



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA CHIMICA E DEI PROCESSI
INDUSTRIALI

**Tesi di Laurea Magistrale in
Ingegneria Chimica e dei Processi Industriali**

**IMPORTANZA DELLA POLITICA TERMICA NELLA
DECOMPOSIZIONE SELETTIVA NON-CATALITICA DI
POLIPROPILENE**

Relatore: Prof. Paolo Canu

Laureanda: Francesca Borsoi

ANNO ACCADEMICO 2014-2015

Riassunto

L'attività sperimentale oggetto di questa tesi è stata indirizzata all'ottenimento di prodotti utili dalla decomposizione del polipropilene attraverso un processo non catalitico; si è cercato pertanto di produrre selettivamente oli combustibili con il solo ausilio della politica termica e dei parametri di operabilità della pirolisi, senza ricorrere a catalizzatori. Lo scopo precipuo è il riciclo delle materie plastiche, tematica quanto mai attuale e centrata in una prospettiva olistica di ecocompatibilità. La sperimentazione è durata 9 mesi ed è stata svolta presso il laboratorio di Ingegneria delle Reazioni Chimiche della sede M del Dipartimento di Ingegneria Industriale (ex Dipic) sotto la supervisione del Professor Paolo Canu. Nel corso della tesi, continuativa di un lavoro iniziato in precedenza, è stato messo in esercizio un reattore di pirolisi al fine di studiarne il range di operabilità e introdurre successivamente miglioramenti, culminati nella messa in opera di un impianto sperimentale innovativo. I prodotti di reazione (gas e liquidi) sono stati in seguito analizzati tramite tecniche gascromatografiche e spettrometriche di massa con lo scopo di determinarne le caratteristiche qualitative in seguito alla loro quantificazione. I risultati ottenuti sono interessanti e passibili di sviluppi futuri.

Indice

INTRODUZIONE	9
CAPITOLO 1 - Stato dell'arte	13
1.1 IL RICICLO DELLE MATERIE PLASTICHE.....	13
1.2 IL POLIPROPILENE.....	14
1.3 MECCANISMI DI DECOMPOSIZIONE TERMICA DEL POLIPROPILENE.....	16
1.4 I RANGE DI OPERABILITÀ NELLA PIROLISI DI POLIOLEFINE.....	17
1.5 I PRODOTTI PRINCIPALI DELLA PIROLISI.....	22
1.5.1 I gas e il char.....	22
1.5.2 I tar.....	23
1.6 CARATTERIZZAZIONE DEGLI OLI DI PIROLISI.....	25
1.7 LE POLITICHE DI RISCALDAMENTO: UN CASO TRATTO DALLA LETTERATURA.....	28
CAPITOLO 2 – La strumentazione analitica	33
2.1 IL GC-6890.....	34
2.2 IL GC-MS.....	37
2.3 IL CALORIMETRO DIFFERENZIALE A SCANSIONE (DSC).....	40
2.4 I FLUSSIMETRI BROOKS.....	43
CAPITOLO 3 – L'apparato sperimentale	45
3.1 IL REATTORE DI PIROLISI.....	45
3.2 STRUTTURA ORGANICA.....	46
3.3 RISCALDAMENTO E COIBENTAZIONE.....	48
3.4 IL CONDENSATORE.....	50
3.5 PROCEDURE SPERIMENTALI (REATTORE 1).....	52

3.5.1 Carico del reattore.....	52
3.5.2 Controllo delle perdite.....	54
3.5.3 Collegamento al GC 6890 e avvio di una prova.....	55
3.5.4 Conclusione di una prova e raccolta degli oli.....	56
CAPITOLO 4 – Risultati ottenuti con il primo apparato sperimentale.....	59
4.1 PRIMA CAMPAGNA SPERIMENTALE.....	59
4.1.1 Prove con il FID.....	61
4.1.1.1 Effetto dell'heating rate.....	61
4.1.1.2 Effetto della portata di carrier.....	64
4.1.1.3 Effetto della condensazione con chiller.....	65
4.2 RISULTATI DELLA PRIMA CAMPAGNA SPERIMENTALE.....	66
4.2.1 Effetto del tempo finale di isoterma sulla resa.....	66
4.2.2 Effetto della temperatura finale di isoterma sulla resa.....	67
4.2.3 Effetto dell'heating rate sulla resa.....	69
4.3 CONCLUSIONI PARZIALI E MODIFICHE SUCCESSIVE.....	70
4.4 SECONDA CAMPAGNA SPERIMENTALE.....	74
4.4.1 Prove con il FID.....	74
4.4.2 Risultati della seconda campagna sperimentale.....	76
4.4.2.1 Confronto con la prima campagna sperimentale.....	77
4.4.2.2 Effetto delle modifiche successive all'assetto interno.....	78
4.4.2.3 Effetto del tempo di isoterma finale.....	79
4.4.2.4 Effetto della portata di carrier.....	79
4.5 CONCLUSIONI E MODIFICHE: IL DISACCOPIAMENTO DEL CONTROLLO TERMICO.....	80
4.6 TERZA CAMPAGNA SPERIMENTALE.....	82

4.6.1 Effetto della temperatura al fondo.....	84
4.6.2 Effetto della temperatura assegnata a TR4.....	85
4.6.3 Effetto della portata di carrier in un sistema disaccoppiato.....	86
4.7 CONCLUSIONI TRATTE DALLE PRIME TRE CAMPAGNE SPERIMENTALI..	88
CAPITOLO 5 –L’apparato sperimentale definitivo: descrizione e risultati.....	91
5.1 STRUTTURA ESTERNA DEL REATTORE.....	92
5.2 DISPOSIZIONE ORGANICA INTERNA.....	92
5.2.1 Il devolatilizzatore.....	94
5.2.2 La zona di cracking.....	96
5.3 LOGICA DEL CONTROLLO TERMICO E PROFILI DI TEMPERATURA.....	98
5.4 RISULTATI DELLE PROVE SPERIMENTALI.....	103
5.4.1 Scelta del profilo termico verticale.....	104
5.4.2 Effetto della durata dell’isoterma intermedia (T fusione).....	106
5.4.3 Effetto della temperatura associata al regolatore TR3.....	107
5.4.4 Effetto della temperatura associata al regolatore TR4.....	109
5.4.5 Effetto dell’heating rate su resa e conversione.....	111
5.4.6 Effetto della temperatura di isoterma finale associata a TR1 sul rapporto resa/conversione.....	113
5.5 ANALISI DEI GAS CON FID E TCD.....	115
5.6 CONCLUSIONI.....	120
CAPITOLO 6 –Analisi dei prodotti con GC/MS.....	123
6.1 ANALISI DEGLI OLI E DELLE CERE PRODOTTI CON IL PRIMO IMPIANTO SPERIMENTALE.....	124
6.1.1 Risultati della prima campagna sperimentale.....	124

6.1.2 Risultati della seconda campagna sperimentale.....	127
6.1.3 Risultati della terza campagna sperimentale.....	129
6.2 ANALISI DEGLI OLI E DELLE CERE PRODOTTI CON IL SECONDO IMPIANTO SPERIMENTALE.....	132
6.3 IDENTIFICAZIONE DEI PICCHI MEDIANTE CALIBRAZIONI CON MISCELE STANDARD DI IDROCARBURI.....	137
6.4 CONCLUSIONI.....	139
CAPITOLO 7 – Analisi calorimetriche.....	141
7.1 LA CALORIMETRIA A SCANSIONE DIFFERENZIALE.....	141
.....7.2 RISULTATI OTTENUTI.....	143
7.3 BILANCIO ENERGETICO DI MASSIMA.....	145
CONCLUSIONI.....	149
Appendice A - Profili termici.....	153
Appendice B – Programmi Matlab.....	155
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	163

Introduzione

Il riciclo delle materie plastiche è una questione di rilevanza preponderante e quanto mai attuale. A partire dagli anni '40, lo *scale-up* a livello industriale della produzione di polimeri ha generato una sempre maggiore quantità di PSW (*Plastic Solid Waste*), i quali hanno raggiunto percentuali imponenti se rapportate ai volumi globali di MSW (*Municipal Solid Waste*). Le plastiche, infatti, sono alla base della nostra vita quotidiana e il loro impiego si dipana tra gli ambiti più variegati, come ad esempio gli imballaggi, i tessuti, i componenti di arredo, i prodotti legati al settore automotive e molti altri. Lo smaltimento del numero crescente di rifiuti di matrice polimerica è un problema in continua crescita: la ODEC (Organization for Economic Cooperation and Development) stima per il 2020 un aumento nella produzione di PSW fino al 45%. Da questa premessa si può facilmente comprendere come il riciclo dei polimeri divenga di fondamentale importanza, soprattutto in una visione improntata alla sostenibilità e all'eco-efficienza. Secondo i principi fondamentali di una gestione ambientale strategica e oculata, il *life cycle* del prodotto acquista una nuova rilevanza; si parla di tecniche di *Life Cycle Assessment*, ovvero di strumenti di controllo del ciclo di vita del prodotto '*from cradle to grave*' che si collocano in una prospettiva olistica e vincente dal punto di vista dell'ambiente. Le fasi finali del ciclo di vita sono forse le più delicate, in quanto imprescindibili dalla "storia" del prodotto in esame, dai trattamenti da esso subiti nel corso del *life cycle* e dalle possibili contaminazioni e usure.

Esistono varie tipologie di riciclo delle materie plastiche:

- Il riciclo primario, che prevede la ri-estrusione del polimero; il manufatto ottenuto ha generalmente qualità inferiori rispetto allo stesso ottenuto a partire da un materiale vergine.
- Il riciclo secondario, che consiste in tecniche meccaniche di sminuzzamento e pellettizzazione; anche in questo caso il manufatto ottenuto è di qualità inferiore.
- Il riciclo terziario, di natura chimica, che comporta la depolimerizzazione delle catene polimeriche alla base delle plastiche al fine di ottenere una certa varietà di prodotti, che vanno dai *chemicals* ai *fuels*
- Il riciclo quaternario, che ha come obiettivo il recupero di energia (termovalorizzazione e incenerimento dei MPW). Questa tecnica è favorevole se non si prevede il recupero di prodotti utili.

Questa tesi è inquadrata nell'ambito del riciclo chimico (*feedstock recycling*), in quanto i valori aggiunti ottenuti da questo tipo di trasformazione sono piuttosto elevati. Il riciclo terziario si riferisce a processi tecnologicamente avanzati atti a convertire le materie plastiche in molecole di dimensioni inferiori, nello stato di aggregazione liquido e/o gassoso (*Mastellone, 1999*). Il successo di questa tipologia di riciclo è legata al suo essere una soluzione allo stesso tempo sostenibile e profittevole, un connubio tra rese elevate e bassi sprechi. Il principale vantaggio risiede nella possibilità di trasformare polimeri contaminati, sporchi ed eterogenei con pre-trattamenti piuttosto blandi e limitati. Tra i processi assimilabili alla categoria del *feedstock recycling* è opportuno annoverare:

- Depolimerizzazione chimica: ottenimento dei monomeri di partenza per mezzo di alcuni reagenti chimici (ammine, glicole, metanolo, acqua); i monomeri vengono in seguito riutilizzati per ricostruire le catene polimeriche con proprietà simili ai materiali vergini. E' molto usata per poliuretani, poliesteri e poliammidi.
- Decomposizione termica (pirolisi e cracking termico): termolisi delle catene polimeriche in atmosfera controllata e inerte; i processi ad alta temperatura (>500°C) sono convenzionalmente inglobati nel cracking termico, mentre quelli a temperatura inferiore sono noti con il nome di pirolisi. Si ottiene depolimerizzazione spinta con recupero al 95% del monomero nel caso del polistirene e del polimetilmetacrilato, negli altri casi le frazioni di monomero recuperate sono molto esigue e si ottiene al contempo un'elevata varietà di prodotti.
- Cracking catalitico e reforming: il cracking catalitico sfrutta la presenza di un catalizzatore per favorire le reazioni di depolimerizzazione; ciò consente di lavorare anche a temperature inferiori a 400°C. Tale metodo è però limitato intrinsecamente dal costo del catalizzatore ed estrinsecamente dall'avvelenamento/disattivazione dello stesso in presenza di alogeni e azoto.
- Gassificazione: è un processo di ossidazione parziale (con ossigeno o vapore) finalizzato all'ottenimento di syngas; non necessita di trattamenti preliminari.
- Idrogenazione: il polimero viene degradato mediante azioni combinate di calore, idrogeno e catalizzatori a base di Fe, Ni. La resa in prodotti liquidi è più elevata che negli altri processi di riciclo terziario ma le conversioni risultano minori di quelle ottenute con i trattamenti termici.

In particolare la pirolisi, ovvero la decomposizione termica selettiva di polimeri in ambiente inerte, sta assumendo nuova rilevanza, in quanto consente di ottenere prodotti liquidi e gassosi di un certo pregio e con rese soddisfacenti. Inoltre la degradazione anaerobica evita la formazione di NO_x e CO₂, riducendo le emissioni di GHG e abbracciando quindi in pieno la

visione di ecocompatibilità del Life Cycle Assessment. Inoltre non si ha la formazione di CO (tossico) e di acqua e si ottengono solamente composti di C e H, con incremento della selettività della reazione. La pirolisi è un processo di trattamento non catalitico in atmosfera inerte, e come gli altri processi termolitici (gassificazione e idrogenazione) permette di ottenere un numero elevato di monomeri (nel caso di PS e PMMA), gas e/o olii combustibili (nel caso delle poliolefine come PP e PE) in base alle condizioni operative adottate, con un limitato impatto ambientale. Si parla di pirolisi per processi operanti fino a 500°C; a temperature superiori si parla di cracking. I gas ottenuti dalla pirolisi sono puliti e non necessitano di ulteriori trattamenti; il residuo solido (*char*) e gli olii (*tar*) prodotti possono essere usati come materie prime per altri processi petrolchimici (soprattutto i primi), oppure trattati per essere impiegati come combustibili (i secondi). Il punto focale di questo processo è di conseguenza il controllo delle condizioni operative (nella fattispecie, della temperatura, dei tempi di contatto e della velocità di riscaldamento) al fine di ottenere prodotti utili, di un certo pregio e che abbiano un valore commerciale. Diversi inconvenienti si interpongono al raggiungimento di questo obiettivo, primo fra tutti il controllo della cinetica della reazione di decomposizione termica, la quale, essendo una reazione random, tende a sfuggire di mano. Inoltre sussistono alcune difficoltà nel controllare la deposizione del *char*, che tende a sporcare i reattori, e nel raggiungere standard accettabili per quanto concerne la qualità degli oli di pirolisi.

Capitolo 1

Stato dell'arte

1.1 Il riciclo delle materie plastiche

Nel corso degli ultimi decenni il rilevante boom demografico, unito alla necessità di un miglioramento nelle condizioni di vita, ha condotto a un sostanziale quanto drammatico incremento nell'impiego di polimeri (principalmente plastiche). Le statistiche aggiornate all'anno 2007 stimarono che nel 2003 nell'Europa Occidentale vennero prodotte 48,8 milioni di tonnellate di plastica, corrispondenti a 98 kg pro capite; nel 1993, ovvero dieci anni prima, la ripartizione era di circa 64 kg pro capite (*Achilias, Roupakias, Megalokonomos, Lappas, Antonakou, 2007*). Il 78% circa del totale corrisponde a polimeri termoplastici, e principalmente a poliolefine.

Poiché il *life cycle* della plastica è assai limitato (circa il 40% ha una durata minore di un anno), si ha la generazione di un'elevata quantità di rifiuti (circa 21,2 milioni di tonnellate nel 2003), alla base di un'imprescindibile questione a livello ambientale. Nonostante i miglioramenti significativi negli ultimi anni, solo una frazione delle MPW viene riciclata, della quale la maggior parte viene impiegata nel recupero energetico. Dal momento che lo smaltimento nelle discariche è scoraggiato dalle pressioni a livello legislativo (i MPW devono essere ridotti del 35% entro il 2020), il riciclo diventa una soluzione quanto mai attraente e in linea con i dettami di un'oculata gestione ambientale. Tra tutti i metodi già esplicitati in precedenza nell'introduzione, quello che risulta più efficace e passibile di sviluppi futuri è certamente il riciclo chimico o terziario (*feedstock recycling*); infatti questo consente la trasformazione nel monomero originale o in altri prodotti, utili come alimentazione per altri processi industriali o come combustibili.

Le poliolefine (PE, PP) sono polimeri termoplastici usati in tutto il mondo; soltanto in Europa ne vengono consumati 21,37 milioni di tonnellate all'anno (dati del 2007). I polimeri ottenuti per poliaddizione (come il PP), rispetto a quelli ottenuti per policondensazione, non sono facilmente riciclabili attraverso metodi semplici; al contrario, tecniche termochimiche come la pirolisi sono diventate attuali al fine di ottenere una serie di prodotti petrolchimici simili alle benzine commerciali.

Il cracking termico di polietilene e polipropilene viene solitamente condotto ad alte temperature (maggiori di 500°C) ed è finalizzato a ottenere miscele olefiniche C1-C4 e BTX;

la pirolisi ha luogo invece a temperature più moderate (400-500°C) e forma principalmente cere, oli e prodotti gassosi. La frazione aeriforme può essere usata per fornire energia al processo, mentre le frazioni liquide consistono principalmente in miscele di idrocarburi alifatici lineari con qualche traccia di aromatici. La termolisi ha luogo attraverso un meccanismo radicalico random che si divide in quattro parti: iniziazione, propagazione, *hydrogen-chain transfer*, β -scissione e terminazione. Generalmente, il cracking termico risulta più difficoltoso per il HDPE, seguito da LDPE e PP. A causa della natura endotermica delle reazioni e della bassa conducibilità termica del polimero, la pirolisi termica ha un fabbisogno energetico non indifferente. Di conseguenza, sono state incentivate tecniche catalitiche, caratterizzate da temperature di esercizio inferiori, minor consumo energetico e maggiore selettività. I catalizzatori impiegati sono generalmente zeoliti (Y, ZSM-5, Beta); il cracking su substrato solido acido passa per intermedi carbocationici, e il pKA diventa quindi un elemento decisivo nelle performance all'interno della conversione catalitica. Uno svantaggio dei catalizzatori è dovuto al fatto che la decomposizione omolitica di una poliolefina (in particolare del polipropilene) induce la formazione di frammenti di diversa dimensione e peso molecolare che tendono a ricombinarsi e quindi è difficile determinare il catalizzatore più idoneo allo scopo; gli zeoliti, ad esempio, sono contraddistinti da una marcata selettività di forma, imputabile al volume e alle dimensioni dei pori, e non sono adatti per molecole lunghe. Di conseguenza le prestazioni per via termica sono quasi analoghe a quelle per via catalitica nel caso delle poliolefine (*Achilias, Roupakias, Megalokonomos, Lappas, Antonakou, 2007*); lo scopo di questa tesi è infatti provare che è possibile controllare efficacemente resa, conversione e selettività manipolando semplicemente la temperatura.

1.2 Il polipropilene

Il polipropilene (indicato comunemente con la sigla PP) è una tra le materie plastiche più utilizzate, insieme al PVC, al PS, al PE e al PET. Come il polietilene esso appartiene al gruppo delle poliolefine e la sua formula di struttura è caratterizzata da una serie di unità $(-C_3H_6-)_n$ ripetute, dove n può arrivare fino ad alcuni milioni. E' un polimero termoplastico con proprietà ottiche diverse in base al grado di cristallinità; si può infatti presentare come un solido trasparente (forma amorfa) o bianco (forma cristallina). Può inoltre mostrare diversa tatticità, ossia differenti configurazioni stereochimiche relative tra atomi di carbonio asimmetrici; la tatticità di un polimero si riflette sulle proprietà fisiche e reologiche del polimero. Un polimero è detto isotattico quando tutti gli atomi di carbonio hanno la stessa configurazione relativa, ovvero tutti i sostituenti che sporgono dalla catena principale sono sullo stesso lato (Figura 1.1)

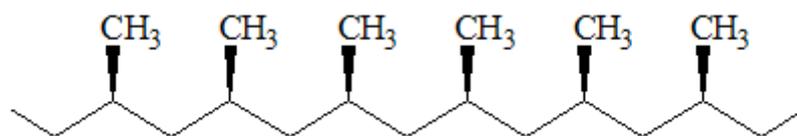


Figura 1.1 Polipropilene isotattico

Il prodotto più interessante dal punto di vista commerciale è quello isotattico, caratterizzato da un elevato carico di rottura, una bassa densità, una buona resistenza termica e all'abrasione. La densità del polipropilene isotattico è di 900 kg/m³ e il punto di fusione è superiore a 165°C. Il prodotto atattico si presenta invece come un materiale dall'aspetto gommoso, e ha scarso interesse commerciale (è stato usato solo come additivo). Utilizzando speciali catalizzatori metallocenici si possono ottenere copolimeri a blocchi che contengono blocchi di polipropilene isotattico e blocchi di polipropilene atattico nella stessa catena polimerica.

