastico secondo la rivendicazione 5, in cui detto almeno un parametro "Ox" del processo di pirolisi è la pressione del reattore di pirolisi.

7. Processo per la pirolisi di materiale sostanzialmente plastico secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 4 a 6, in cui detto almeno un parametro "Ox" del processo di pirolisi è determinato mediante un'espressione che è una funzione dell'indice "Overall index" (O.I.), definito come:

$$O.I. = \frac{[C.I.] \cdot [H/C \text{ idx}]}{10000}$$

25

8. Processo per la pirolisi di materiale sostanzialmente plastico secondo la rivendicazione 7, in cui detta pressione è impostata ad almeno una pressione soglia PS quando l'indice "Overall index" (O.I.) risulta maggiore o uguale a 0.7, e ad una pressione inferiore a detta pressione soglia quando l'"Overall index" (O.I.) risulta minore di 0.7, e dove

30

preferibilmente detta pressione soglia PS è almeno 1.5 bara, ancora più preferibilmente tra 2 e 2.9 bara, in particolare 2.5 bara.

5 9. Metodo per determinare il valore di almeno una proprietà "Px" di un materiale sostanzialmente plastico che comprende i seguenti passaggi:

i) calcolare, per ciascuna di dette almeno una proprietà "Px", una curva di calibrazione "Cx" che, per materiali campione aventi un valore noto della
10 proprietà "Px", correla lo spettro in riflessione con detta proprietà "Px";

ii) effettuare almeno una misura di spettro in riflessione di detto materiale sostanzialmente plastico;

15 iii) determinare il valore di detta almeno una proprietà "Px" di detto materiale sostanzialmente plastico a partire da detta almeno una curva di calibrazione "Cx";

e che è caratterizzato nel fatto che detto materiale
20 sostanzialmente plastico, nelle condizioni di misura di spettro in riflessione, è nello stato fuso per almeno il 60% in peso, oppure tra il 70% e il 99% in peso, oppure tra l'80% ed il 94% in peso del materiale, rispetto al peso complessivo del materiale sostanzialmente plastico.

25 10. Metodo per determinare il valore di almeno una proprietà "Px" secondo la rivendicazione 9, in cui il materiale sostanzialmente plastico, nelle condizioni di misura di spettro in riflessione, ha una temperatura compresa tra 140 e 300°C, oppure compresa tra 160 e 260°C.

30 11. Metodo per determinare il valore di almeno una proprietà "Px" secondo la rivendicazione 9 o 10, in cui il materiale sostanzialmente plastico, nelle condizioni di misura

di spettro in riflessione, ha una pressione non inferiore a 2 bara, oppure compresa tra 3 e 300 bara.

12. Metodo per determinare il valore di almeno una proprietà "Px" secondo una qualsiasi rivendicazione da 9 a 11, in cui detta almeno una proprietà "Px" sono almeno due.

13. Metodo per determinare il valore di almeno una proprietà "Px" secondo la rivendicazione 12, in cui dette proprietà "Px" sono l'indice idrogeno su carbonio (H/C index) e l'indice di carbonio.

14. Metodo per determinare il valore di almeno una proprietà "Px" secondo una qualsiasi rivendicazione da 9 a 13, in cui lo spettro in riflessione di detto materiale sostanzialmente plastico acquisito al passaggio ii) è compreso nell'intervallo tra 4000 e 12000 cm^{-1} , oppure è compreso nell'intervallo tra 4500 e 10000 cm^{-1} , oppure è compreso nell'intervallo tra 5000 e 9000 cm^{-1} .

15. Metodo per determinare il valore di almeno una proprietà "Px" secondo una qualsiasi rivendicazione da 9 a 14, in cui la curva di calibrazione "Cx" è ottenuta applicando un metodo di regressione multivariata.

16. Metodo per determinare il valore di almeno una proprietà "Px" secondo la rivendicazione 15, in cui detta regressione multivariata è scelta tra la regressione lineare multipla (MLR), la regressione mediante analisi ai componenti principali (PCR) e la regressione mediante minimi quadrati parziali (PLS).

17. Metodo per determinare il valore di almeno una proprietà "Px" secondo la rivendicazione 16, in cui detta regressione multivariata è la regressione mediante analisi ai componenti principali (PCR) o la regressione mediante minimi quadrati parziali (PLS).