Il PP gode di ottime proprietà isolanti e di una buona stabilità chimica, è inoltre un materiale molto versatile ed economico; viene normalmente impiegato nell'industria della plastica; esempi di utilizzo del polipropilene sono i cruscotti degli autoveicoli, i tappi e le etichette delle bottiglie di plastica, le reti antigraffio, le capsule del caffè, i contenitori alimentari. Il polimero è stabile in un intervallo di temperature compreso fino a 120°C; a temperature maggiori ha luogo la deformazione strutturale con conseguente rottura dei legami reticolari. L'intervallo di fusione del polipropilene si colloca tra i 140-160°C in base alla tipologia; il polipropilene isotattico fonde a temperature più elevate di quelli atattico e sindiotattico. La temperatura di volatilizzazione del PP si colloca in un intorno di temperatura dei 350°C; è difficile definire con precisione una temperatura di evaporazione del fuso, in quanto questo è una miscela eterogenea di gas e liquido a causa della formazione di bolle (*Wang, Chen, Yuan, Ma, Dai, 2012*). Proprio in questo aspetto risiede uno dei problemi operativi consustanziali alla pirolisi; il polimero è già in quanto tale un cattivo conduttore di calore, e allo stato fuso la formazione di bolle ulteriori ostacola il trasferimento di energia al suo interno, creando una resistenza. Com'è prevedibile, la parte centrale del campione di poliolefina tenderà a scaldarsi, rammollire e volatilizzare a temperature superiori rispetto alla restante parte, adiacente alla parete. Questo aspetto tende a falsare i profili termici, ma verrà discusso più avanti.

1.3 Meccanismi di decomposizione termica del polipropilene

La degradazione termica del polipropilene, così come delle altre poliolefine, è un processo radicalico molto complesso e di natura casuale.

In Figura 1.2 viene riportato il meccanismo random di degradazione termica del PP (*Luda, Dall'Anese, 2014*), diviso in tre stadi: iniziazione, propagazione e terminazione. L'iniziazione porta alla rottura dei legami polimerici con formazione di radicali primari e secondari. Altri radicali secondari possono essere formati attraverso la reazione di β -scissione dei *midchain radicals* generati da reazioni di trasferimento di catena intermolecolare.

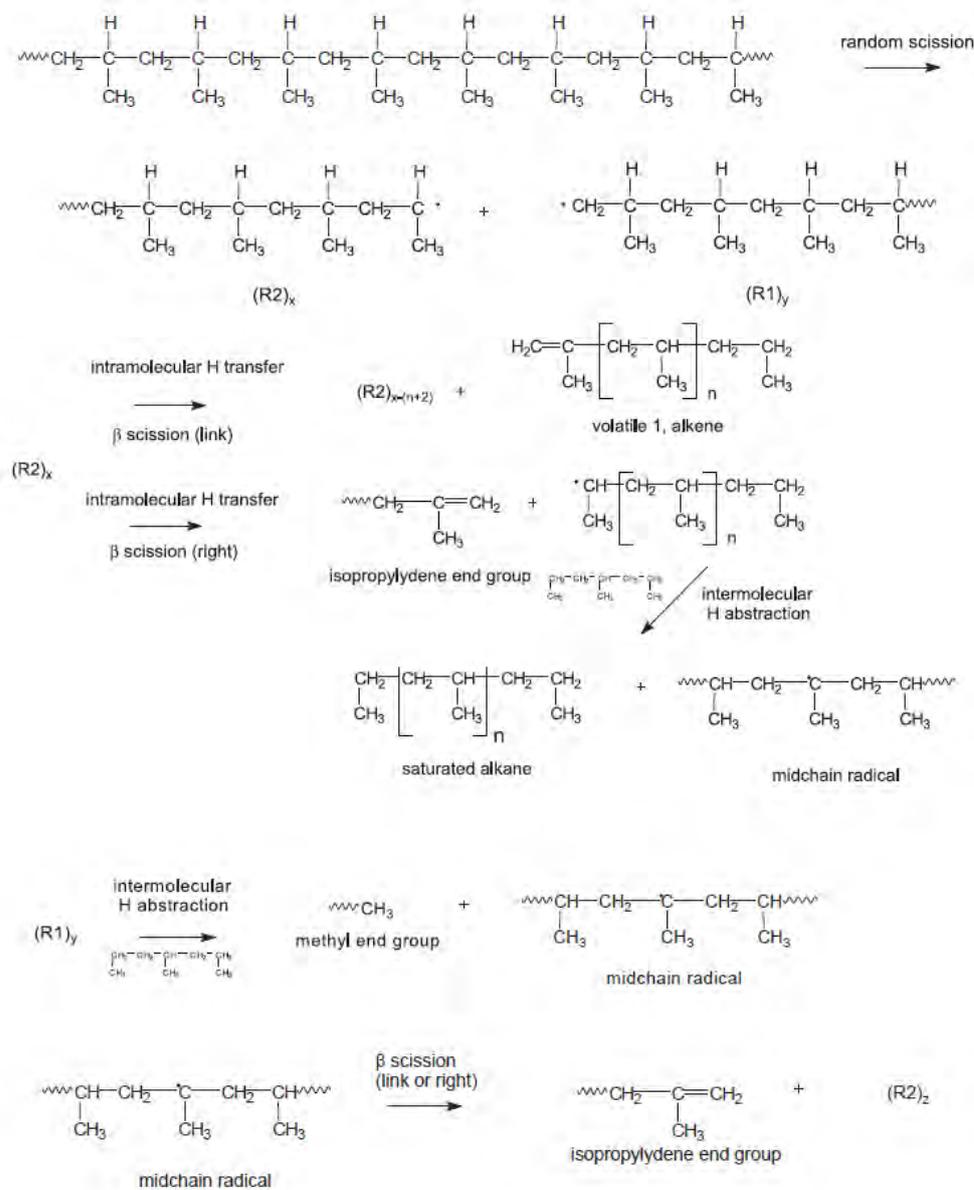


Figura 1.2 Meccanismo radicalico di degradazione termica del PP

Gli 1-alcheni si formano dalla rottura dei *backbone* dei radicali secondari, attraverso un processo di trasferimento di catena intramolecolare seguito dalla β -scissione. Successive rotture (*back biting*) a livello delle catene principali le accorciano progressivamente; se la β -scissione avviene in posizione terminale ed è seguita da un trasferimento di catena intermolecolare di idrogeno (*hydrogen-chain transfer*) si ha invece la formazione di alcani saturi. Esistono quindi reazioni parallele di trasferimento di catena intermolecolare e di β -scissione; la prima è di natura stabilizzante, in quanto porta alla formazione di alcani e radicali terziari ed è generalmente il meccanismo dominante, a causa dell'abbondanza di atomi di idrogeno lungo la catena della poliolefina. La β -scissione, invece, interessa la rottura dei *backbone* dei radicali primari e secondari formati sia attraverso l'iniziazione che attraverso il *chain transfer*, con produzione di alcheni e altri radicali secondari; è una reazione parallela alla precedente, sebbene sia caratterizzata da un'energia di attivazione (E_a) maggiore e quindi sia favorita ad alte temperature. Di conseguenza, la produzione netta della β -scissione aumenta all'aumentare della temperatura, con il risultato di un incremento nel grado di insaturazione dei prodotti (*Williams & Williams*). La terminazione può avvenire per accoppiamento o disproporzione, in base alla lunghezza dei radicali che si accorpano.

Esistono anche dei cammini di reazione secondari, e alla loro presenza è imputabile la formazione di BTX e PAH. Per esempio, *Hatch e Matar* hanno suggerito che il meccanismo di ciclizzazione avvenga tramite l'addizione di uno ione carbonio a un doppio legame C=C all'interno della stessa molecola; secondo *Fairburn et al.*, invece, gli aromatici si formerebbero per ricombinazione di alcheni e di-alcheni attraverso reazioni secondarie via Diels-Adler. Ad ogni modo, quale sia il percorso di reazione, si osserva una produzione significativa di BTX e PAH a temperature maggiori di 700°C; a temperature inferiori essi sono presenti in frazioni ridotte. (*Williams & Williams*)

1.4 I range di operabilità nella pirolisi di poliolefine

Come già affermato, la pirolisi è un processo influenzato da diversi parametri, i quali possono essere modificati per spostare l'equilibrio verso la produzione di olii o gas, a seconda di ciò che si desidera ottenere. Il fattore chiave sul quale operare è la temperatura, in quanto le variazioni di questa hanno effetti sia dal punto di vista cinetico, spostando l'equilibrio, che dal punto di vista termodinamico, poiché regola le transizioni di fase. Il sistema in esame è infatti complesso: si parla infatti di un solido che rammollisce in un certo intervallo di temperatura,

passando allo stato fuso, e poi viene ulteriormente riscaldato fino alla temperatura di degradazione. Questi passaggi non sono nettamente definiti, in quanto i polimeri sono cattivi conduttori di calore e il campione non si comporta in modo omogeneo, essendoci una resistenza intrinseca alla trasmissione del calore. Da qui la difficoltà nel controllo della temperatura, che diventa quindi un obiettivo cardine per garantire le rese desiderate. La temperatura agisce inoltre, come già detto, non solo sulla formazione di oli o gas, ma anche sulla loro composizione (*Aguado, Serrano*).

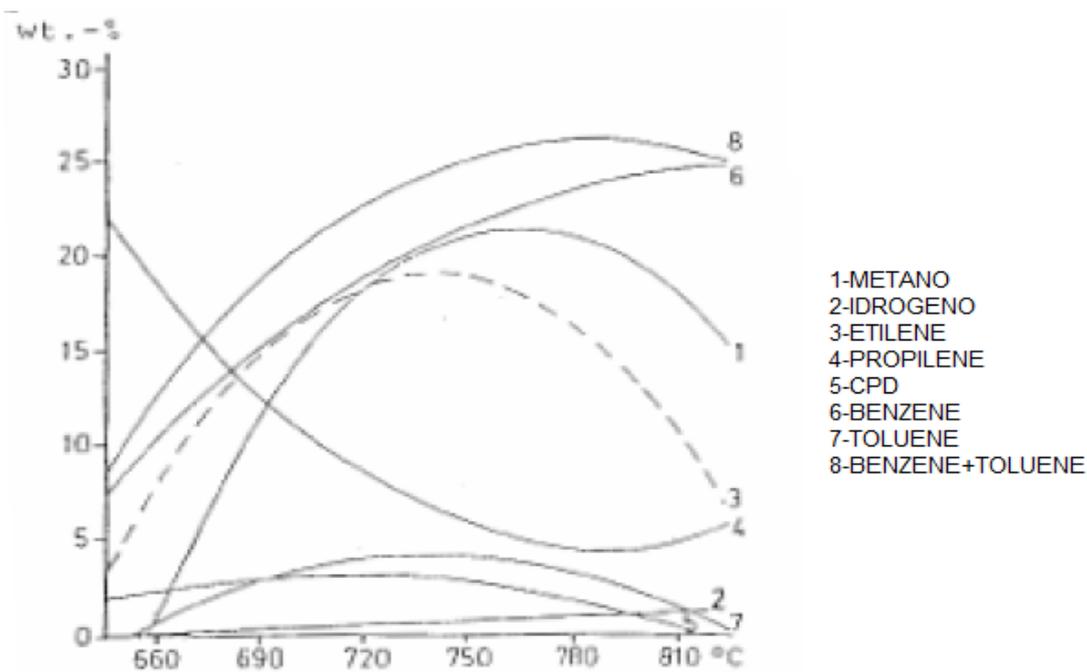


Figura 1.3 Effetto della temperatura sulla produzione delle singole specie

Il grafico in Figura 1.3 illustra le variazioni della percentuale in peso delle singole specie rispetto al gas totale prodotto in funzione della temperatura nella decomposizione del polietilene. Si nota che la resa in etilene, che è un prodotto di interesse nel caso in cui si desiderasse recuperare il monomero iniziale del polietilene, è massimizzata nell'intervallo di temperatura intorno ai 750°C e poi cala drasticamente. E' sensato affermare che all'aumentare della temperatura aumentino le rese in gas, e da evidenze sperimentali si nota che al di sopra dei 500°C la produzione in olii diminuisce. E' stato preso a tal proposito in considerazione un esperimento condotto in un reattore batch, costituito da un tubo in Inconel posto coassialmente rispetto alle resistenze con un crogiolo in posizione centrale, si evince che a 500°C la resa in olii si assesta intorno al 90%, mentre a 800°C crolla al 5% (*Cozzani et al, 1998*). Quindi, a rigore, per privilegiare una resa in olii è opportuno mantenere temperature inferiori ai 500°C, in quanto a temperature superiori la produzione di gas aumenta. Non solo la temperatura influisce sul tipo di prodotto ottenuto, ma anche altri fattori ad essi correlati, quali

la velocità di riscaldamento e i tempi di contatto. Sempre dall'esperimento precedentemente citato, si evince che il mantenimento prolungato in isoterma porta alla formazione di una maggiore quantità di aeriformi.

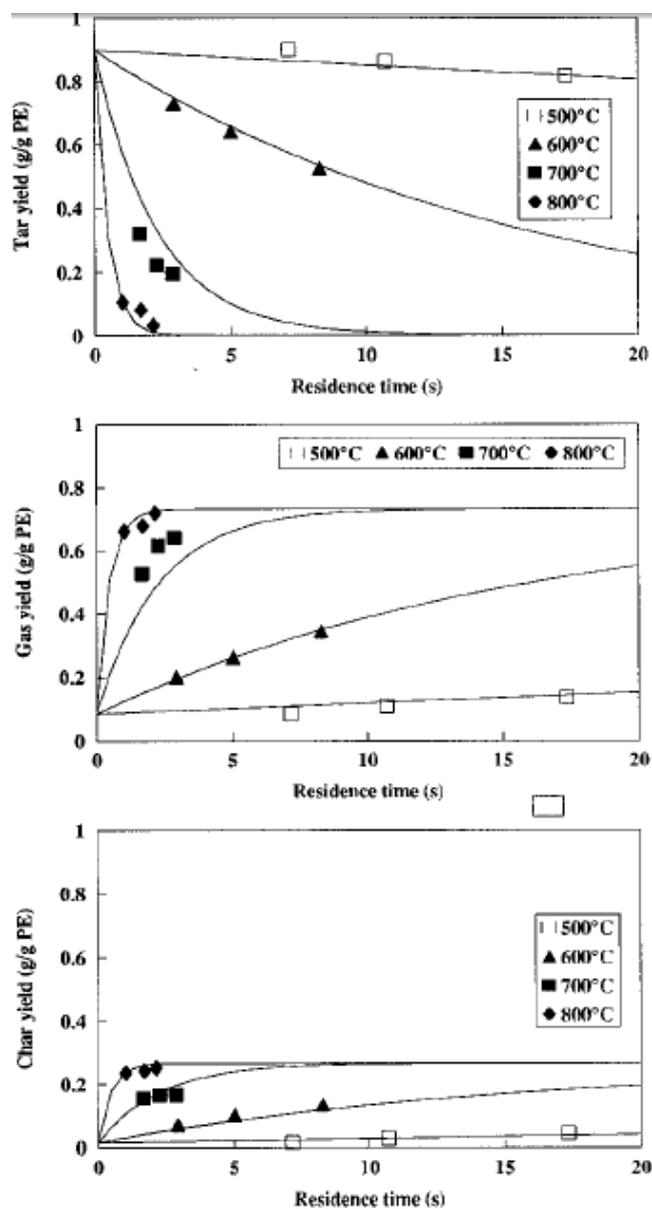


Figura 1.4 Effetto del tempo di residenza sulle rese in tar, char e gas

Tuttavia, come si deduce dai grafici in Figura 1.4, il tempo di residenza all'interno del reattore influisce nettamente solo per temperature maggiori di 500°C, comportando minori rese in tar e maggiori rese in gas e char. Ad ogni modo, l'aumento nella produzione di char e gas a temperature elevate si può spiegare attraverso reazioni secondarie favorite in quelle

condizioni operative, le quali sono responsabili della conversione dei condensabili ad alto peso molecolare in char e in frazioni gassose leggere.

Per quanto concerne gli effetti della velocità di riscaldamento (*heating rate*) sulla produzione di olii, è stato preso in considerazione l'esperimento di *Seung-Soo Kim, Seundo Kim (2004)*, consistente in analisi termogravimetrica (TGA) di polipropilene e polistirene, condotta a diverse velocità di riscaldamento in un reattore batch agitato in atmosfera di azoto; è stata pertanto osservata la variazione della distribuzione degli atomi di carbonio nei prodotti di reazione. Le velocità di riscaldamento erano state fissate a 0,5, 1 e 2 °C/min fino a 300°C, e a 10°C/min fino a 500°C per favorire la degradazione di PS e PP.

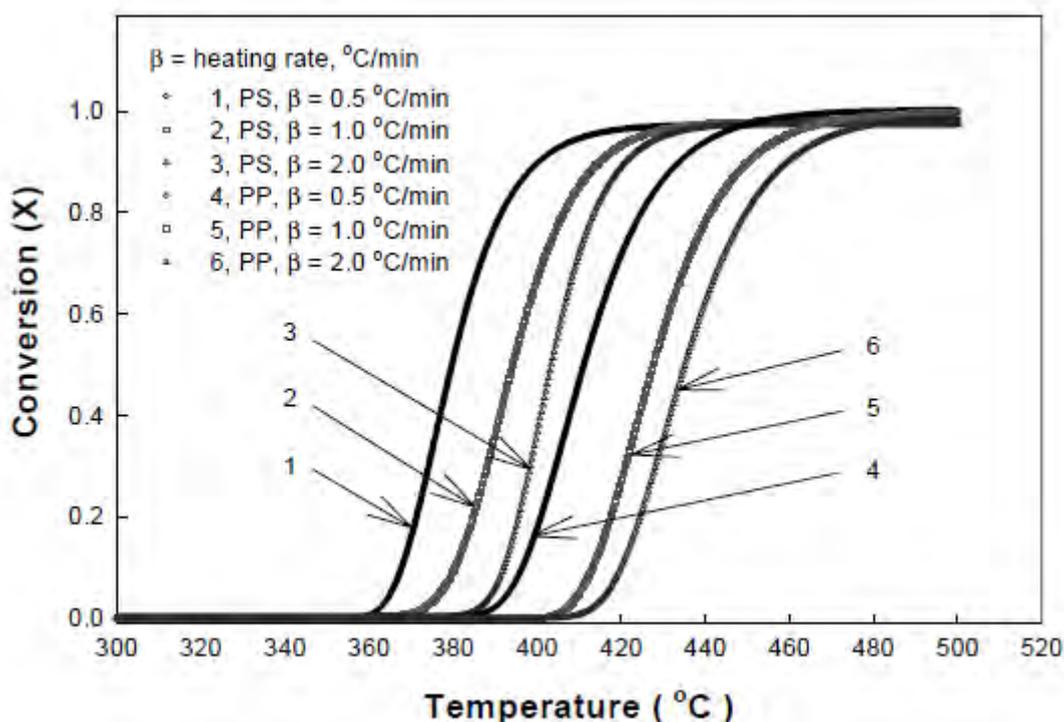


Figura 1.5 Conversione in funzione della temperatura per PS e PP a differenti heating rate

Il grafico sovrastante in Figura 1.5 illustra l'andamento della conversione di PS e PP per i differenti heating rate: la decomposizione del PS è iniziata a 360, 370 e 384°C rispettivamente alle velocità di riscaldamento di 0,5, 1 e 2°C/min, mentre quella del PP è iniziata a 387, 405 e 411°C. Adottando un heating rate di 0,5 °C/min per entrambi i polimeri, è stato osservato che la conversione è aumentata rapidamente fino alle temperature di 400°C per il PS e di 440°C per il PP, per poi assestarsi lungo l'asintoto di conversione massima. Dal grafico si nota che le curve sono identiche per tutte le politiche di riscaldamento e traslate verso temperature di decomposizione più alte; il comportamento resta quindi lo stesso, eccetto per il fatto che

riscaldando più lentamente la decomposizione inizia a temperature più basse, in quanto il calore è trasferito più lentamente e il profilo termico interno appare più omogeneo. Allo stesso tempo, però, un aumento dell'*heating rate* aumenta la conversione istantanea e sposta le curve di produzione verso temperature più elevate. Infatti, somministrando una maggiore quantità di energia termica nell'unità di tempo, l'energia istantanea fornita alla reazione è maggiore e lo è anche la conversione istantanea (Figura 1.6).

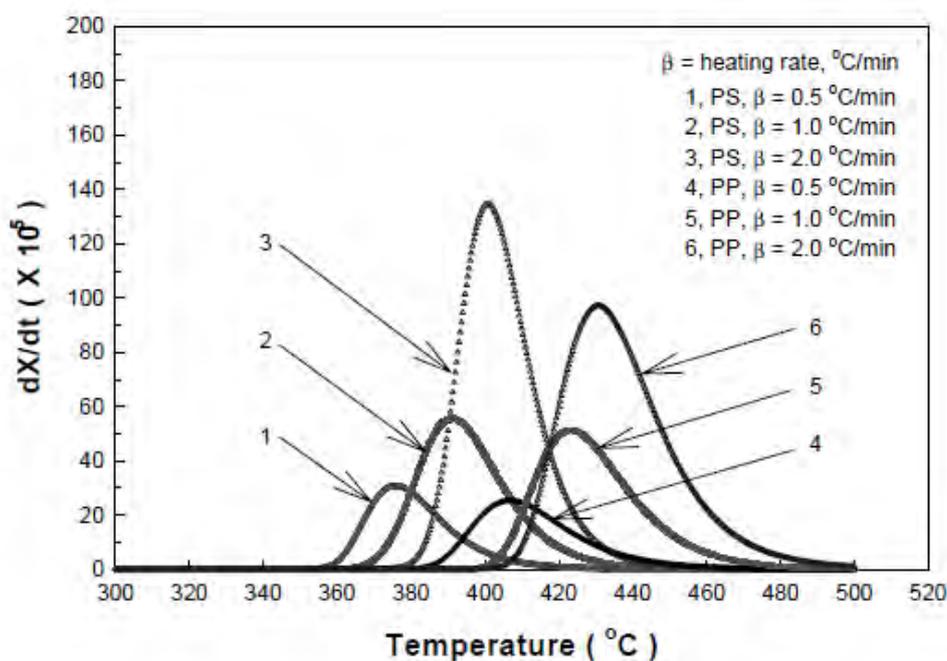


Figura 1.6 Resa istantanea in funzione della temperatura a differenti heating rate

Per quanto concerne la produzione di olii, la distribuzione dei prodotti della pirolisi del PP in termini di numeri di carboni ottenuti a differenti *heating rate* sono mostrati nel grafico successivo (Figura 1.7). Si nota che il numero di idrocarburi leggeri aumenta leggermente diminuendo la velocità di riscaldamento; questo potrebbe suggerire che una diminuzione dell'*heating rate* si risolva in una maggiore ritenzione all'interno del reattore, e che quindi l'energia termica necessaria per la decomposizione aumenti; viene così prodotta una maggiore quantità di idrocarburi leggeri, anche se l'effetto è piuttosto blando (Kim et al., 2004).