18. Metodo per determinare il valore di almeno una proprietà "Px" secondo la rivendicazione 17, in cui detta curva di calibrazione "Cx" è calcolata sulle prime da 5 a 15 componenti principali, oppure sulle prime da 8 a 11 componenti principali.

19. Metodo per determinare il valore di almeno una proprietà "Px" secondo la rivendicazione 17 o 18, in cui la curva di calibrazione "Cx" è ottenuta effettuando la misura in diverse condizioni di temperatura del materiale campione.

20. Metodo per determinare il valore di almeno una proprietà "Px" secondo la rivendicazione 18, in cui detta curva di calibrazione "Cx" comprende anche come variabile la temperatura del materiale campione.

21. Apparato per determinare il valore di almeno una proprietà "Px" di un materiale sostanzialmente plastico che comprende:

1) una cavità in cui può scorrere detto materiale sostanzialmente plastico, dotata di un ingresso e di una uscita per detto materiale sostanzialmente plastico;

2) almeno una sonda in grado di emettere luce in detta cavità;

3) almeno un sistema di rilevamento otticamente accoppiato con detta sonda per il rilevamento della luce riflessa;

4) almeno un sensore per la lettura della temperatura connesso a detta cavità,

caratterizzato dal fatto che detta cavità è in grado di sostenere una pressione di almeno 50 bara, oppure compresa tra 80 e 300 bara.

22. Apparato per determinare il valore di almeno una proprietà "Px" secondo la rivendicazione 21, in cui detto

5 sensore per la lettura della temperatura è collocato in modo che la distanza minima tra la zona di lettura della temperatura e la zona dove viene misurato lo spettro in riflessione è non superiore a 100 mm, oppure non superiore 30 mm, oppure non superiore a 3 mm.

10 23. Apparato per determinare il valore di almeno una proprietà "Px" secondo la rivendicazione 21 o 22, in cui detto almeno un sistema di rilevamento otticamente accoppiato con detta sonda è collocato in modo che la distanza minima tra la zona di emissione della sonda e la zona di rilevamento di detta emissione è non superiore a 50 mm, oppure non superiore 15 mm, oppure non superiore a 3 mm.

15 24. Apparato per determinare il valore di almeno una proprietà "Px" secondo una qualsiasi rivendicazione da 21 a 23, in cui detta cavità è una parte di un cilindro di un estrusore, oppure una parte di una coclea convogliatrice, oppure un tratto di tubazione collegato ad un reattore di pirolisi.