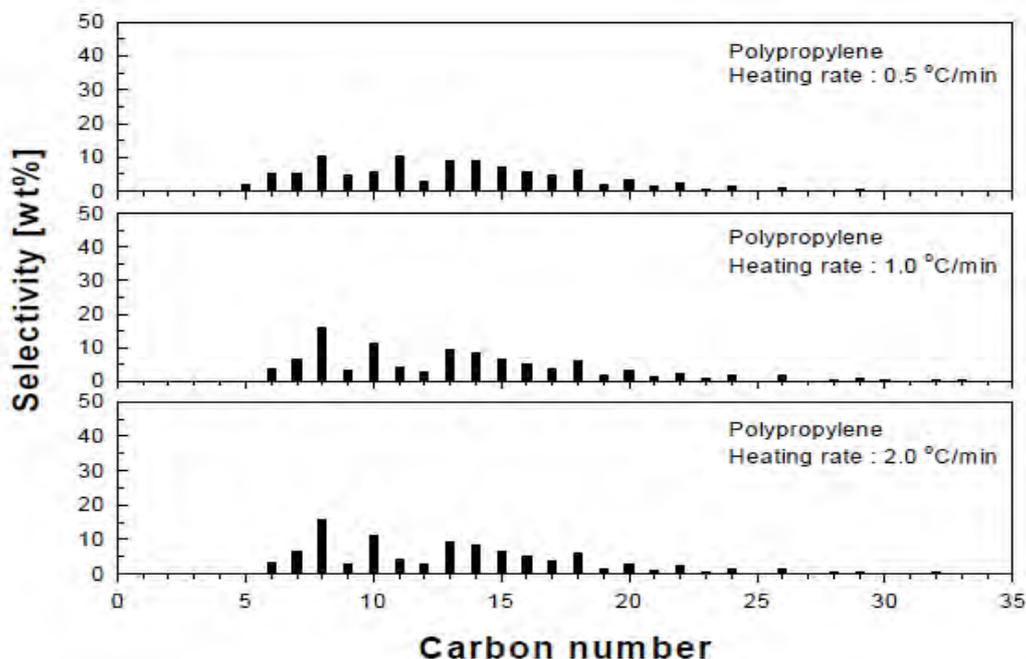


Figura 1.7 Selettività (in % ponderale) dei C-n a diversi heating rate per il PP

1.5 I prodotti principali della pirolisi

1.5.1 I gas e il char

La composizione e la resa dei gas ottenuti dal processo di pirolisi sono fortemente influenzate dalla temperatura di reazione, come già affermato in precedenza. Le specie gassose prodotte sono principalmente idrogeno, metano, etano, propano, butano, etilene, butene; un aumento della temperatura ha un scarso effetto sul contenuto in metano e in idrocarburi saturi e marcato su quello in idrogeno. L'innalzamento della frazione di idrogeno rispetto al gas totale potrebbe essere dovuto a reazioni di deidrogenazione che sono responsabili della formazione del char e allo stesso tempo alla formazione di composti insaturi, come deducibile dalla cinetica di reazione. (Cozzani *et al*, 1998.)

Ad ogni modo, è stato già affermato che, ad elevate temperature (sopra i 500°C), i tempi di residenza incidono sulla produzione di gas; quindi, elevati tempi di residenza all'interno del reattore aumentano le quantità di aeriformi, ma hanno un minore effetto sulle composizioni dei gas, che vengono prodotti sempre negli stessi rapporti. Questo aspetto, che verrà ripreso più avanti nella trattazione, può essere ricondotto nuovamente all'idea che le specie gassose (così come il char) siano il frutto di un cammino di reazione secondario, il cui *rate*

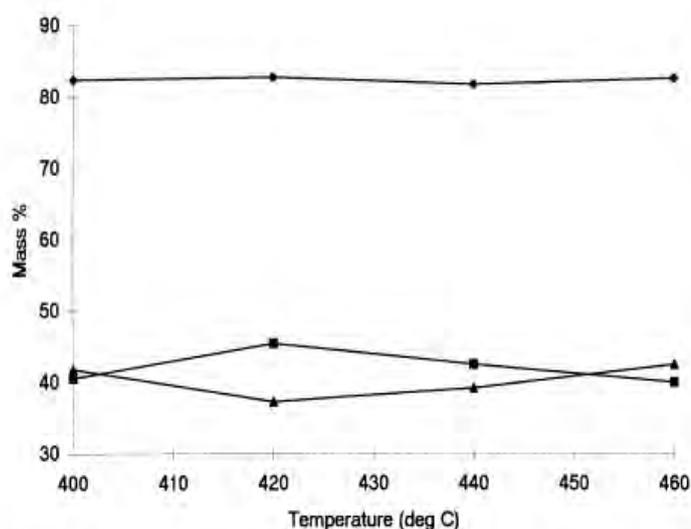
determining step è la rottura dei composti ad alto peso molecolare, i cui *backbone* vengono spezzati a temperature elevate (in quanto soggetti a legami più forti rispetto alle *side chains*).

Per quanto riguarda il char, esso viene prodotto in quantità rilevanti a temperature intorno a 700-800°C, raggiungendo rese del 20-25% in peso, e tende ad accumularsi sulle pareti e sul fondo del reattore. E' un residuo composto principalmente di carbonio, anche se il contenuto in idrogeno tende ad aumentare con la temperatura.

1.5.2 I tar

I tar, ovvero gli olii prodotti dalla pirolisi, sono prettamente formati da idrocarburi alifatici ad elevato peso molecolare (soprattutto C8-C23), e nella fattispecie alcheni, alcani e dieni. Inizialmente i pesi molecolari sono più distribuiti, ma al progredire della reazione essi assumono di una gaussiana centrata sul peso molecolare medio (*McCaffrey et al.*). La composizione degli oli di pirolisi varia con la temperatura, con l'*heating rate* e, se significativo, con il tempo di permanenza, il quale induce il decorso di reazioni secondarie.

Il grafico sottostante (Figura 1.8) illustra la variazione in funzione della temperatura della composizione del tar ottenuto dalla pirolisi semibatch di HDPE in flusso di azoto (*Horvat e Flora, 1998*).



Effect of reaction temperature on composition of liquid product obtained from HDPE thermolysis in a semi-batch reactor (4 h run, N_2 flow rate of 35 ml/min, (◆) linear (1-alkenes + n-alkanes), (■) n-alkanes, (▲) 1-alkenes).

Figura 1.8 Effetto della temperatura di reazione sulla composizione dei prodotti liquidi

Se prendiamo in esame gli olii ottenuti dalla pirolisi di HDPE a 420°C, analizzati attraverso tecniche NMR, è stata rilevata la presenza di tre tipi di alcheni: 1-alcheni in misura maggiore (69% mol.), alcheni interni e 1,1-disostituiti; gli aromatici sono stati rilevati solo in tracce, in quanto come già affermato non vengono prodotti in quantità rilevanti a basse temperature. La quantità totale di idrocarburi lineari negli olii nel range di temperature illustrato sopra era circa l'84% ponderale del totale prodotto; la frazione restante constava invece di alcheni e alcani ramificati. Analisi statistiche della varianza condotte in queste condizioni operative hanno mostrato che la quantità di 1-alcheni diminuisce fino ai 420°C, per poi aumentare; al contrario, si nota che a temperature di esercizio maggiori di 420°C la frazione massiva di n-alcani diminuisce, mentre la percentuale in massa di lineari resta pressoché costante con la temperatura. Questo aspetto conferma la teoria di *Williams & Williams* citata in precedenza, secondo la quale la reazione di β -scissione (che produce 1-alcheni) sarebbe più endotermica della reazione di *hydrogen chain transfer* (che porta alla formazione di n-alcani), e di conseguenza favorita alle alte temperature. Un'altra motivazione in grado di spiegare questo andamento, secondo *Horvat e Flora*, potrebbe essere la presenza ad alte temperature di una frazione maggiore di radicali idrogeno, i quali ostacolerebbero la rimozione degli idrogeni necessaria al meccanismo di *hydrogen chain transfer*.

1.6 Caratterizzazione degli oli di pirolisi

La composizione degli oli di pirolisi è deducibile attraverso varie tecniche analitiche; quella usata nel corso di questa tesi è la gascromatografia con spettrometria di massa (GC/MS), la quale restituisce un grafico (cromatogramma) che esprime l'abbondanza relativa delle specie in funzione del tempo di ritenzione delle stesse; poiché ogni specie ha un tempo di ritenzione (o di eluizione) caratteristico, è in questo modo possibile identificarla, anche se sono necessari strumenti aggiuntivi come gli standard di calibrazione per un'identificazione certa.

Gli idrocarburi si presentano nel cromatogramma come doppiette e triplette caratteristiche, in cui a ogni 1-alcene è associato il corrispondente normal-alcane e il diene. All'aumentare della temperatura tendono a comparire in misura maggiore anche i picchi associati ai dieni, in quanto aumenta il rapporto diene/alcane (*Wampler*).

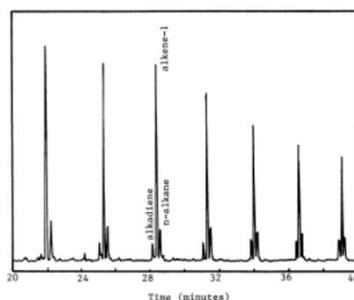


Figura 1.9 Tripletta caratteristica associata al tempo di eluizione

Nell'esperimento condotto da *Aguado e Serrano* (2004), i prodotti liquidi della pirolisi di LDPE sono stati analizzati con tecniche GC/MS; nella fattispecie venne usata una colonna capillare Varian VF-5 (30 m, 0.25 mm) con 0,25 μ m di fase stazionaria (5% fenil-95% metilpolisilossano). Il GC fu impostato per operare a flusso di carrier (elio) di 1 mL/min e split 1:400. La programmata di temperatura consisteva nel mantenere gli 0°C per 2 minuti e successivamente riscaldare a 6°C/min fino a 315°C con isoterma finale di 15 minuti. Lo spettrometro di massa impiegato era un Varian Saturn 2000 operante in modalità full scan in un range di masse atomiche compreso tra 25 e 400 uma ed energia di ionizzazione pari a 70 eV.

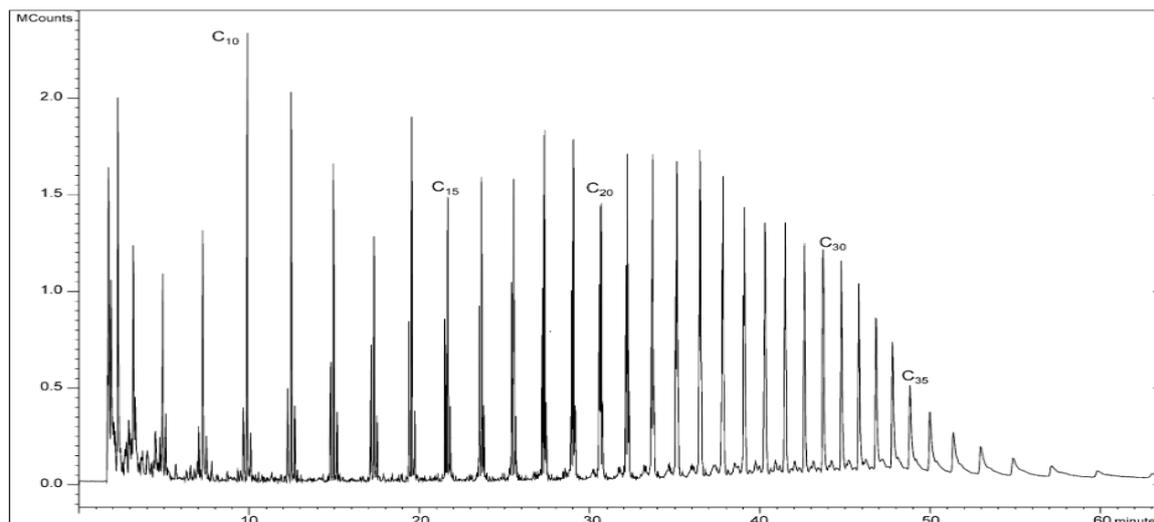


Figura 1.10 Cromatogramma relativo all'analisi di un olio di pirolisi di LDPE a 700°C

Nella Figura 1.10 si può apprezzare la distribuzione “a campana” degli oli, già citata da *McCaffrey*. Il cromatogramma si riferisce all'analisi di un olio di pirolisi di LDPE a 700°C e mostra chiaramente le triplette caratteristiche alchene-alcane-diene di cui si è già disquisito in precedenza. Gli idrocarburi di ogni tripletta hanno un atomo di carbonio in più rispetto a quelle eluite precedentemente (regola di Kovatz). Si evince una grande quantità di alifatici lineari e ramificati, mentre i BTX si trovano in misura minore.

Nell'esperimento condotto invece da *Bockhorn et al.* (1999) è stata effettuata un'indagine sulla decomposizione termica di PE e PP a basse temperature e con raccolta frazionata degli oli. Le plastiche sono state riscaldate all'interno di un tubo di quarzo in flusso d'elio seguendo una programmata di temperatura lineare e le frazioni prodotte sono state raccolte in cinque trappole fredde; nel caso del PP la prima frazione è stata raccolta in un range di temperatura compreso tra 20 e 369 °C, la seconda tra 370 e 388°C, la terza tra 389 e 399°C e la quarta tra 400 e 406°C. Sono state inoltre raccolte altre frazioni aggiuntive sopra i 406°C: La degradazione termica del PP, esercitata in condizioni isoterme, è stata circoscritta al range di temperatura 410-460°C, con tempi di reazione compresi tra 20 minuti e 5 ore; la decomposizione ha prodotto un elevato numero di composti alifatici, i cui frammenti caratteristici sono riportati nelle Figure 1.11 e 1.12. La gamma di prodotti ottenuti è assai complessa (fino ai C30), con una spiccata maggioranza di alcheni (84,8%), seguiti da alcani e dieni (entrambi 7,6%). I composti contraddistinti da una maggior abbondanza relativa sono i C12 (come il 2,4,6-trimetil-1-nonene) e i C14 (2,4,6,8-tetrametil-1-decene).

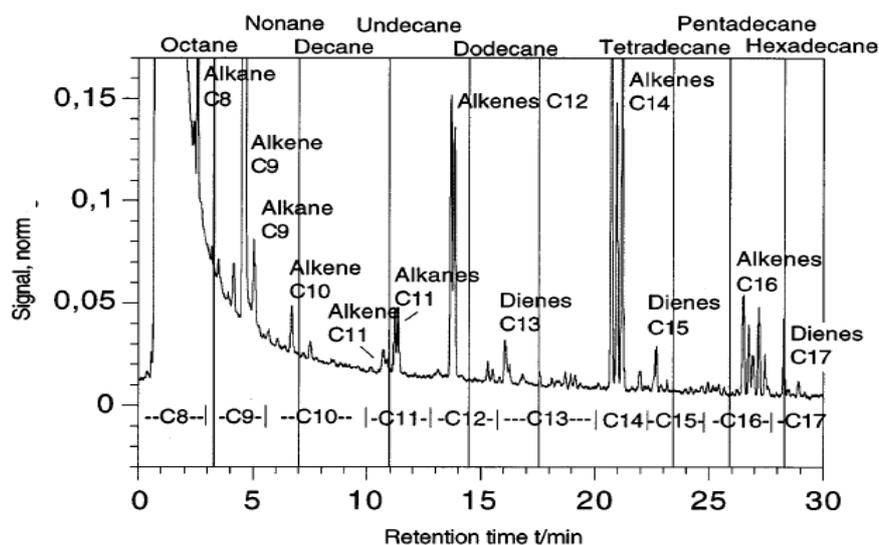


Figura 1.11 Cromatogramma derivante dall'analisi GC-MS di oli di pirolisi di PP per tempi di ritenzione minori di 30 minuti

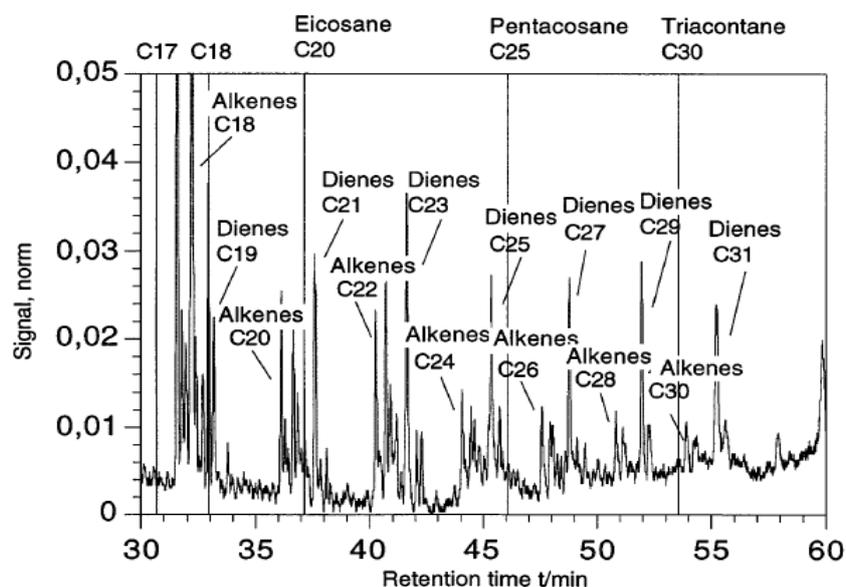


Figura 1.12 Cromatogramma derivante dall'analisi GC-MS di oli di pirolisi di PP per tempi di ritenzione maggiori di 30 minuti

La pirolisi frazionata esercita in condizioni dinamiche è stata implementata con finalità esplorative e ha rivelato un cambiamento nelle composizioni nel range 20-406°C; le misure, illustrate in Figura, mostrano una produzione decrescente di alcheni e alcani e crescente di dieni all'aumentare della temperatura nel tempo. Nelle frazioni raccolte a temperature maggiori di 406°C, la composizione è simile a quella delle frazioni raccolte tra i 400°C e i

406°C. Ciò corrisponde alle misure fatte in isoterma nel reattore e si rivela essere consistente con il meccanismo di decomposizione random del PP, d'altronde simile a quello del PE (Bockhorn *et. al*, 1999).

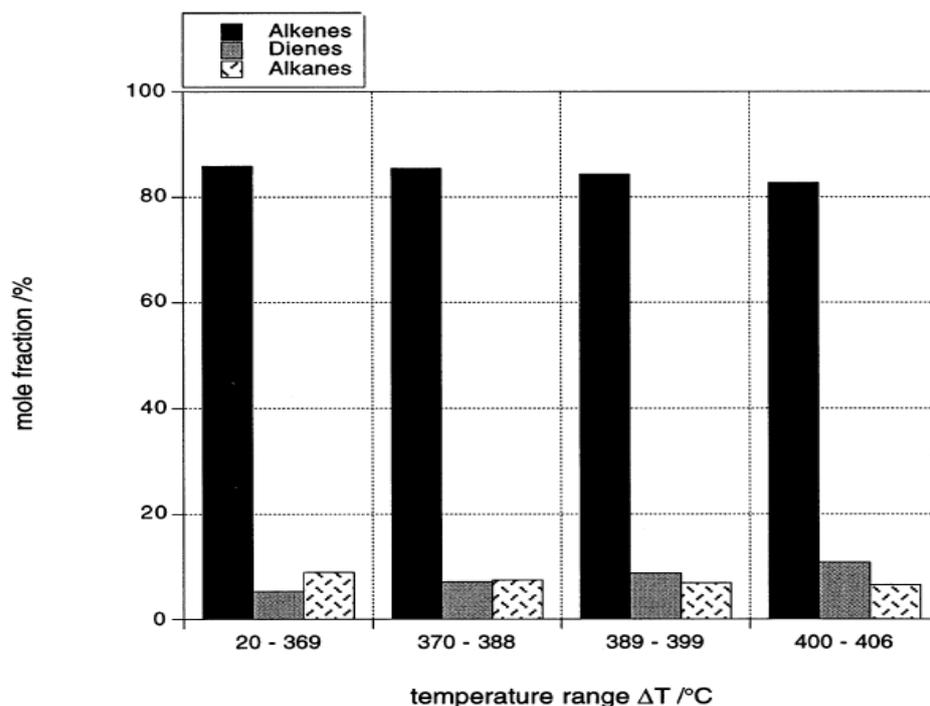


Figura 1.13 Frazioni molare di alcheni, alcani e dieni ottenute a diversi range di temperatura

1.7 Le politiche di riscaldamento: un caso tratto dalla letteratura

Finora si è parlato dei vari parametri che incidono sulla qualità e quantità dei prodotti dalla pirolisi; nella fattispecie, essi sono la temperatura, la velocità di riscaldamento (*heating rate*), i tempi di residenza in isoterma. Agendo sulla temperatura si può quindi spostare l'equilibrio verso la produzione di oli o di gas, e si va a variare anche la composizione finale di questi. Modificando l'*heating rate* l'effetto sulla composizione si è rivelato piuttosto blando, mentre si hanno variazioni in termini di resa e inizio della degradazione. Infine, la permanenza in isoterma ha effetto marcato a temperature maggiori di 500°C, con una maggior produzione di gas o char. Lo step finale è accorpate questi contributi e verificarne l'effetto; ciò è possibile introducendo l'idea di politica di riscaldamento a multiplo stadio.