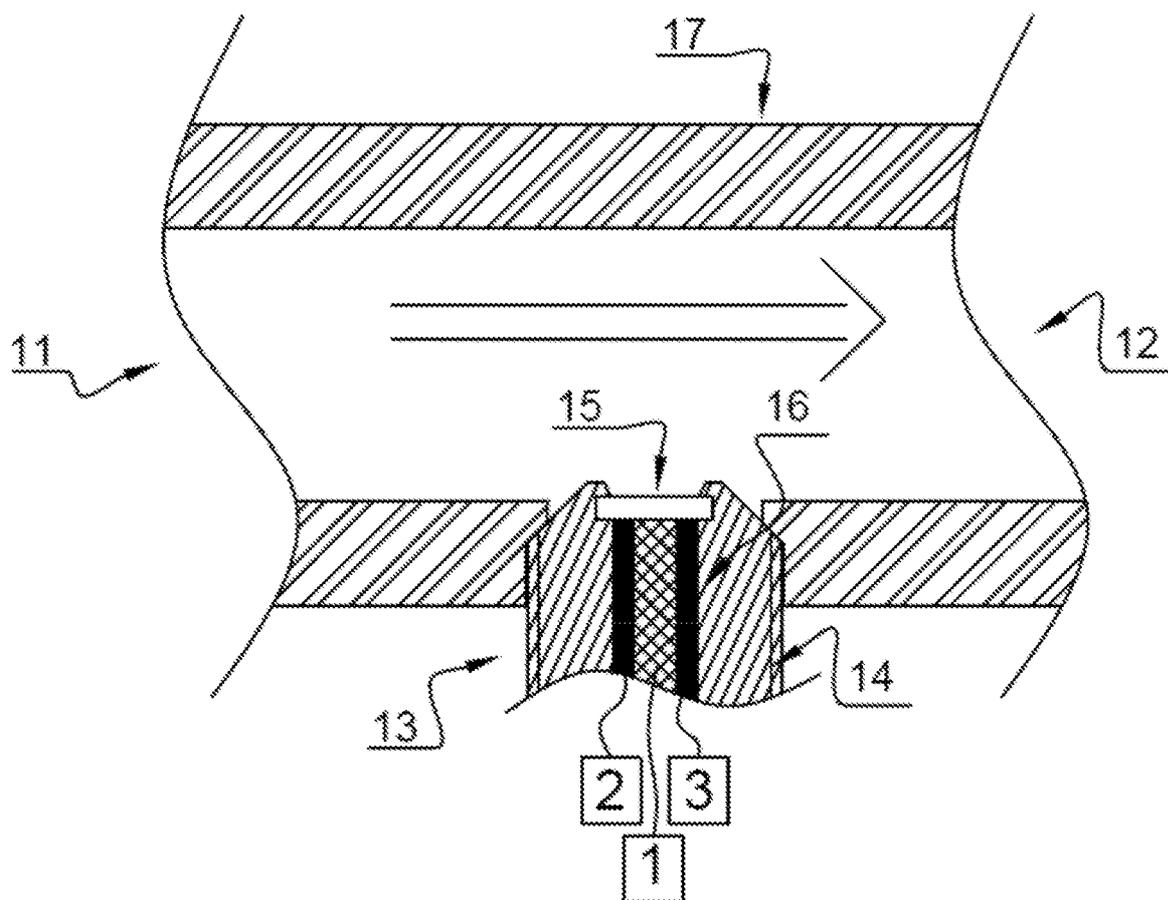


FIG. 1

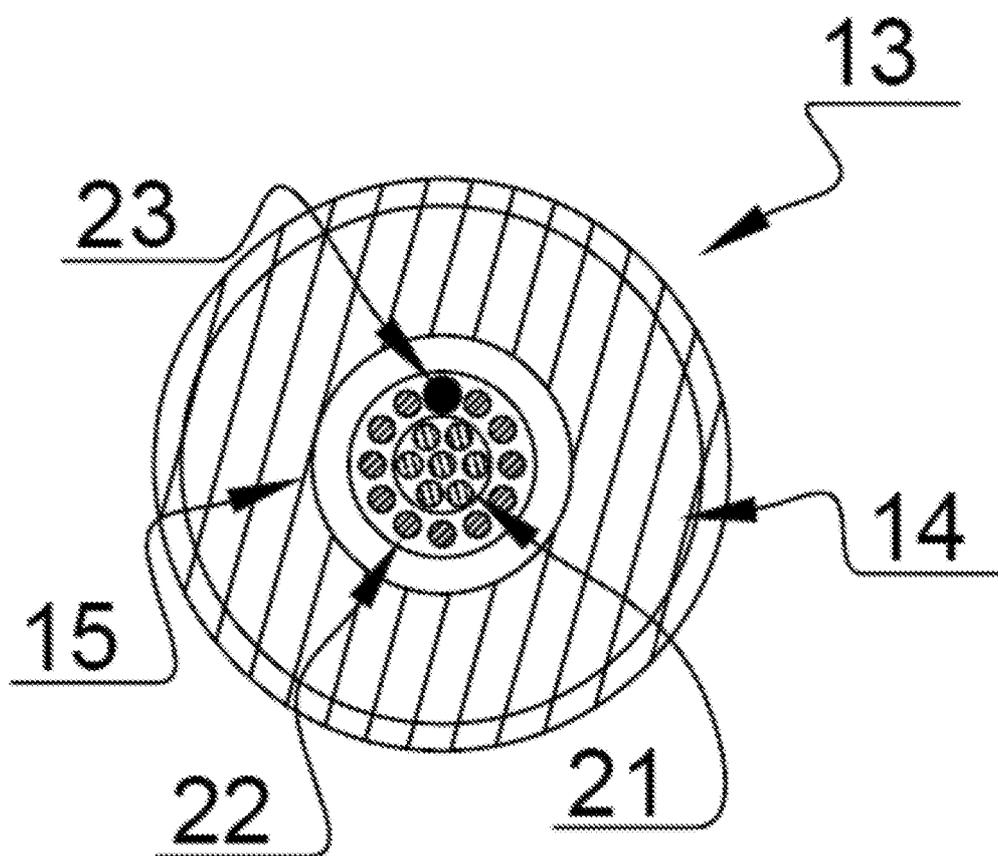


FIG. 2

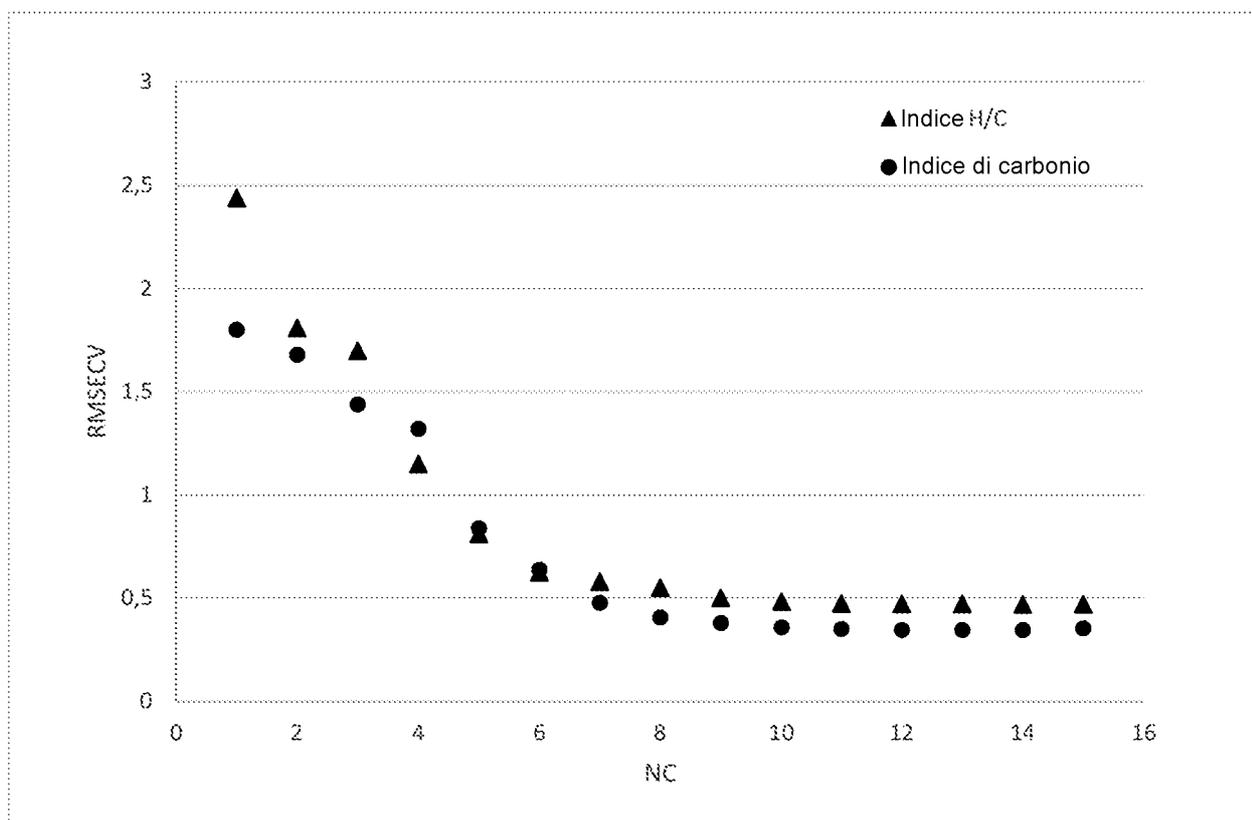