E' stato preso in considerazione, in quanto molto significativo, il processo di depolimerizzazione di LLDPE a due stadi (*Della Zassa, Favero, Canu, 2010*). Questo è composto da due stadi sequenziali di pirolisi e cracking, seguiti da un quench. Il polimero è stato pirolizzato in un reattore semibatch in flusso di elio, a temperature minori di 500°C e con basso *heating rate*; i prodotti della pirolisi sono stati convogliati alla sezione di cracking tramite un tubo in cui la temperatura è stata mantenuta elevata grazie a un riscaldatore a fascia; questa parte del processo era caratterizzata da bassi tempi di contatto (dell'ordine dei secondi) e temperature circa di 900°C. La sezione terminale del processo consisteva in un bagno termostato a -18°C in cui avveniva la condensazione dei tar; i gas venivano invece filtrati e inviati a un gascromatografo per essere analizzati. Il processo è illustrato in Figura 1.10.

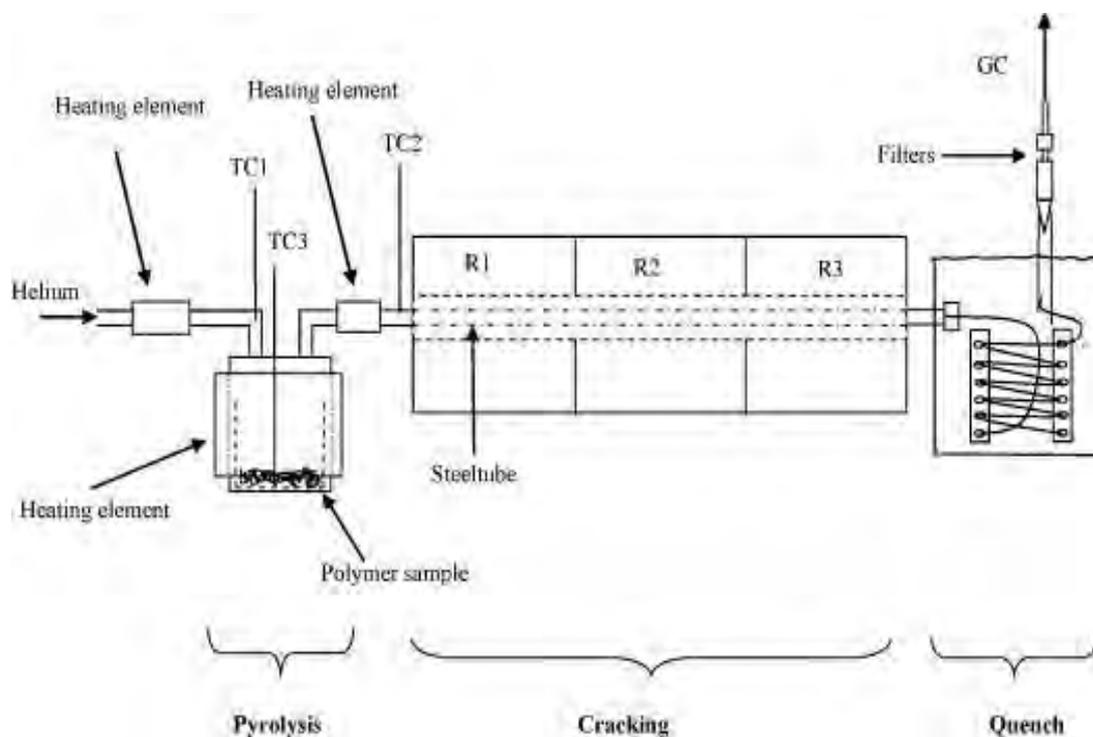


Figura 1.10 Sezione dell'impianto di pirolisi e cracking

In primo luogo la pirolisi è stata disaccoppiata dal cracking, assumendo che gli olii venissero condensati subito dopo il primo reattore. E' stato adottato il seguente profilo termico:

- Riscaldamento a 100°C/h fino alla temperatura di melting del LLDPE (135°C)
- Permanenza a 135°C per 30 minuti
- Riscaldamento a 100°C/h fino a una temperatura intermedia compresa nell'intervallo di degradazione del LLDPE (350°C)
- Permanenza a 350°C per 30 minuti

- Riscaldamento a 100°C/h fino a una temperatura finale (T_f) di 380, 400 e 450°C
- Permanenza alla temperatura finale per 30 minuti.

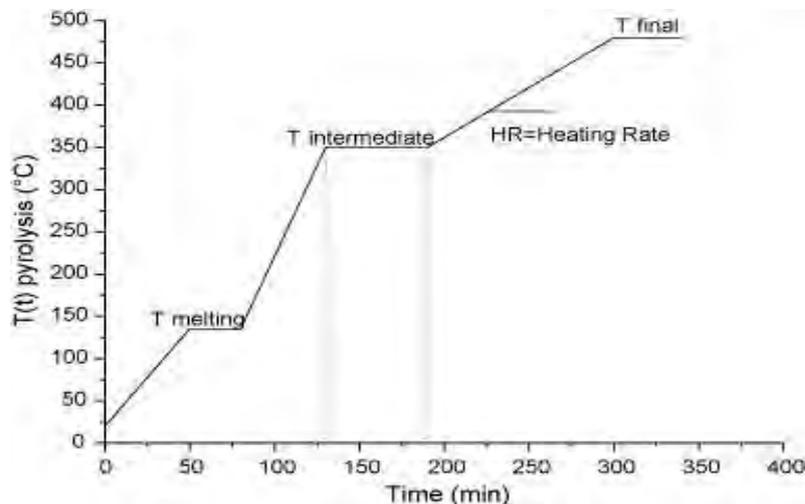


Figura 1.11 *Politica termica*

La politica termica $T(t)$ seguita (Figura 1.11), dunque, è stata la stessa in tutte le prove; è stata infatti variata solo la temperatura finale, al fine di osservare le variazioni nella composizione dei tar prodotti in funzione della diversa temperatura. È stato notato che a tutte le temperature è stata ottenuta una prevalenza di idrocarburi lineari, condizione già manifestatasi nell'esperimento di *Horvat e Flora*. Tuttavia, all'aumentare della temperatura finale, il peso molecolare medio è diminuito e il numero di atomi di carbonio medio è passato da 20 a 18; quindi, come si nota nella Figura 1.12, a temperature finali più elevate i tar prodotti sono apparsi più leggeri e la distribuzione gaussiana dei pesi molecolari (enunciata da *Mc Caffrey et al.*) è risultata spostata verso sinistra. Inoltre, le basse temperature e il tempo di residenza sufficientemente ampio hanno favorito la formazione di idrocarburi saturi, verificando l'ipotesi di *Williams & Williams* inerente la maggior endotermicità della reazione di β -scissione, che porterebbe invece ad aumentare il grado di insaturazione e non è particolarmente favorita nelle condizioni operative sopracitate.

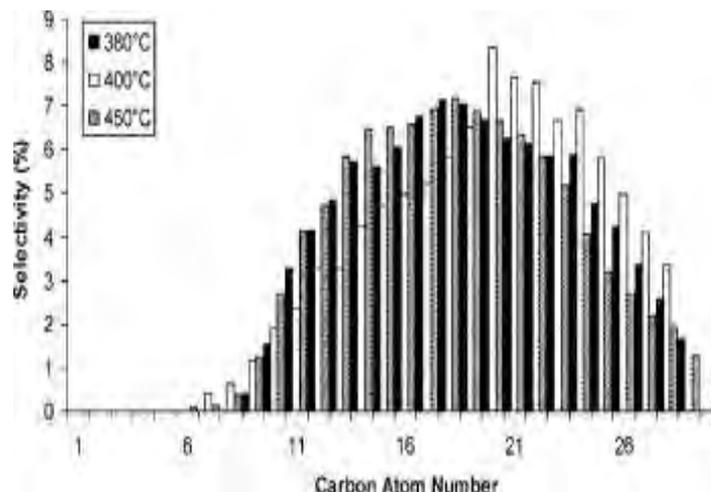


Figura 1.12 Distribuzione del numero di atomi di carbonio a varie temperature finali

In secondo luogo, è stato analizzato il processo globale, includendo anche la sezione di cracking; il profilo termico $T(t)$ seguito è stato il seguente:

- Riscaldamento a $500^{\circ}\text{C}/\text{h}$ fino a 135°C
- Permanenza a 135°C per 30 minuti
- Riscaldamento a $150,200,250,300,400^{\circ}\text{C}/\text{h}$ fino alla temperatura finale (T_f) di 450°C
- Permanenza a 450°C per 30 minuti

Nel reattore di cracking la temperatura raggiunta è stata di 900°C per un tempo di residenza di 1,3 s. In questo caso è stato modificato l'*heating rate* dell'ultima rampa, al fine di osservare le variazioni per quanto concerne la resa in etilene e la produzione globale di gas. Le specie aeriformi principali prodotte sono etilene, metano, idrogeno, 1-butene, butadiene, acetilene.

Il grafico in *Figura 1.13* illustra i profili nel tempo della resa cumulata in etilene rispetto al LLDPE vergine alimentato, in base alle differenti velocità di riscaldamento. Si è immediatamente notato che, al diminuire dell'*heating rate*, la curva di resa è spostata verso destra; l'etilene viene prodotto in frazioni ponderali comprese tra il 35 e il 45%, e la resa cumulata aumenta all'aumentare della velocità di riscaldamento. Inoltre, la produzione significativa di etilene inizia alla temperatura di 420°C , indipendentemente dall'*heating rate*.

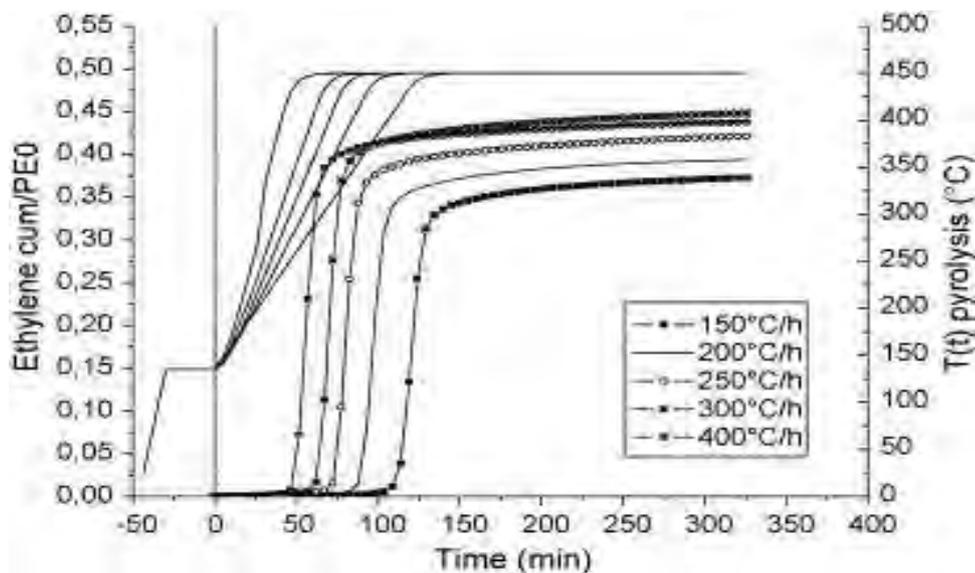


Figura 1.13 Resa cumulata in etilene nel tempo in base a diversi heating rate

Si è dedotto pertanto che variazioni nella velocità di riscaldamento non hanno effetti marcati sulla produzione netta di gas, che varia di poco, né sulla temperatura alla quale la decomposizione ha inizio. La resa in gas, invece, aumenta con l'heating rate, fino a un HRcritico (300°C/h) dopo il quale la tendenza si inverte. I risultati migliori sono stati ottenuti infatti seguendo questo profilo termico $T(t)$, che risulta essere quello ottimale in queste condizioni. Questo aspetto può essere anche evinto da un punto di vista puramente fisico, in quanto l'utilizzo di *heating rate* troppo elevati comporta una maldistribuzione del calore all'interno del fuso viscoso; il trasporto di calore all'interno del polimero risulta quindi essere il *rate determining step* in grado di influenzare l'intero processo, compreso lo stadio di cracking posto a valle di quello di pirolisi. Altra deduzione è che le differenti politiche di riscaldamento possono dar luogo ad altrettanto diverse rese in gas, ma le composizioni restano pressoché invariate; i gas (etilene, metano, idrogeno, ecc...) sono infatti stati prodotti in rapporti sempre costanti tra loro.

Capitolo 2

La strumentazione analitica

In questo capitolo vengono illustrati gli strumenti analitici usati e il loro funzionamento.

2.1 Il GC 6890

La gascromatografia è una tecnica cromatografica impiegata a scopo analitico, la quale si basa sulla ripartizione dei componenti di una miscela da analizzare tra una fase stazionaria e una fase mobile gassosa, in funzione della diversa affinità di ogni sostanza della miscela con le fasi. Strumentalmente, nella forma più elementare, è basata su un piccolo forno accuratamente termostato, in cui viene alloggiata la colonna cromatografica. Essa è sommariamente formata da un avvolgimento costituito da un tubo capillare, lungo alcuni metri, sulle cui pareti interne è stato deposto un sottile strato della fase fissa, ossia una sostanza sufficientemente stabile per cui la miscela da analizzare mostri un certo grado di affinità). Il campione viene introdotto con un flusso di gas inerte e dopo un certo tempo i componenti separati fuoriescono trasportati dal carrier dall'estremità opposta, ove è posto un opportuno rivelatore in grado di segnalarli.

I meccanismi basilari di separazione sfruttati in gascromatografia sono:

- adsorbimento: la fase stazionaria è un solido sulla cui superficie si trovano dei siti attivi in grado di stabilire una serie di legami secondari (dipolo-dipolo, ponte idrogeno, Van der Waals, dipolo-dipolo indotto, ecc.) con le diverse molecole della miscela da risolvere, si parla perciò di cromatografia *gas-solido* (GSC, gas-solid chromatography).
- ripartizione: se la fase stazionaria è liquida si verifica una vera e propria solubilizzazione delle sostanze nella fase stazionaria che si ripartiscono tra le due fasi immiscibili. Si parla di cromatografia *gas-liquido* (GLC, gas-liquid chromatography).

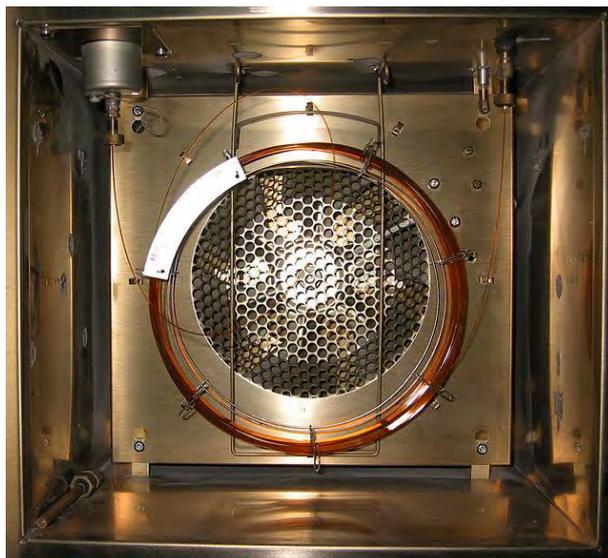


Figura 2.1 Interno di un GC e colonna capillare

La fase stazionaria è generalmente costituita da un fluido non volatile supportato su una polvere che riempie uniformemente una colonna ("colonna impaccata") oppure distribuito come film sottile spesso qualche micrometro sulla parete interna di una colonna di lunghezza normalmente superiore ai 10 metri e di diametro inferiore al millimetro ("colonna capillare"). La fase mobile è un gas carrier. Generalmente, vengono scelti gas chimicamente inerti, a bassa viscosità ed ottenibili ad elevata purezza (99,9%) quali l'azoto, l'elio o l'argon; per alcune applicazioni possono essere utilizzati idrogeno o anidride carbonica. La presenza dell'acqua va limitata in quanto può contribuire al deterioramento della fase stazionaria o potrebbe danneggiare il rivelatore. Per quanto concerne i rivelatori, ve ne sono di diversi tipi, in funzione del principio fisico utilizzato per rilevare l'uscita delle sostanze dalla colonna e della specificità. Le tre classi più comuni sono quelle dei rivelatori a conducibilità termica, dei rivelatori a ionizzazione di fiamma (o *FID*) e dei rivelatori a cattura di elettroni (o *ECD*).

- Un *rivelatore a conducibilità termica* (**TCD**, Thermal Conductivity Detector) è costituito da due filamenti riscaldati elettricamente e mantenuti a temperatura costante. Su uno scorre il gas di trasporto puro, sull'altro scorre il gas in uscita dalla colonna. Quando una sostanza viene eluita, il secondo filamento subirà un raffreddamento o un riscaldamento rispetto al primo per via del calore più o meno facilmente asportato dal gas contenente la sostanza eluita. Tale variazione di temperatura si riflette in una variazione di resistenza, che viene amplificata e rappresenta il segnale del rivelatore.
- In un *rivelatore a ionizzazione di fiamma* (**FID**, Flame Ionization Detector) il gas di trasporto in uscita dalla colonna viene mescolato a idrogeno, e ossigeno (o aria). Nella fiamma, quando una sostanza viene eluita, i vapori combustibili vengono caricati

elettricamente producendo ioni che vengono raccolti sulla superficie del rivelatore producendo una corrente elettrica che, amplificata, rappresenta il segnale del rivelatore. Nonostante il suo essere cieco a tutte le sostanze che non bruciano (ad esempio, l'acqua), il FID è uno dei rivelatori più diffusi perché molto robusto

- In un *rivelatore a cattura di elettroni (ECD, Electron Capture Detector)* un isotopo radioattivo, in genere ^{63}Ni , viene utilizzato come sorgente di raggi beta. Composti contenenti atomi elettronegativi, fortemente assorbenti il flusso di elettroni tra la sorgente ed un rivelatore di elettroni, possono venire visualizzati nel corso dell'eluizione dalla colonna gascromatografica. In genere queste molecole sarebbero scarsamente visibili con altri rivelatori: ad esempio molti composti alogenati oltre a non bruciare sono addirittura estinguenti la fiamma, e porrebbero dei problemi ad un FID.
- In un *rivelatore a fotoionizzazione (PID, Photo Ionization Detector)*, fotoni ad alta energia, tipicamente nella banda dell'UV, provenienti da una lampada ad idrogeno di 10,2 eV o ad argon di 11,7 eV, ionizzano positivamente le molecole dei composti eluiti. Tali sorgenti ionizzano le specie aventi potenziale di ionizzazione al di sotto dell'energia della lampada. I composti con un potenziale superiore non assorbono l'energia e perciò non vengono rivelati, dopodiché la corrente elettrica prodotta viene raccolta da un paio di elettrodi polarizzati, amplificata e misurata: maggiore è la concentrazione del componente, più ioni vengono prodotti, maggiore è la corrente rivelabile. Il rivelatore è più sensibile nei confronti degli idrocarburi e degli organosolfuri aromatici o verso i composti organofosforici che sono facilmente fotoionizzati. L'intervallo lineare arriva a 6 ordini di grandezza.
- I *rivelatori a fiamma fotometrica (FPD, Flame Photometric Detector)* e i *rivelatori termoionici (TSD, Thermionic Specific Detector)* sono dei dispositivi dotati di elevata specificità per elementi quali l'azoto, il fosforo e lo zolfo. Il rivelatore a fiamma fotometrica sfrutta l'emissione di una radiazione di chemiluminescenza prodotta dalla combustione in fiamma di idrogeno di composti contenenti zolfo e fosforo. Il rivelatore termoionico sfrutta una parziale pirolisi attuata sempre tramite bruciatore a fiamma idrogeno/aria ma in questo caso viene misurata la corrente prodotta dai radicali CN e PO, derivanti da composti contenenti azoto e fosforo, che formano ioni CN^- e PO^- acquisendo elettroni da una sferetta di metallo alcalino (come il rubidio) che costituisce un catodo posto superiormente alla fiamma stessa.

Lo strumento usato in laboratorio è un gascromatografo tradizionale (GC-HP 6890). Lo strumento dialoga con un PC portatile, posto a fianco ad esso, attraverso il software ChemStation.

Il campione può essere introdotto in iniettore via siringa (se liquido), oppure, per campioni gassosi, utilizzando una valvola di campionamento ad azionamento pneumatico. Il GC è dotato di due detector (TCD e FID) montati in linea per poter essere usati simultaneamente o singolarmente in maniera indipendente.