FIG. 3

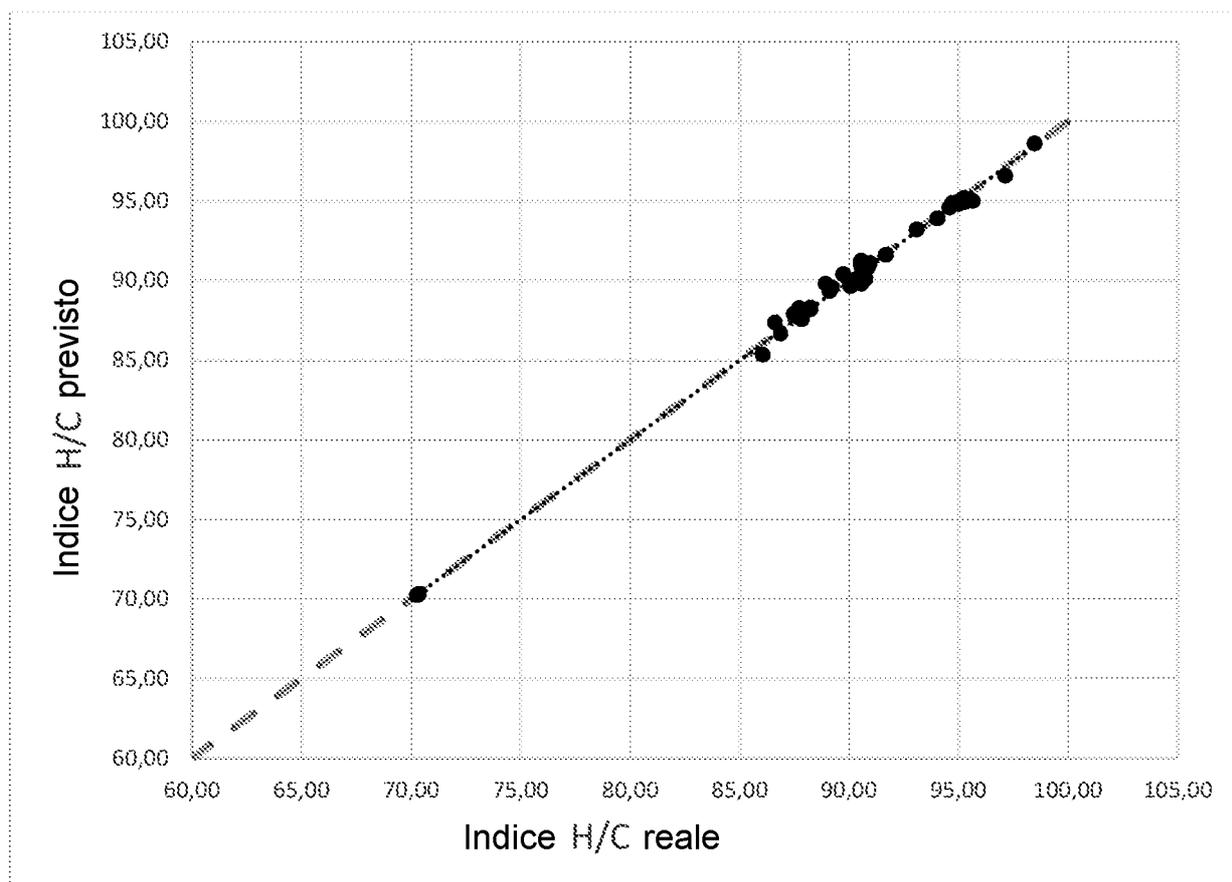


FIG. 4