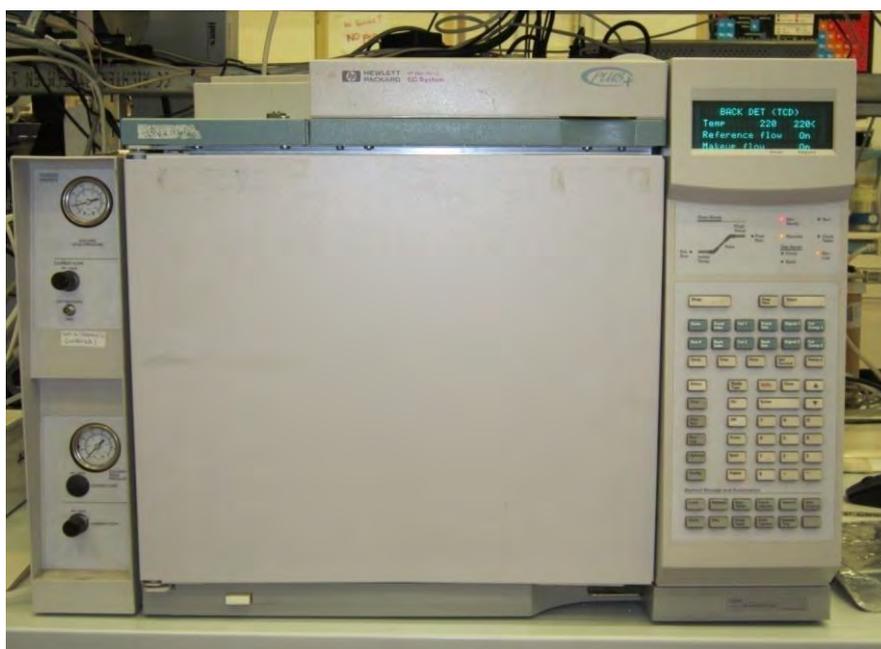


Figura 2.2 *Il GC 6890*

La colonna capillare è di tipo Porapak Q; le sue caratteristiche salienti sono elencate nella tabella sottostante.

Tabella 1.1 *Caratteristiche della colonna Porapak Q*

Lunghezza	30 m
Dimensione delle particelle	80-100 mesh
Area superficiale	550 m ² /g
Densità	0,34 g/mL
Limite di temperatura	250°C

2.2 II GC-MS

La gas cromatografia-spettrometria di massa, indicata con la sigla GC-MS, consiste in una tecnica analitica basata sull'utilizzo di un gascromatografo accoppiato a uno spettrometro di massa. Il gascromatografo separa i composti presenti nel campione mentre lo spettrometro di massa funziona da rivelatore. L'implementazione delle tecniche GC e MS richiede un adattamento delle caratteristiche della strumentazione cromatografica e spettrometrica per raggiungere un sufficiente grado di compatibilità. Le due tecniche associate possiedono quindi una capacità analitica notevolmente superiore rispetto alle singole metodologie usate separatamente. Il GC sfrutta le differenti proprietà delle varie specie chimiche presenti in una miscela gassosa per la loro separazione. Una volta che i singoli componenti della miscela sono stati separati, questi passano all'interno del MS dove vengono sottoposti a ionizzazione e conseguente frammentazione. Una rappresentazione schematica di un moderno GC/MS comprende: un cromatografo, uno spettrometro di massa e un sistema di raccolta ed analisi dei dati, il quale costituisce il sistema per l'analisi e la separazione (qualitativa e quantitativa) di miscele complesse. Il cromatografo consiste di un iniettore (auto-campionatore), un sistema per il controllo della temperatura della colonna e una linea di trasferimento che consente all'effluente della colonna di entrare nello spettrometro di massa. Lo spettrometro di massa consiste di una camera di ionizzazione (sorgente di ioni), di un analizzatore di masse (analizzatore a quadrupolo) e di un rivelatore di ioni; il tutto viene mantenuto sotto vuoto mediante una pompa. Il gas di trasporto impiegato costituisce la fase mobile ed è solitamente un inerte (elio, argon, azoto); deve inoltre essere caratterizzato da purezza elevata e facilità di separazione.

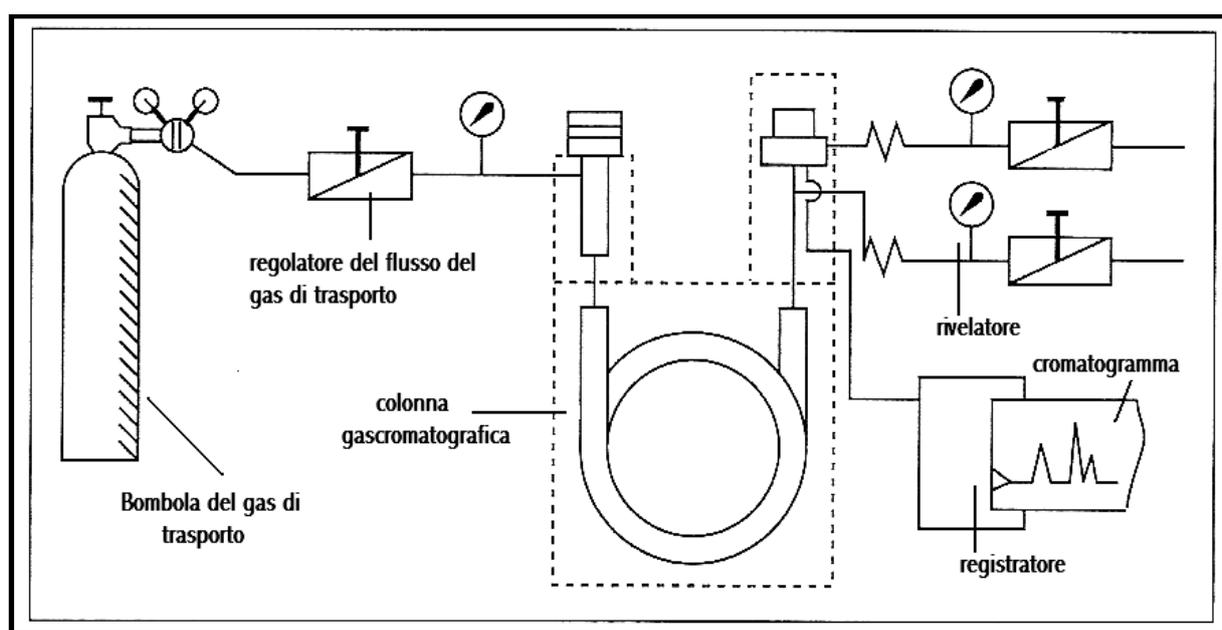


Figura 2.3 Schema di funzionamento di un GC/MS

Il sistema di iniezione è finalizzato all'introduzione e alla vaporizzazione del campione, il quale viene trasportato in colonna dal carrier. La colonna capillare gascromatografica è il sito in cui avviene la separazione e consta di un tubo metallico o di vetro con diametro interno di 0,1 – 0,5 mm lungo decine di metri. È costituita da due fasi: una fase fissa, depositata lungo le pareti interne della colonna, e una fase mobile, ossia il carrier che attraversa la colonna.

Lo spettrometro di massa è invece caratterizzato da un sistema di entrata, che conduce alla sorgente ionica, sede della ionizzazione delle molecole. Nell'analizzatore si ha la separazione degli ioni generati in funzione del rapporto massa/carica (m/z). Segue poi il rivelatore, in cui gli ioni vengono raccolti ed i segnali inviati, dopo amplificazione, al registratore che converte le informazioni contenute nei segnali in uno spettro

Dalle analisi compiute al GC-MS si evincono due dati fondamentali per l'identificazione e la quantificazione di un composto incognito:

- 1) il tempo di ritenzione
- 2) lo spettro di massa

Si ottiene infatti un cromatogramma, ossia un istogramma che esprime l'abbondanza relativa delle specie in funzione del tempo di ritenzione. Ogni picco del cromatogramma corrisponde a un componente del campione iniettato, ed è contraddistinto da un'abbondanza relativa e da uno specifico valore del tempo di ritenzione. Quest'ultimo è un valore relativo, che dipende dal tipo di fase stazionaria, dalla lunghezza della colonna, dalla pressione del gas e dalla temperatura del forno. Utilizzando lo stesso sistema gascromatografico nelle stesse condizioni di analisi, il tempo di ritenzione rimane una caratteristica costante e fondamentale per l'identificazione di ogni molecola della miscela. L'analisi quantitativa viene effettuata integrando il picco risultante dalla corrente ionica totale di ogni analita identificato (TIC, Total Ionic Current). Il valore ottenuto viene confrontato con il valore dell'area del picco relativo allo standard interno oppure posto su una curva di taratura ottenuta dall'analisi di miscele gassose a concentrazione nota (standard).

Il GC-MS (gascromatografo con spettrometro di massa) presente in laboratorio è costituito da un gascromatografo modello *HRGC 5300* e da uno spettrometro di massa modello *QMD 1000* entrambi della *Carlo Erba Instruments*. Lo strumento ha una tipologia di controllo analogico (da quadro) che regola la programmata di temperatura del gascromatografo, lo splittaggio del campione e le condizioni del carrier, ed una tipologia di controllo digitale (da computer) che regola le impostazioni dello spettrometro di massa.

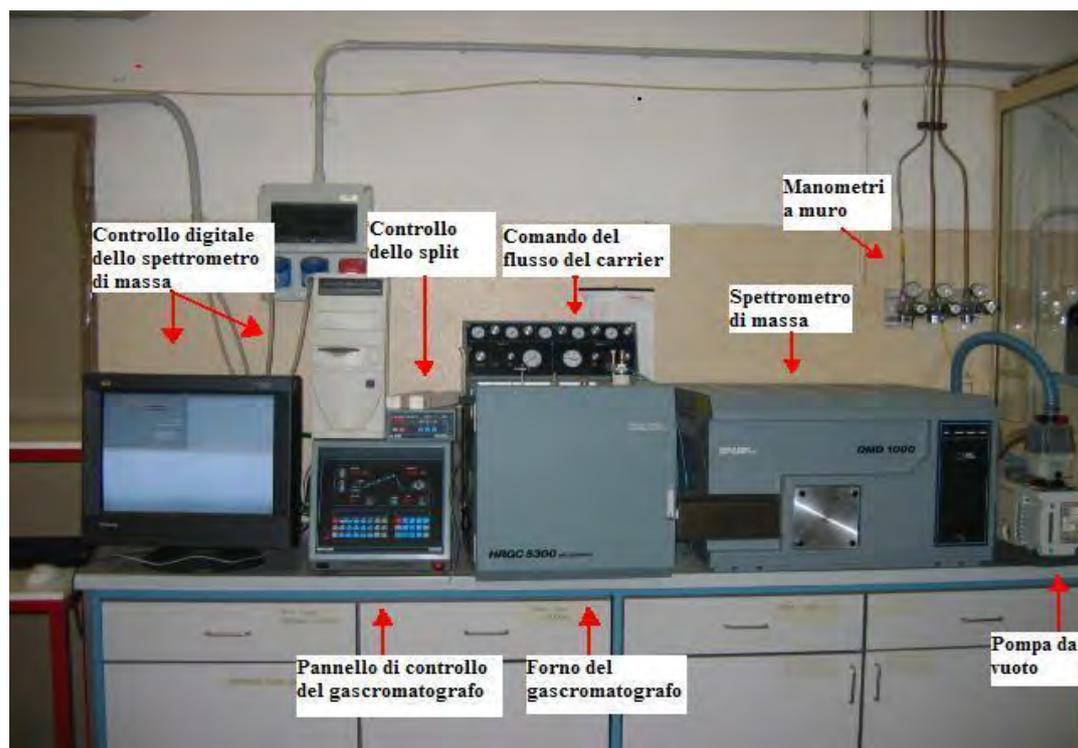


Figura 2.4 Apparato sperimentale

Nel gascromatografo utilizzato è installata una colonna capillare di 30 metri di lunghezza e diametro 0,25 micron. Sono installati due rivelatori, uno a caldo e uno a freddo per i basso bollenti. Il carrier utilizzato è elio. Il campione viene introdotto generalmente nella quantità di 0,5 microlitri con una siringa apposita (Hamilton, 5 μ L) e viene separato in colonna a seconda della temperatura e della compatibilità con la fase stazionaria (riempimento della colonna). La tecnica di iniezione usata è quella tradizionale: il campione viene introdotto nell'iniettore, dove viene vaporizzato (250°C) e ripartito in modo che solo una parte di esso vada nella colonna analitica mentre la restante parte viene eliminata dalla linea dello split. Il rapporto di split si regola con la vite sinistra posta vicino all'iniettore e si misura con un flussimetro a bolle. Si sottolinea che più alto è il valore di splittaggio, meno campione iniettato va in colonna e migliore è la risoluzione dei picchi, col limite di non riuscire a rilevare un composto, se è presente in bassa concentrazione; nei vari test la quantità splittata è pari a 30 cc/min.

Noi abbiamo affiancato il GC all'MS, che è, quindi, il nostro rivelatore: l'uscita della colonna va direttamente all'MS (attraverso la linea riscaldata che unisce le due unità). Il GC potrebbe comunque lavorare indipendentemente dall'MS; la programmata di temperatura del forno è comandata dal pannello di controllo digitale installato nella macchina stessa.

Per la determinazione di tipologie di sostanze diverse è importante l'uso di programmate di temperatura opportune. In base al punto di ebollizione e dell'affinità con la fase stazionaria di ogni singolo composto è necessario impostare la programmata più adeguata. Nel caso

specifico la programmata di temperatura usata per l'analisi degli oli di pirolisi è una rampa a 5°C/min da 80°C a 280°C con isoterma di 60 minuti.

Lo spettrometro di massa è controllato attraverso il computer attraverso il software AI/MassLab. Lo strumento viene acceso tramite il tasto "Operate" sulla schermata Acquisition Control Panel (avviamento dello ionizzatore). La calibrazione dello strumento è una pratica fondamentale, da effettuare sempre prima di fare un'iniezione. Per effettuare il tuning dello strumento (già acceso e avviato) si clicca il pulsante "Reference" (con Operate acceso) che avvia l'iniezione del gas di riferimento (che si trova in una ampollina all'interno dell'MS) e si controllano i picchi di verifica (masse 69, 131, 264, 502). Si deve verificare che i picchi campione siano centrati al valore stabilito e che siano ragionevolmente alti: devono avere una forma a triangolo isoscele, ben definita, non essere frastagliati e si deve vedere ben separato un piccolo picco a destra del picco principale. Il valore ottimale del TIC per avere una buona risoluzione deve essere dell'ordine di 10^6 ; sulla linea di base il TIC deve essere dell'ordine di 10^4 , in modo tale che il rapporto rumore/segnale sia 1:100.

E' fondamentale inoltre creare un metodo di acquisizione adatto alla miscela analizzata: nella fattispecie è stato impiegato il metodo 'oli.piro', in grado di analizzare masse da 20 a 550 una.

2.3 Il calorimetro differenziale a scansione (DSC)

La calorimetria differenziale a scansione è una tecnica analitica che consente di misurare la quantità di calore necessaria ad aumentare la temperatura di un campione e di un riferimento. Il principio alla base di questa tecnica è che quando un campione subisce una trasformazione (come una transizione di fase) si generano flussi di energia termica differenti in direzione dello stesso e del riferimento, al fine di mantenerli entrambi alla medesima temperatura. Pertanto, osservando la differenza in termini di flusso termico tra il campione e il riferimento, i calorimetri a scansione differenziale sono in grado di misurare la quantità di calore rilasciata o assorbita nel corso delle transizioni. Inoltre la DSC consente di calcolare la temperatura di transizione vetrosa, di fusione e di cristallizzazione, nonché la percentuale di cristallinità e amorficità. Dal punto di vista fisico essa si presenta come una cella predisposta per l'alloggiamento di due crogioli, uno contenente il campione (dai 5 ai 15 mg) e l'altro un riferimento; può essere scaldata, raffreddata e usata in flusso di carrier (elio o aria sintetica). Il risultato di un'analisi DSC è una curva che descrive l'andamento del flusso termico in funzione della temperatura o del tempo; essa può essere usata per calcolare l'entalpia di transizione:

Si può in questo modo calcolare l'entalpia di transizione:

$$\Delta H = K * A \quad (2.1)$$

dove K è la costante calorimetrica (J/mq) e A è l'area sottesa alla curva (mq). La costante calorimetrica varia da strumento a strumento.

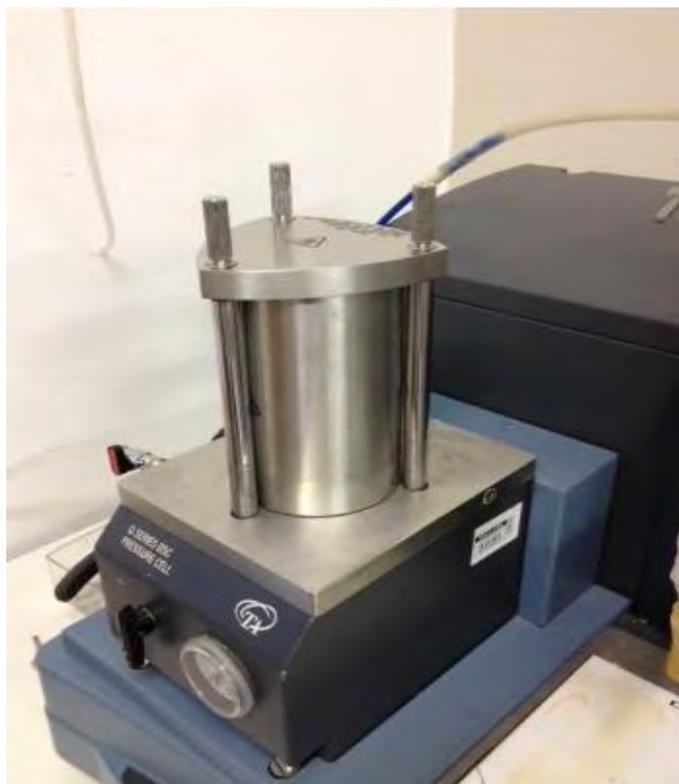


Figura 2.5 Calorimetro a scansione differenziale (DSC)

La tecnica usata per misurare il calore scambiato impiega la differenza di temperatura tra il campione e il riferimento. Devono essere tuttavia fatte alcune assunzioni preliminari:

- 1) Le proprietà termiche del portacampione e del portariferimento sono identiche e ininfluenti (differenze di peso, forma e materiale);
- 2) La cella è simmetrica in termini di capacità e resistenza termica;
- 3) Il contributo dei crogioli e del gas di trasporto non ha effetto sulla misura

La taratura della DSC viene effettuata essenzialmente su tre fronti:

- Aggiustamento della linea di base, finalizzato all'eliminazione dell'offset
- Calibrazione della costante di cella (K), la quale è data dal rapporto tra il ΔH di fusione di un campione noto (Indio) misurato e quello teorico (0,7-1,3)
- Assesamento della temperatura per tarare la termocoppia

Nella pratica, i ΔH di transizione si calcolano integrando l'area sottesa alla curva e tenendo conto degli spostamenti della linea di base.

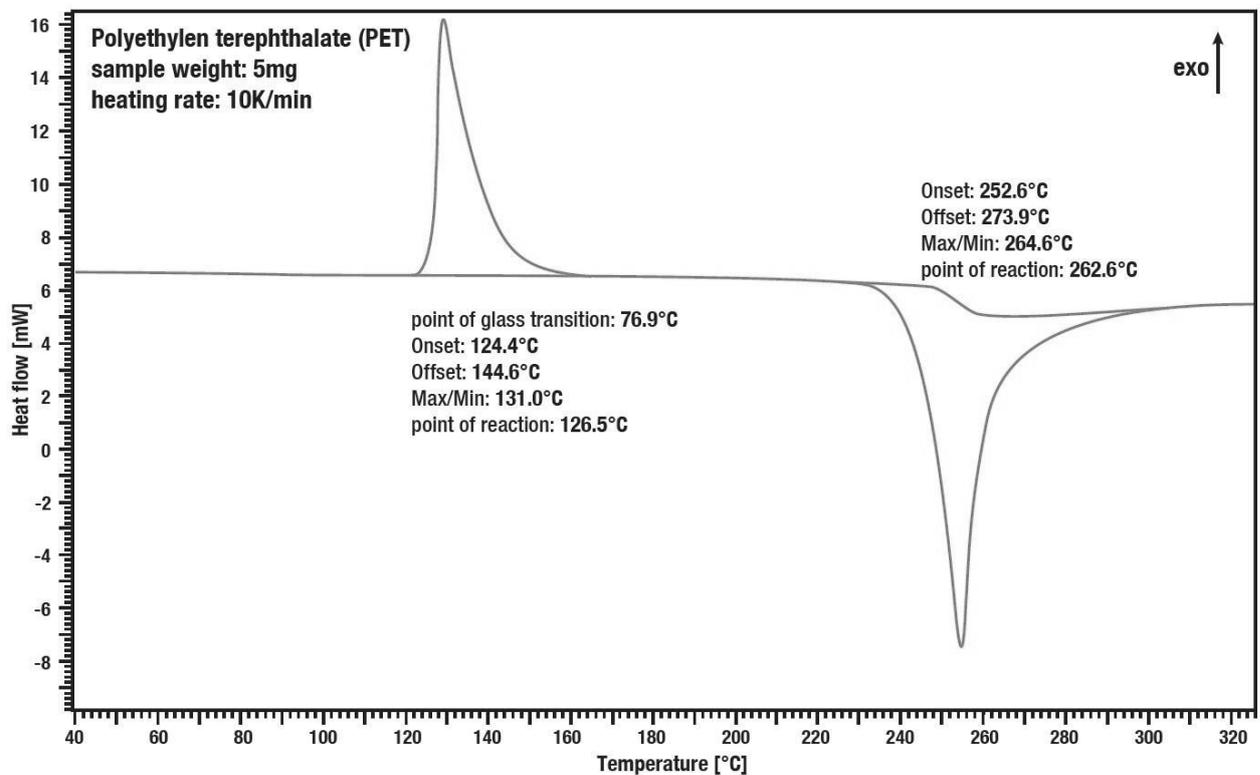


Figura 2.6 Esempio di curva del PET

Nel grafico in Figura 2.6 si può osservare un'analisi in DSC di un campione di PET, in cui vengono misurate la temperatura di transizione vetrosa e di fusione. I picchi sotto la *baseline* indicano trasformazioni endotermiche (fusione), mentre al di sopra indicano convenzionalmente transizioni esotermiche. Integrando l'area sottesa ai picchi si può calcolare il ΔH di transizione. Il calore specifico del campione, invece, non è deducibile da una singola analisi ma conducendo lo stesso test due volte usando differenti velocità di riscaldamento:

$$Cp(T) = \frac{K_{cell}(HF2-HF1)}{(HR2-HR1)m} \quad (2.2)$$

Dove K_{cell} è la costante di calibrazione della cella, HF1 e HF2 sono le entalpie di fusione, m è la massa alimentata e HR1, HR2 sono gli *heating rate*.