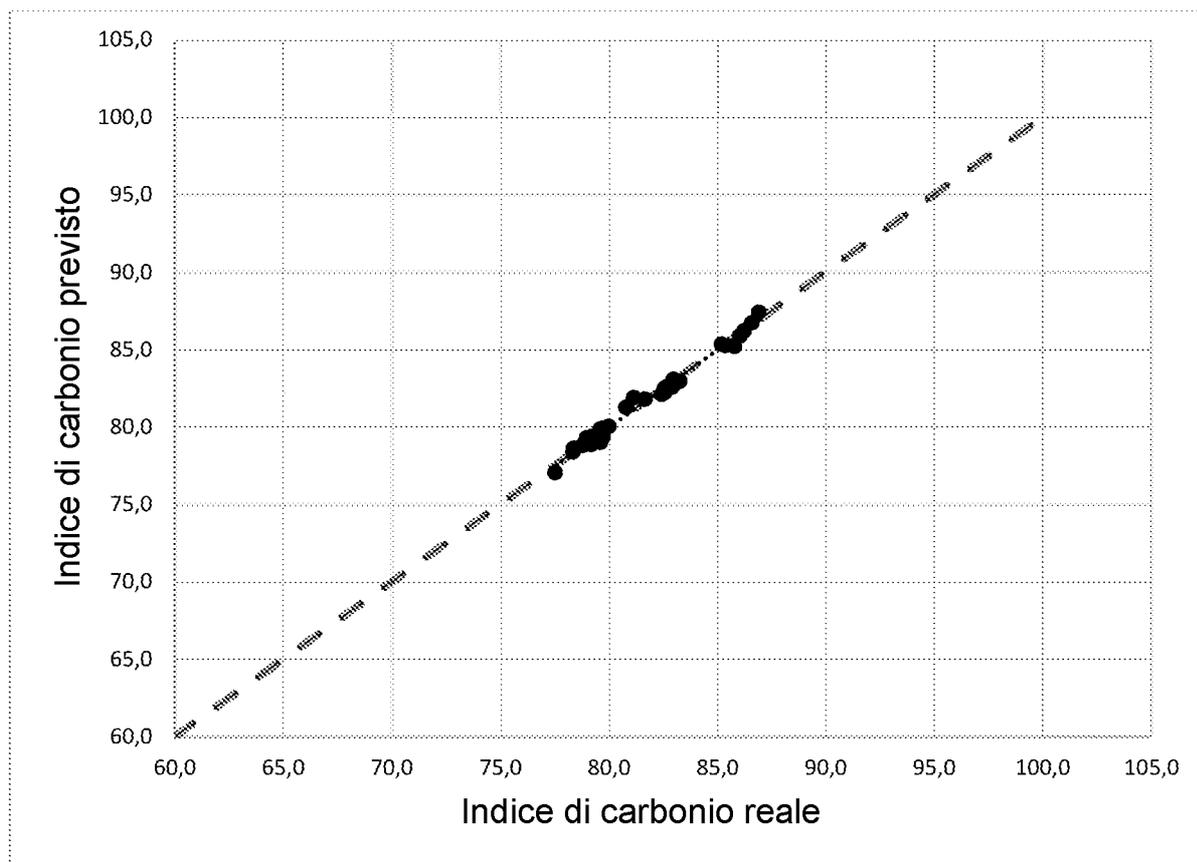


FIG. 5