2.4 I flussimetri Brooks

Per la regolazione delle portate del carrier da inviare al reattore sono stati utilizzati dei flussimetri massivi. Questi non sono altro che delle valvole di regolazione accoppiate ad un misuratore di portata e ad una logica di regolazione. Il loro principio di funzionamento è calorimetrico: viene misurata la temperatura prima e dopo una resistenza elettrica nota. Quest'ultima è attraversata dal flusso di gas, il quale di conseguenza si scalda. La portata è data dalla differenza di temperatura tra le due sonde e può essere calcolata come segue, secondo l'equazione

$$\dot{V} = \frac{\beta \cdot \dot{Q}}{c_p \cdot \Delta T} + \gamma \quad (2.3)$$

dove β e γ sono dei coefficienti empirici che dipendono dal flussimetro adottato. Se si trascura l'intercetta, che generalmente è molto piccola, si perviene all'equazione semplificata

$$S = \alpha \cdot V \quad (2.4)$$

nella quale S , ovvero il segnale, può essere espresso come % di controller output (% CO) o in volt a seconda che il flussimetro sia analogico o digitale, mentre α è un coefficiente empirico che necessita di essere calibrato.

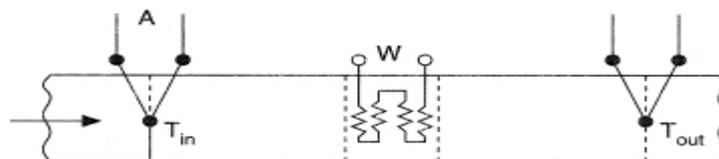


Figura 2.7. Flussimetro

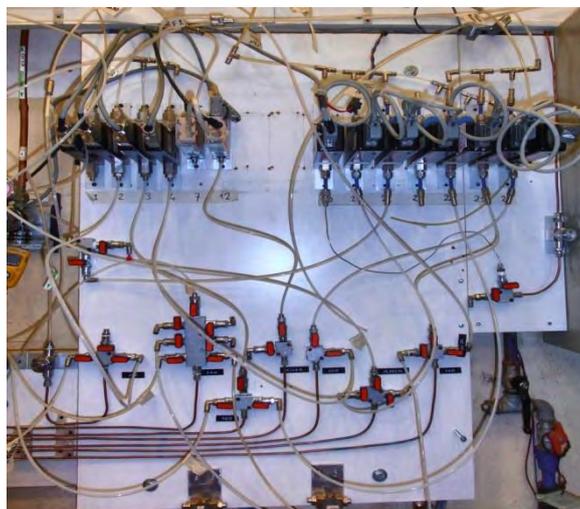


Figura 2.8. Pannello dei flussimetri del laboratorio

Capitolo 3

L'apparato sperimentale

3.1 Il reattore di pirolisi

In questo capitolo verranno descritte le varie evoluzioni dell'apparato strumentale, il quale consiste essenzialmente in un reattore tubolare di acciaio a letto fisso. La reazione di pirolisi avviene in flusso di gas inerte (elio), convogliato al reattore attraverso un tubo in PE. A valle del reattore si trova un condensatore a tubo singolo con raffreddamento ad acqua corrente ($T=15^{\circ}\text{C}$). I gas prodotti dalla pirolisi vengono filtrati e scaricati in cappa di aspirazione. Il processo avviene a pressione atmosferica, in un range di temperature che varia dai 400 ai 450°C e con diversi heating rate, tempi di permanenza e flussi di carrier.

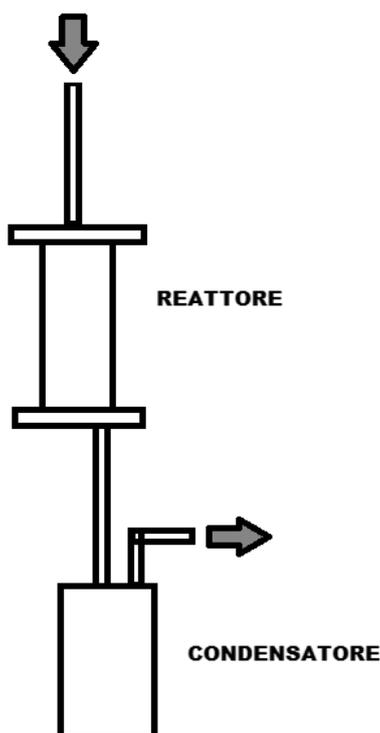


Figura 3.1. Schema dell'impianto

Il campione alimentato nel reattore è polipropilene sotto forma di pellet, inserito in un crogiolo di alluminio; questo viene lambito dal gas carrier caldi e viene degradato termicamente fino a produrre oli, gas e cere. Per semplicità la quantità impiegata è sempre un grammo (Figura 3.2)

Il tipo di polipropilene scelto è del tipo TIPPLEN R 659 ed è stato preferito rispetto agli altri per la temperatura di fusione elevata (143°C) e per la bassa temperatura di ossidazione ($237,25^{\circ}\text{C}$); la temperatura di fusione elevata consente una buona manipolabilità anche alle basse temperature. Le caratteristiche del polimero sono riportate nella scheda tecnica in Appendice.



Figura 3.2. *Crogiolo con polipropilene in pellet*

3.2 Il reattore

Come già affermato, il reattore nella sua prima versione consiste in un tubo di acciaio di diametro esterno 4 cm e lunghezza 12 cm, saldato alle due estremità con dei profili dello stesso materiale al fine di garantire una corretta chiusura che faccia tenuta e impedisca l'infiltrazione di aria, prerequisito necessario per lavorare in ambiente inerte. La chiusura è realizzata con tappi di acciaio, con uno svasso per consentire la raccolta di materiale liquido o ceroso formato dalla reazione di pirolisi; la tenuta è garantita da guarnizioni Helicoflex circolari, dello stesso diametro del reattore, attorno alle quale vengono strette delle flange bullonate, le quali devono essere chiuse con forza per evitare perdite. Le guarnizioni e i tappi devono essere accuratamente pulite affinché la superficie di contatto sia liscia.

Al suo interno il reattore è suddiviso in vari settori:

- Una zona di PRERISCALDAMENTO, costituita da un riempimento di sfere di allumina di diametro 1 cm circa, sostenute da una griglia in acciaio. La presenza del riempimento garantisce l'eccitazione degli atomi, con conseguente effetto termico.
- Una zona di REAZIONE, nella quale è collocato un crogiolo di alluminio di diametro e altezza, nel quale viene caricato il PE da pirolizzare. Il crogiolo è concepito per ospitare al massimo 1 g di pellets, in modo che la fusione e la successiva volatilizzazione avvengano agevolmente, massimizzando la conversione. Il campione è posto al di sotto della griglia che sostiene il riempimento in allumina, e appoggia su un'altra griglia. Le due griglie distano tra loro 0,4 cm circa; quella superiore appoggia sulla sommità di un cilindro di acciaio di diametro 3,9 cm inserito dentro il reattore e ad esso coassiale, mentre quella inferiore (che sostiene il porta campione) è inserita in uno svaso appositamente realizzato all'interno del cilindro. La ridotta distanza tra le griglie è finalizzata a minimizzare gli spazi vuoti e quindi le dispersioni termiche all'interno del reattore, oltre che per ragioni puramente fluidodinamiche.
- Una zona di CRACKING, in cui i gas generati dalla degradazione del campione vengono fatti transitare attraverso un'ulteriore zona riempita con allumina. Il riempimento è anche qui sostenuto da una griglia in acciaio.
- Una zona VUOTA, alta 2 cm circa, sul fondo del reattore, nella quale vengono raccolte oli pesanti e cere. La raccolta è agevolata dalla costruzione di un doppio fondo in carta stagnola, il quale viene pesato prima e dopo la prova al fine di quantificare i prodotti di reazione.

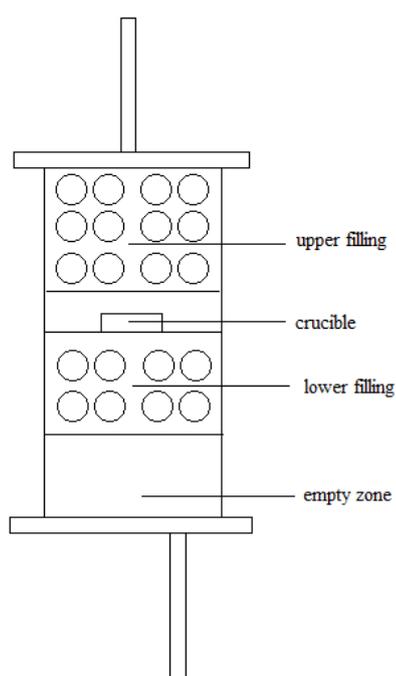


Figura 3.3 Schema e componenti dell'apparato di reazione

L'elio viene convogliato al reattore tramite un tubo in PE entrante in un raccordo rapido. Il flusso in ingresso è regolato da flussimetri, quello da me usato (MF2) lavora in un range 1-70 mL/min. Dal fondo del reattore si erge una termocoppia di lettura di tipo K da 1/8, ferrulata al tappo stesso, che passa attraverso le griglie e appoggia lateralmente al crogiolo, al fine di misurare la temperatura nella zona di reazione. Il tubo di uscita, saldato al tappo, si raccorda al tubo di entrata al condensatore, come si osserva in Figura 3.5.



Figura 3.5 *Raccordo del tubo di uscita al condensatore*

3.3 Riscaldamento e coibentazione

Il reattore è inizialmente riscaldato da due riscaldatori a fascia in ottone (che poi diventeranno tre) di diametro 40 mm e altezza 30 mm e di potenza 230 W, avvitati attorno al tubo in cui avviene la reazione. Essi sono collegati a un regolatore PID automatico OMRON E5CC, sintonizzato e controllato dal software CX-Thermo. I parametri di sintonizzazione sono: guadagno proporzionale 26,9, tempo integrale 127,2, tempo derivativo 21,7. La termocoppia di controllo (di tipo K da 1/16) è inserita all'interno delle fasce e fissata a un'altezza corrispondente a quella del crogiolo. Gli elementi riscaldanti sono posti in modo da mantenere in temperatura la zona del crogiolo. Sono stati effettuati svariati profili termici in flusso e nelle condizioni di reazione, al fine di stimare le temperature nelle varie zone del reattore. Il tubo che collega il reattore al condensatore è un punto critico dell'impianto, in quanto possibile sede di accumuli/depositi di cere; è pertanto termostato da un elemento riscaldante spiraliforme collegato a un regolatore manuale Eliwell. Il tubo di reazione viene

accuratamente coibentato con lana di quarzo per ridurre al minimo le dispersioni termiche. Essa viene fissata al reattore con filo di ferro e ricoperta di alluminio. Sono stati anche creati elementi mobili di coibentazione, che vengono rimossi dopo ogni prova e sono atti a isolare termicamente il tappo superiore, il fondo del reattore e il tubo di uscita (Figura 3.6)



Figura 3.6 Elementi mobili di coibentazione per il tappo superiore (lana di quarzo rivestita da carta alluminio)

Nelle Figure 3.7 a) e b) vengono mostrati i regolatori usati



Figura 3.7 a) Regolatore automatico OMRON **b)** Regolatore manuale Eliwell

Come si può notare facilmente dalla Figura 3.8, i riscaldatori a fascia agiscono sulla zona centrale del reattore, dove è situato il campione. Questo elemento si rivelerà quanto mai fondamentale nel corso di questa tesi, in quanto la posizione del campione rispetto alla superficie effettivamente riscaldata condiziona fortemente la conversione dello stesso.

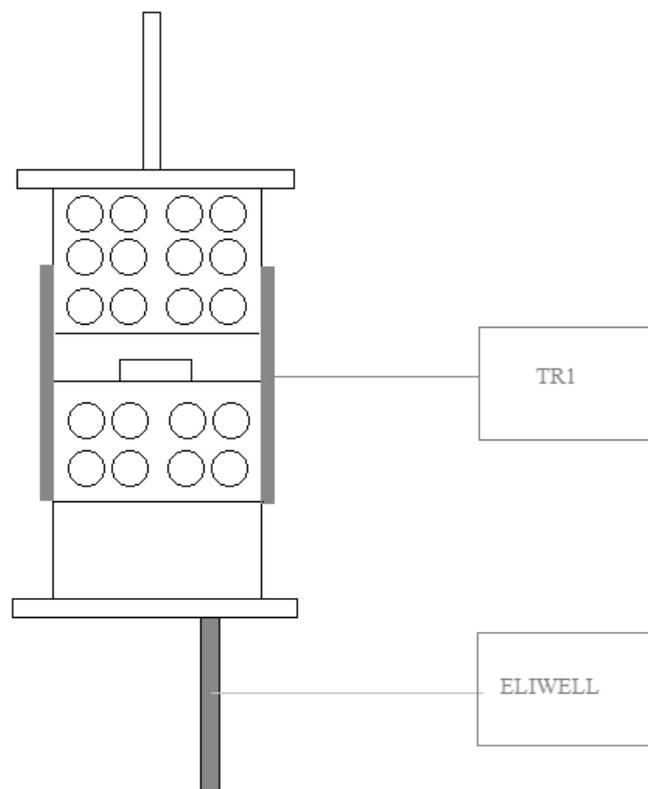


Figura 3.8. Configurazione iniziale dei riscaldatori a fascia e logica di controllo

3.4 Il condensatore

Il condensatore è costituito da un blocco in alluminio all'interno del quale è stata inserita una provetta in vetro di diametro 40 mm e altezza 115. L'ingresso in camicia è stato scelto dal basso per migliorare la fluidodinamica. Il bicchiere di vetro può essere tolto dall'intelaiatura per essere lavato. Il tappo del condensatore è dotato di un tubo di adduzione e di uno di uscita dal quale escono gli incondensabili che vengono poi sfiatati in atmosfera; la tenuta è assicurata da due O-ring in gomma. Come fluidi refrigeranti sono stati impiegati sia acqua corrente a 15°C che glicole etilenico, termostato a 2°C grazie a un chiller, mostrato in Figura 3.9.



Figura 3.9 Condensatore mostrato nei suoi vari componenti



Figura 3.10. Chiller LAUDA utilizzato per termostatare il condensatore a 2°C.

3.5 Procedure sperimentali (reattore 1)

Nel corso della prima parte della tesi sono state effettuate principalmente due tipi di prove. La discriminante è l'uso del GC 6890, impiegato essenzialmente come FID per visualizzare concretamente quando il campione inizia a emettere gas e quindi stimare l'intervallo di tempo in cui la degradazione ha inizio. Sono state effettuate anche prove con il solo sfiato in cappa (i gas quindi non venivano inviati al FID) per quantificare semplicemente resa e conversione al variare della storia termica $T(t)$ adottata.

3.5.1 Carico del reattore

Come già esplicitato in precedenza, il reattore consiste in un tubo di acciaio, la cui struttura interna è organizzata in una serie di griglie e riempimenti. Partendo dall'alto si hanno quindi nell'ordine:

- Un primo riempimento di sfere di allumina di 0,7 cm di diametro e peso complessivo 98,764 g
- Una prima griglia di sostegno per l'allumina di peso 5,8 g
- Un primo cilindro con svasso per alloggiare la seconda griglia di peso 61,87 g
- Un porta campione di alluminio di peso 2,3211 g
- Una seconda griglia di sostegno per il porta campione, di peso 3,033 g
- Un secondo riempimento in allumina di peso 39,18 g
- Una terza griglia di sostegno dell'allumina (interposta tra il primo cilindro e il secondo) di peso 5,912 g
- Un secondo cilindro di peso 34,048 g, che sostiene la 3 griglia e appoggia sul fondo del reattore

Tutti gli elementi strutturali sopra citati vengono pesati prima e dopo ogni prova, per quantificare il residuo e lo sporco. Il riempimento di allumina, finalizzato a preriscaldare il carrier in ingresso e per mantenere in temperatura le sostanze volatili generate dalla degradazione del polipropilene, è mostrato in Figura 3.11. L'allumina tende ad annerire ed è perciò opportuno sottoporla a un ciclo di riscaldamento in atmosfera ossidante a

10°C/min fino a 400°C mantenuti per un'ora. Per quanto riguarda gli elementi in acciaio, dopo la pesata è sufficiente pulirli con acetone.



Figura 3.11 *Riempimento in allumina*



Figura 3.12 *Flange e guarnizioni Helicoflex*

In Figura 3.12 vengono mostrate nel dettaglio le flange e le guarnizioni Helicoflex; nell'ordine, in primo luogo si procede con il montaggio del fondo del reattore, interponendo la guarnizione tra il tubo e il tappo inferiore con molta cura per avere la certezza che faccia tenuta. Le flange devono essere chiuse in modo saldo per evitare perdite.

Una volta fatto ciò, si può procedere con il carico del reattore. Dopo un certo numero di prove sperimentali è stata appurata la difficoltà nel raccogliere i prodotti che condensano sul tappo inferiore e soprattutto nel quantificarli; è stato quindi introdotto un fondo in carta alluminio, pesato prima e dopo ogni prova (Figura 3.13)



Figura 3.13 Fondo in alluminio

Una volta introdotti tutti gli inserti nel reattore, si interpone la guarnizione tra il tubo e il tappo superiore e il reattore può essere chiuso. Il passo successivo consiste nel raccordare il reattore al condensatore il quale deve essere preliminarmente pulito con acqua e acetone e il tappo deve essere libero da residui di prove precedenti.

3.5.2 *Controllo delle perdite*

Una volta che il reattore è stato caricato, si inseriscono i tubi di PE nei raccordi rapidi posti sul tubo di adduzione al reattore e sul tubo di uscita del condensatore. Il tubo entrante nel condensatore si diparte dal flussimetro selezionato e arriva direttamente in cappa. Il tubo di uscita viene collegato a un filtro in cotone idrofilo e in sequenza a un gorgogliatore nel caso di prove compiute con l'ausilio del GC 6890; nel caso di prove senza GC i gas vengono semplicemente immessi in cappa di aspirazione (Figura 3.14). Il set point del flussimetro viene fissato attraverso l'interfaccia LabView, ed è diverso in base al gas usato. Si è sempre lavorato in un range di portate tra i 20 e i 60 mL/min, quindi il flussimetro più idoneo (MF2) ha un range 0-70 mL/min.

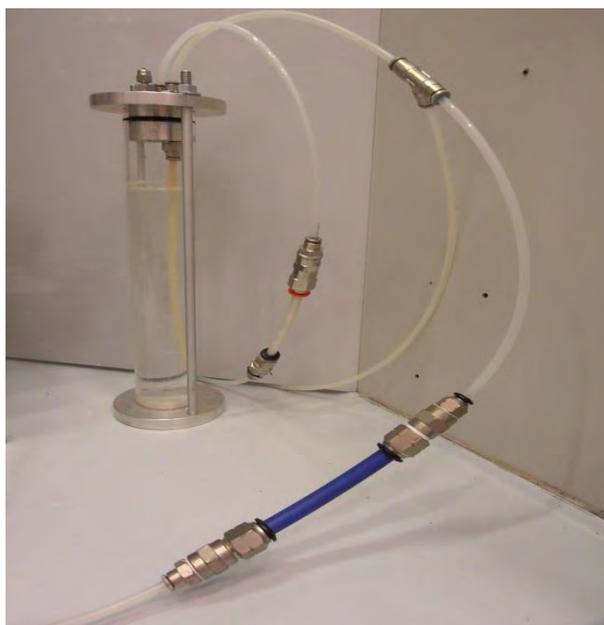


Figura 3.14. *Linea dei gas con filtro e gorgogliatore*

Non appena è stata decisa la portata in ingresso, e quindi avviato il flussimetro corrispondente con il corretto set point, è opportuno controllare se il flusso in entrata è uguale a quello in uscita. Questo è possibile attraverso un flussimetro a bolle; ne è stato utilizzato uno con sensibilità 0,1 mL. Appurato che non vi siano perdite, si può procedere a un'accurata coibentazione del reattore.

3.5.3 Collegamento al GC 6890 e avvio di una prova

Per collegare il reattore al GC 6890, è opportuno cambiare la configurazione precedentemente adottata; il tubo uscente dal reattore viene collegato a un raccordo a T; una frazione dei gas viene infatti sfiatata in cappa, mentre la restante parte viene fatta gorgogliare in acqua e inviata al gascromatografo grazie a una pompa a membrana collocata. La portata di "tiraggio" da convogliare è stabilita ponendo un flussimetro a bolla a valle della pompa, il quale funziona come una valvola. Di norma si calcola una frazione di split 1:2, per evitare di inviare una quantità eccessiva di aeriformi allo strumento; ad esempio, se al reattore viene inviata una portata di carrier di 50 mL/min, al GC ne vengono convogliati solo 25. La pompa è spesso soggetta a sporcamenti o infiltrazioni di acqua trascinata per errore dal gorgogliatore, quindi va periodicamente controllata e pulita.

Il GC 6890 è stato usato principalmente come FID, effettuando un bypass della colonna e inviando i gas direttamente alla fiamma. Il metodo implementato dal FID è quindi prestabilito, con temperatura del bruciatore di 250°C. L'accensione può essere effettuata manualmente o attraverso il software, che consente di implementare il metodo "bypass colonna" e di impostare la durata complessiva dell'analisi. Il FID viene in questo modo acceso e bisogna attendere che il segnale si stabilizzi; valori ideali sono dell'ordine dei 4000 pA. Nel frattempo vengono impostate le rampe da seguire sul software CX-Thermo, nel quale si vanno a definire *heating rate*, *soak time* e temperature intermedia e finale di esercizio.

La procedura finale per avviare una prova è quindi:

1. Avviare il flusso di elio al reattore
2. Aprire l'acqua al condensatore
3. Accendere il regolatore "volante" che controlla la spirale in uscita
4. Accendere il regolatore automatico Omron attraverso Cx-Thermo
5. Dare il via al FID.

Gli ultimi due passaggi devono essere fatti quasi simultaneamente per sincronizzare le acquisizioni dei dati, visto che l'obiettivo è ottenere curve che esprimano il segnale in funzione del tempo. L'acquisizione di temperatura tramite USB-TC acquisisce la temperatura ogni 30 secondi, effettuando 2 misure al minuto; il software del FID, invece, esegue 300 campionamenti al minuto. Per evitare di appesantire i file Excel si usa un programma Matlab che prende una misura ogni 150 secondi; il *trend* ottenuto rimane comunque fedele a quello originario.

3.5.4 Conclusione di una prova e raccolta degli oli

Dopo il tempo stabilito, la prova si conclude da sola; il flusso di elio viene azzerato per evitare trascinalenti dei prodotti di reazione e la spirale riscaldante viene spenta manualmente. Il FID necessita di un certo tempo per raffreddarsi, e la pompa va quindi lasciata accesa per consentire il ricircolo del carrier.

Gli oli vengono raccolti in una provetta di vetro tramite una pipetta Pasteur. Eventuali residui vengono recuperati attraverso un batuffolo di cotone e un cotton fioc. Allo stesso modo le cere o gli oli raccolti dentro il reattore vengono pesati e imbottigliati. Si procede in seguito con la diluizione in diclorometano finalizzata all'iniezione al GC/MS. Gli oli, più solubili, vengono diluiti 5 volte, mentre le cere vengono diluite in rapporto 1:10.



Figura 3.15 *Provette contenente oli di pirolisi provenienti dal condensatore*

Capitolo 4

Risultati ottenuti con il primo apparato sperimentale

4.1 Prima campagna sperimentale

La prima campagna sperimentale è stata condotta con il primo reattore descritto nei paragrafi precedenti, caratterizzato da una lunghezza minore. Proseguendo un lavoro antecedente, il reattore è stato inizialmente esercito senza apportare modifiche sostanziali.

Le prime prove sono state condotte con rampe di temperatura di $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ fino a 400°C (secondo esperienze precedenti e da indicazioni tratte dalla letteratura) e permanenza in isoterma di 90 e 150 minuti. In alcuni casi la reazione è stata seguita con il FID. I risultati ottenuti erano caratterizzati da basse conversioni e rese in oli e da uno sporco non trascurabile localizzato soprattutto nel tubo di uscita del reattore, ed erano pertanto inconciliabili con gli obiettivi della tesi. Il problema sostanziale di questo reattore, dedotto dopo varie prove sperimentali, era il riscaldamento inefficace; come si può vedere dallo schema sottostante, infatti, le due fasce riscaldanti erano disposte in modo da lasciare scoperta la zona centrale nella quale era fissata la pinza di sostegno (Figura 4.1 a)). Il campione internamente era alloggiato in prossimità della superficie non riscaldata e quindi non riceveva il calore necessario alla decomposizione. I riscaldatori a fascia sono quindi stati spostati in modo da essere adiacenti e facendo sì che il crogiolo fosse nel mezzo della zona riscaldata (Figura 4.1 b)).

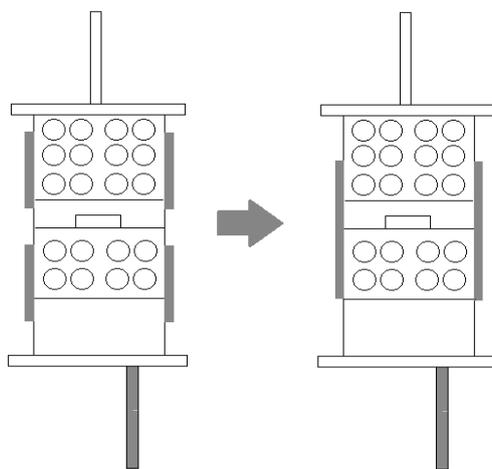


Figura 4.1 a) Posizione iniziale delle fasce riscaldanti (scorretta) b) Posizione corretta delle fasce riscaldanti

E' stato ovviamente necessario effettuare dei nuovi profili termici per stimare la temperatura nelle zone del reattore. I profili termici sono stati condotti in assenza del campione, ricreando tuttavia le condizioni dell'ambiente di reazione. In precedenza la termocoppia di controllo era posizionata internamente al reattore, tangenzialmente al crogiolo ma con la punta non a contatto con il campione, ma liber, nel flusso di gas che attravers il reator ciò non consentiva un controllo efficace della temperatura, in quanto non venivano considerati gli effetti termici di parete e i gradienti radiali di temperatura che falsavano il profilo termico. Di conseguenza la termocoppia di controllo è stata spostata all'esterno del reattore e fissata a contatto della parete esterna, sotto i riscaldatori a fascia, in modo da controllare in modo sensibile e diretto il riscaldamento; la termocoppia interna è stata invece adibita a termocoppia di lettura per stimare il profilo termico seguito dal campione, nonostante l'incognita della reale temperatura del polipropilene. Le prove termiche sono state effettuate in flusso d'elio, sostituendo al portacampione un crogiolo di fogli d'alluminio riempito di carburo di silicio, nel quale la termocoppia era completamente immersa. E' stato selezionato il carburo di silicio, noto per la sua elevata conducibilità termica, per uniformare il profilo termico in tutta la zona nella quale veniva solitamente posto il campione.

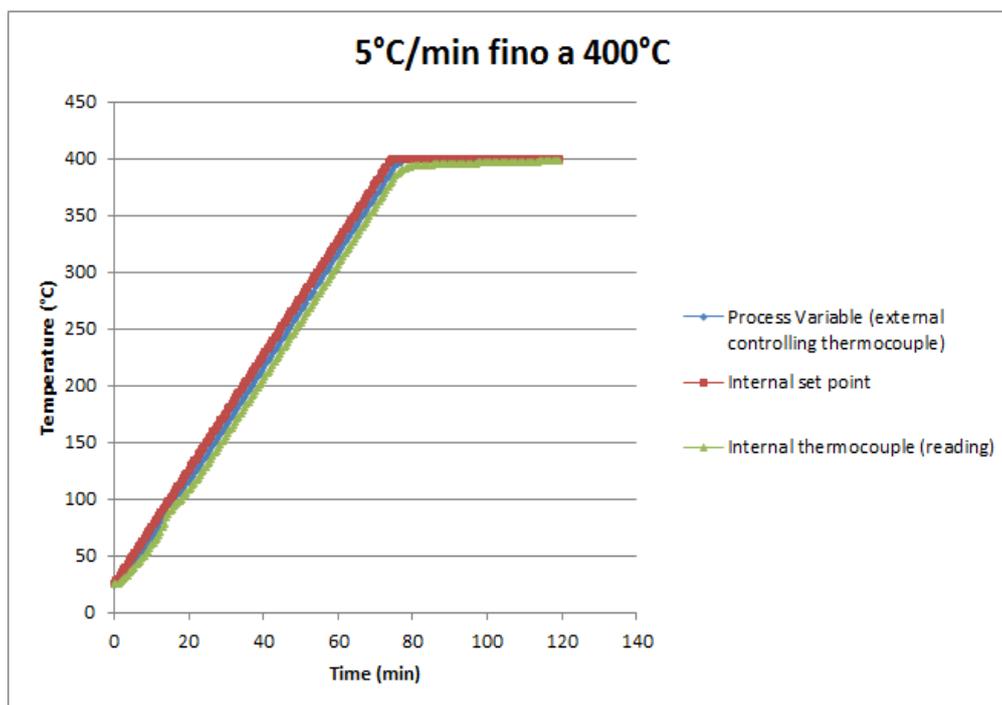


Figura 4.2 *Profili termici dinamici*

Dalle curve $T(t)$ illustrate in Figura 4.2 si evince che la zona adiacente al campione seguiva bene la rampa imposta dal regolatore. I gradienti radiali erano infatti piuttosto influenti impiegando rampe di riscaldamento blande.

4.1.1 Prove con il FID

Sono state effettuate alcune prove con il FID prima e dopo lo spostamento delle fasce riscaldanti. Il grafico esprime l'andamento del segnale del FID, normalizzato sulla differenza tra segnali massimo e minimo, nel tempo, rispettivamente prima e dopo lo spostamento delle fasce riscaldanti. La curva definisce l'intervallo in cui vengono emesse sostanze rilevabili al FID. Queste in generale sono tutti i gas combustibili, fra cui ovviamente vi sono tutti gli idrocarburi. Questa tecnica permette di determinare la collocazione temporale della degradazione del polimero e collegarla alla temperatura del campione. In questo grafico la curva in rosso indica l'emissione dopo le modifiche all'assetto del reattore; si nota in particolare che l'emissione di gas tende a esaurirsi in un arco di tempo molto più breve. Questo aspetto si può collegare alla maggiore efficacia nel riscaldamento, dal momento che il campione tende a degradare più velocemente e ad esaurire tutto, senza fenomeni di *tailing*. Al contrario, un riscaldamento disomogeneo porta a una degradazione maggiormente dilatata nel tempo con un esaurimento più lento delle emissioni di idrocarburi.

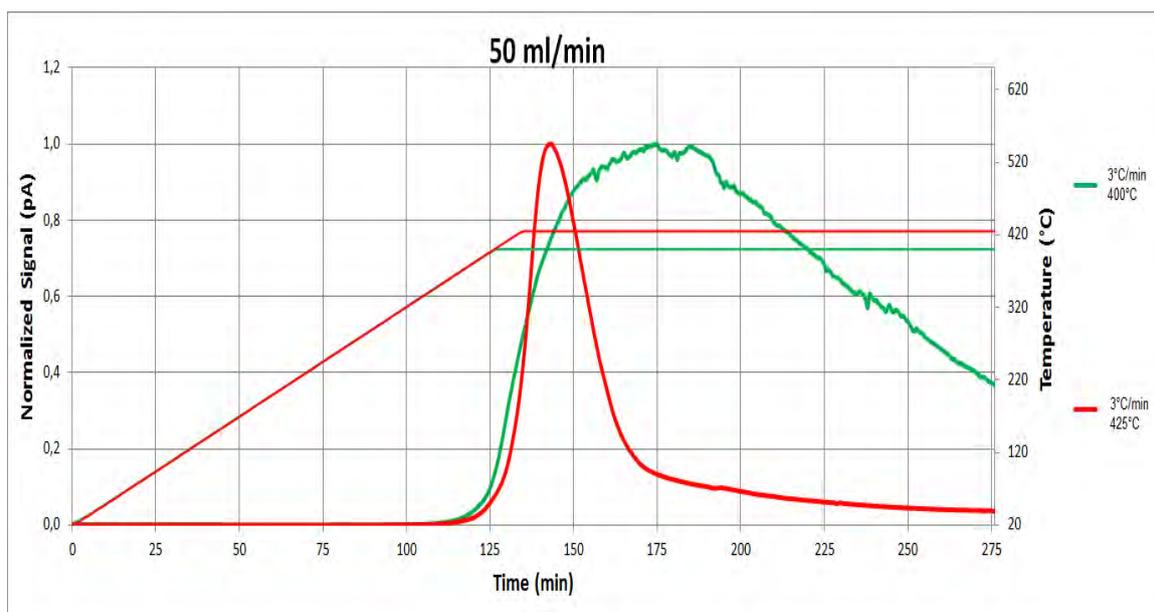


Figura 4.3 Confronto tra situazione precedente e successiva allo spostamento delle fasce riscaldanti

4.1.1.1 Effetto dell'heating rate

Sono state effettuate prove con temperatura finale pari a 410°C e velocità di riscaldamento di 3 e 5 °/min, figura 4.4 a), e con temperatura finale pari a 445°C e velocità di riscaldamento di 2, 3 e 7 °/min, figura 4.4 b), seguendo l'evoluzione dei prodotti attraverso FID.

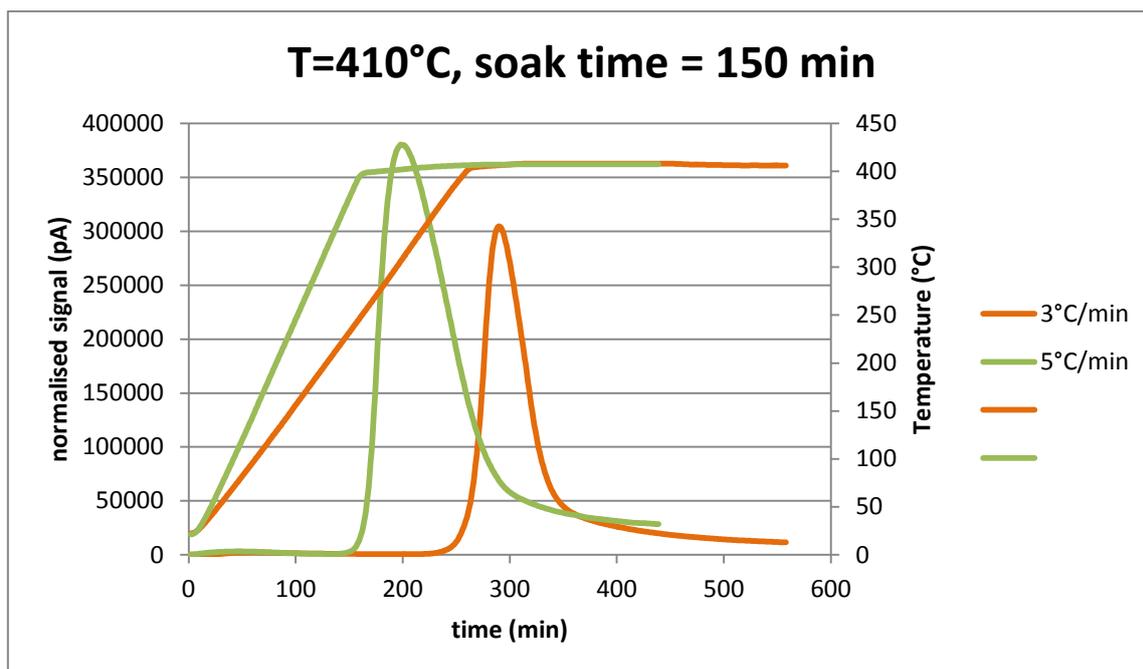


Figura 4.4 a) Confronto tra i segnali registrati dal FID nel tempo a diversi heating rate con temperatura finale fissata a 410°C e tempo di isoterma di 150 minuti

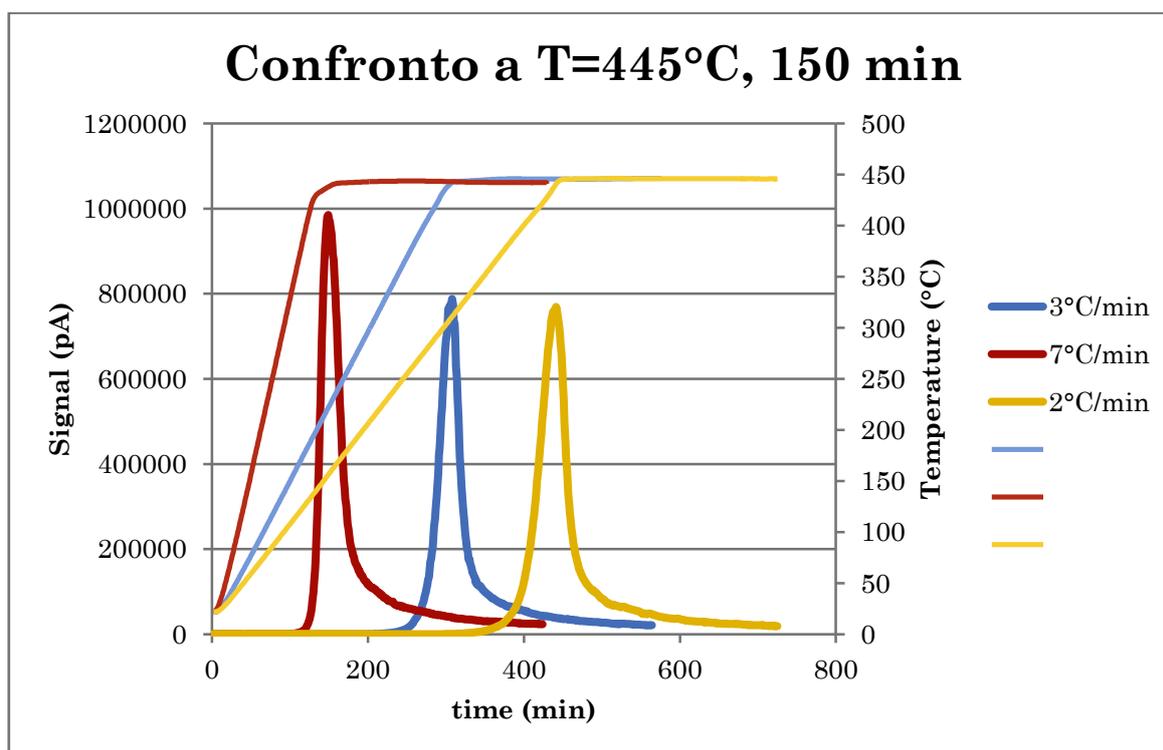


Figura 4.4 b) Confronto tra i segnali registrati dal FID nel tempo a diversi heating rate con temperatura finale fissata a 445°C e tempo di isoterma di 150 minuti

Le prove effettuate mantenendo costante la temperatura finale e il tempo di isoterma e variando la velocità di riscaldamento hanno mostrato attraverso le misure del FID che il

campione inizia a degradare a temperature apparentemente superiori a elevati *heating rate*. Viene confermata quindi l'ipotesi secondo la quale elevate velocità di riscaldamento generano distorsioni nelle misure, creando la falsa impressione che la temperatura di inizio della decomposizione sia più alta. Questa prova dimostra invece che la temperatura effettiva percepita dal campione deve essere stata più bassa di quella imposta. In altre parole ad elevata velocità di riscaldamento il campione non riesce a riscaldarsi uniformemente e non ha l'effettiva temperatura che è stata imposta. La decomposizione tende a iniziare prima con politiche termiche blande, in quanto il processo di riscaldamento risulta essere più omogeneo (Kim et al.)); ciò si osserva chiaramente nel grafico riportato nella *Figura 4.4 c*).