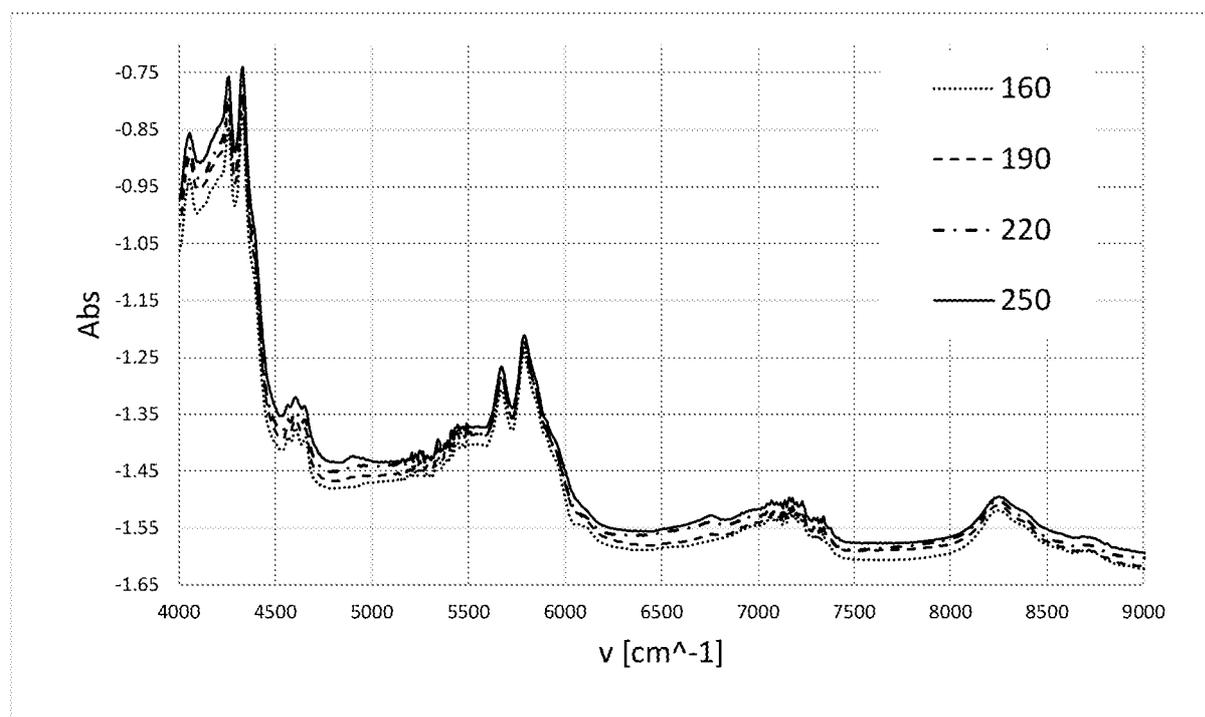


FIG. 6

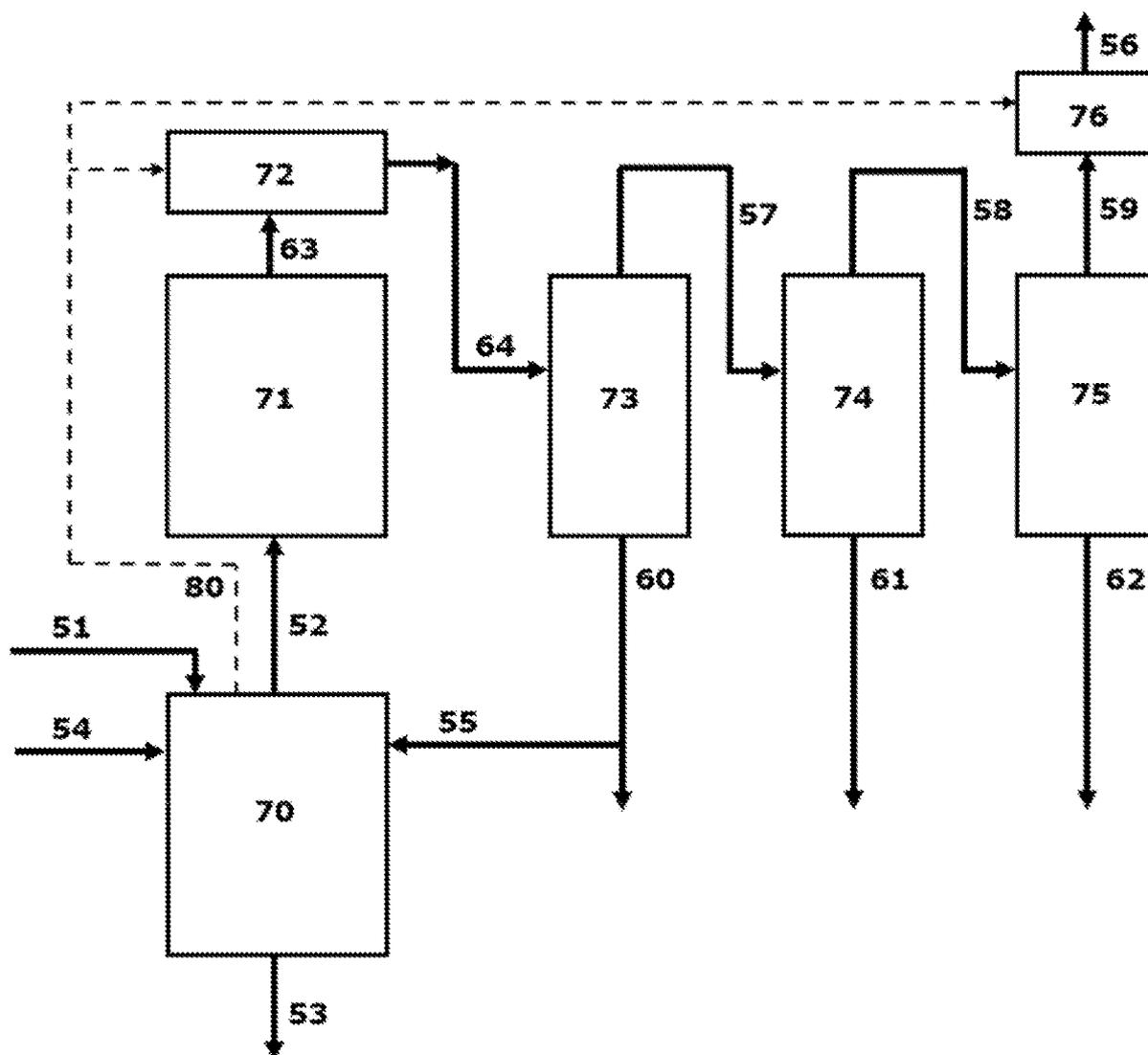


FIG. 7

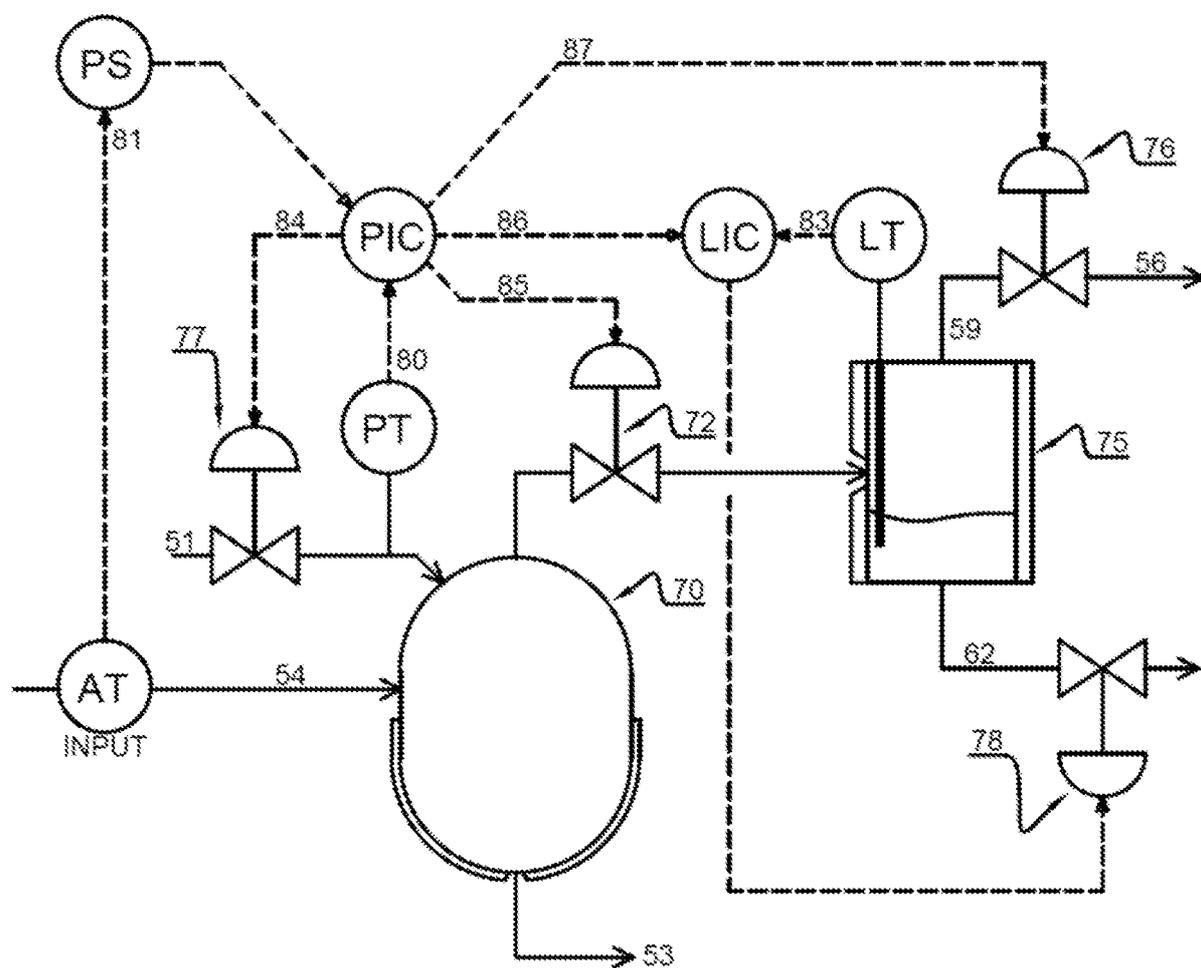


FIG. 8