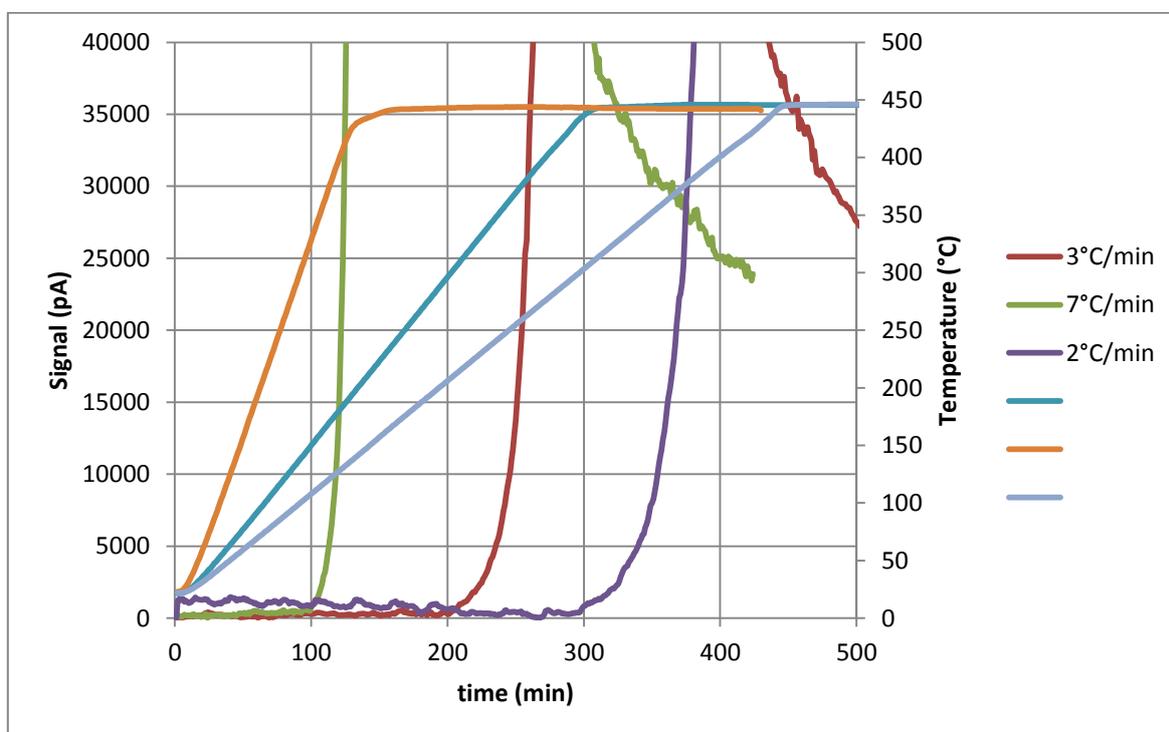


Figura 4.4 c) Particolare del confronto tra i segnali registrati dal FID nel tempo a diversi heating rate con temperatura finale fissata a 445°C e tempo di isoterma di 150 minuti

Adottando una velocità pari di riscaldamento pari a 2°C/min, la degradazione inizia leggermente prima (300°C circa), mentre riscaldando a 7°C/min il fenomeno ha luogo apparentemente a 340°C. I due fenomeni avvengono circa sulla stessa scala temporale, in quanto se il calore viene fornito lentamente si impiegherà più tempo a raggiungere la temperatura adatta. La degradazione del polimero ha inizio quindi a temperature inferiori con politiche di riscaldamento lente, mentre aumentando la velocità della rampa di riscaldamento il fenomeno appare iniziare a temperature maggiori, ma presumibilmente la temperatura effettiva del campione (o quanto meno delle sue parti più interne) è più bassa di quella misurata dalla termocoppia.

Va tuttavia riconosciuto che velocità di riscaldamento più basse significano anche tempi di esposizione alla stessa temperatura più lunghi e questo potrebbe effettivamente fare evolvere maggiormente il fenomeno. Presumibilmente sono presenti entrambi gli effetti (temperatura non rappresentativa e maggiore tempo di esposizione alla stessa temperatura) nell'anticipo dell'avvio del processo di degradazione col diminuire della velocità di riscaldamento.

4.1.1.2 Effetto della portata di carrier

Usando un programma di riscaldamento identico a quella del caso precedente, ($3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ fino a 410°C e tempo di isoterma 150 min) sono state effettuate due prove con portata di carrier diversa (30 e 50 mL/min). I risultati sono mostrati in figura 4.4.

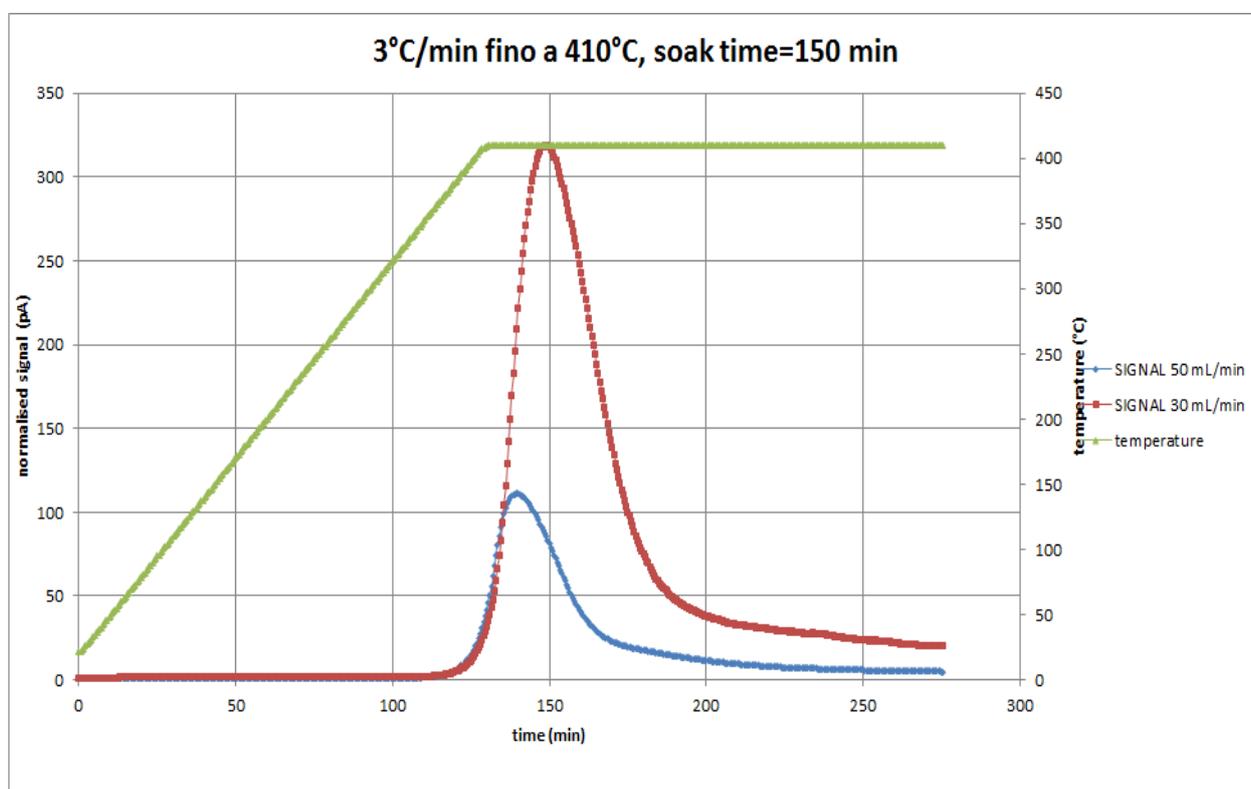


Figura 4.4 Confronto tra i segnali registrati dal FID nel tempo a diverse portate di carrier con temperatura finale fissata a 410°C e tempo di isoterma di 150 minuti

Si nota che al variare della portata di elio le curve sono perfettamente sovrapponibili nella parte iniziale. Non essendo possibile determinare quantitativamente gli idrocarburi emessi dal segnale, in quanto l'altezza dello stesso è una variabile aleatoria dovuta alle condizioni dello strumento, non è opportuno fare supposizioni fondate sulla quantità di gas emessi. È comunque evidente che con portate maggiori i gas prodotti sono più diluiti e quindi danno un segnale meno intenso. E' comunque possibile affermare che la decomposizione inizia allo

stesso istante t e alla stessa temperatura T , e quindi come già supposto la portata di elio non condiziona strettamente quello che accade nel crogiolo (ovvero la conversione), se non a livello puramente fluidodinamico. Come vedremo in seguito, tuttavia, anche l'aspetto fluidodinamico diventerà secondario, in quanto le rese in oli e la conversione non vengono penalizzate da percorsi non preferenziali dell'elio. La portata di inerte ha un effetto non indifferente sulla resa in oli; questo aspetto verrà approfondito nei capitoli seguenti. Come già affermato in precedenza, la portata di gas carrier non ha effetto diretto sulla volatilizzazione del campione, ma influisce sui tempi di residenza dei prodotti della volatilizzazione all'interno del reattore, e di conseguenza sulla loro trasformazione in molecole più o meno pesanti (ovvero ripartizione fra cere, oli e gas).

4.1.1.3 Effetto condensazione con chiller

Gli oli ottenuti con le modifiche sono risultati essere molto volatili, tanto che è stato praticamente impossibile quantificarli con esattezza poiché evaporavano durante la pesata. Inizialmente infatti gli oli venivano raccolti in un foglio di alluminio posto in fondo al condensatore, però questo rendeva problematico il loro recupero e stoccaggio e si è reso necessario versarli istantaneamente in provette di vetro con tappo filettato. Si è deciso quindi di condensare gli oli non con acqua corrente ma con glicole etilenico, e per fare ciò è stato utilizzato un chiller: La temperatura di condensazione è stata impostata a 2°C. In termini di resa non si hanno avuti risultati eccellenti, come vedremo, anche se gli oli erano più freddi e quindi facilmente raccogliibili. L'effetto chiller si è manifestato prettamente sui fenomeni di *tailing*.

Dal grafico in Figura 4.5 si nota che la presenza del chiller porta all'esaurimento degli idrocarburi molto prima che in presenza di un'apparato condensante ad acqua. Quindi si può ragionevolmente supporre che i *tail gases* derivino da fenomeni di volatilizzazione secondaria dal condensatore a causa del trascinamento operato dal flusso di elio sui componenti leggeri, oltre che da reazioni collaterali di decomposizione secondaria degli oli all'interno del reattore. Le temperature di condensazione più basse diminuiscono la volatilità degli oli e quindi portano a un minore sviluppo di gas, anche se le rese, come vedremo, non hanno incrementi sostanziali. Un altro effetto evidente dalle figura è che la temperatura di condensazione più bassa trattiene maggiormente i volatili che cominciano ad arrivare al FID solo più tardi.

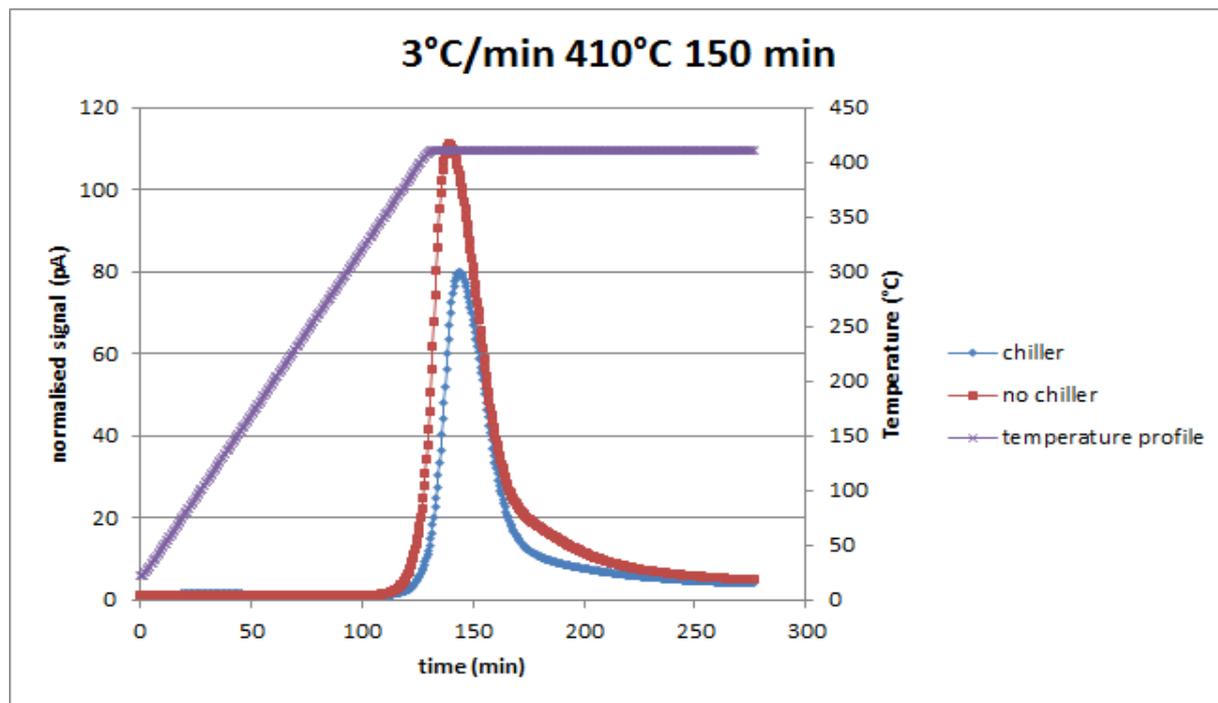


Figura 4.5 Effetto del chiller sui segnali registrati dal FID nel tempo con temperatura finale fissata a 410°C e tempo di isoterma di 150 minuti

4.2 Risultati ottenuti nella prima campagna sperimentale

Le prove iniziali che verranno illustrate ora sono state prettamente esplorative, finalizzate alla comprensione dei rapporti causali esistenti tra resa e conversione e tempo di residenza, *heating rate* e temperatura finale di isoterma. Il range di temperature alle quali si è esercito il reattore è compreso tra i 405 e 445°C, coerente con lo scopo di massimizzare la resa in oli; si è inoltre lavorato con velocità di riscaldamento medio-basse (2, 3, 5, 7 °C/min), al fine di ottenere un riscaldamento omogeneo del campione. La conversione ottenuta è sempre del 100%.

4.2.1 Effetto del tempo finale di isoterma sulla resa

In primo luogo è stato variato il tempo di mantenimento alla temperatura finale, mantenendo costanti la rampa di riscaldamento, il flusso di carrier e la temperatura finale; il campione (1 g) è stato scaldato in flusso di elio costante (50 mL/min) a 3°C/min fino a 410°C e mantenuto in isoterma per 60 e 150 minuti. La conversione è stata sempre pressoché totale, il residuo rinvenuto nel crogiolo era minore dell'1% del PP alimentato. I risultati, come si evince dalla figura 4.6, mostrano che l'aumento del tempo di isoterma finale conduce a un aumento della resa in oli e diminuisce il residuo formato sul fondo del reattore; questo risultato è pienamente in linea con le aspettative, in quanto mantenendo il campione in temperatura più a lungo la

degradazione dello stesso sarà maggiore. Essendo il reattore di dimensioni contenute (12 cm) e riscaldato allo stesso modo in tutta la superficie (fatta eccezione per il fondo), i gas prodotti dalla degradazione termica quindi il cracking degli stessi sarà maggiore e si formerà un maggior numero di prodotti leggeri (oli e gas) rispetto a quelli pesanti (residuo ceroso); in questo caso si forma comunque una frazione esigua di incondensabili (circa il complemento a uno) date le condizioni blande di esercizio, finalizzate a massimizzare la resa in oli.

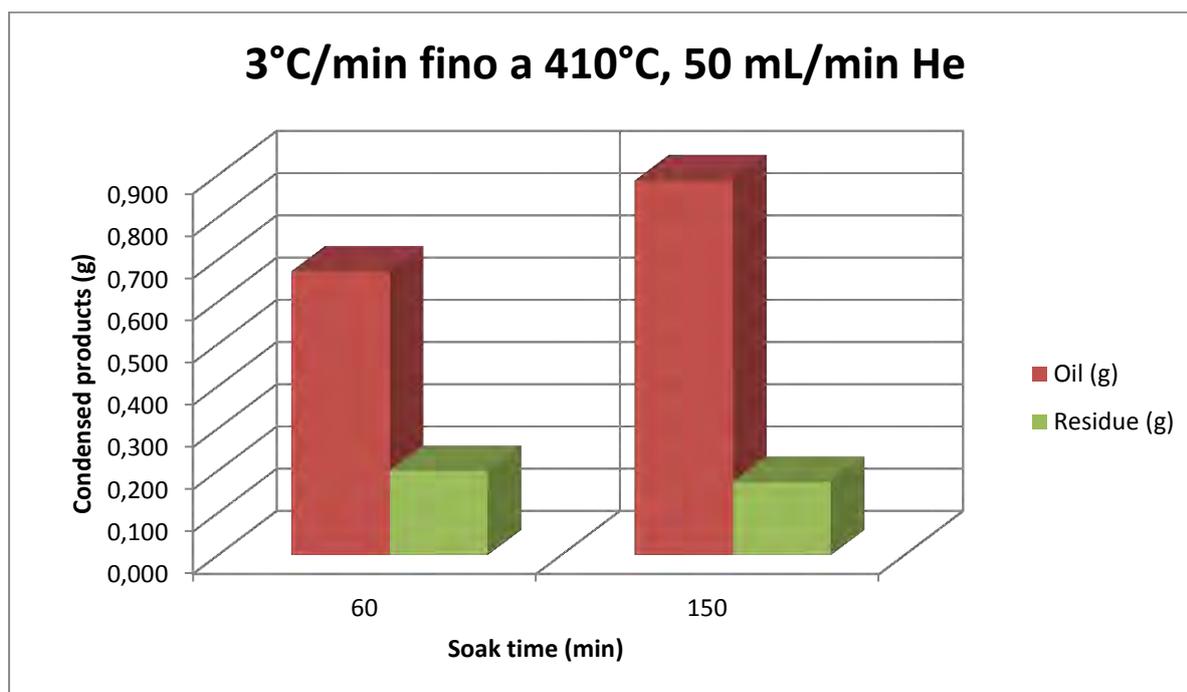


Figura 4.6 Effetto del tempo finale di isoterma sulla produzione di oli e residuo solido (3°C/min fino a 410°C, 50 mL/min elio)

4.2.2 Effetto della temperatura finale di isoterma sulla resa

Viste le difficoltà nella raccolta degli oli, estremamente volatili, si è deciso di condensare non più a 15°C ma a 2°C utilizzando un chiller. A parità di condizioni di esercizio la resa in oli è diminuita rispetto alle prove precedenti; infatti lo stesso test ripetuto con il chiller (3°C/min fino a 410°C per 150 minuti, 50 mL/min He) ha dato rese minori del 30% circa, e in generale tutte le prove sostenute con il chiller hanno dato rese inferiori. E' pur vero che in precedenza era assai difficoltoso quantificare gli oli a causa della loro rapida variazione in peso. Ad ogni modo le prove successive hanno prodotto rese in un range compreso tra il 50 e il 60% in oli. Il supposto calo nella produzione in oli è attribuibile alla condensazione a temperature basse (2°C), con conseguente perdita delle frazioni più volatili. Al fine di esplorare l'effetto della temperatura finale di isoterma, sono state effettuate delle prove mantenendo l'heating rate, il tempo di isoterma e la portata di carrier (50 mL/min) costanti. Il campione alimentato (1 g) è

stato riscaldato a 5°C/min fino a 410 e a 430 °C e mantenuto in temperatura per 150 minuti. Come si nota dalla figura successiva, l'effetto della temperatura finale sulla resa in oli è piuttosto blando all'interno del range di temperatura esplorato. Considerando altre prove condotte a temperature finali più elevate (445°C), le rese non si discostano molto da quelle ottenute a 410°C e 430°C.

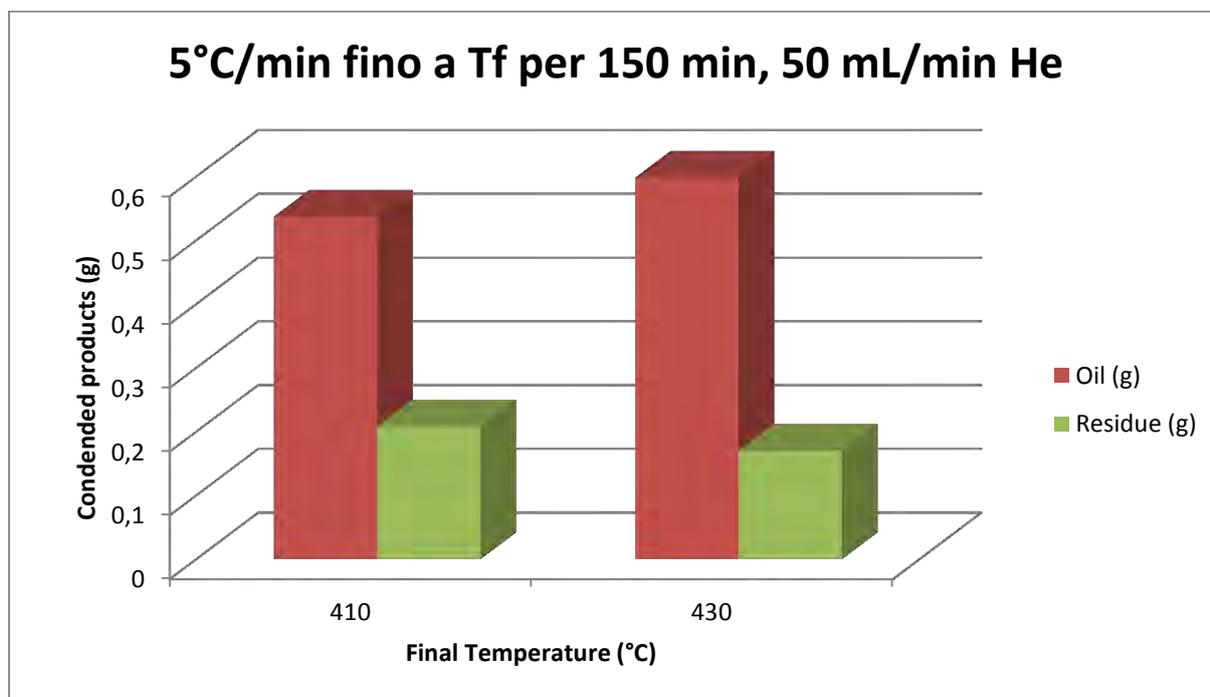


Figura 4.7 Effetto della temperatura finale sulla distribuzione dei prodotti (PP: 1 g)

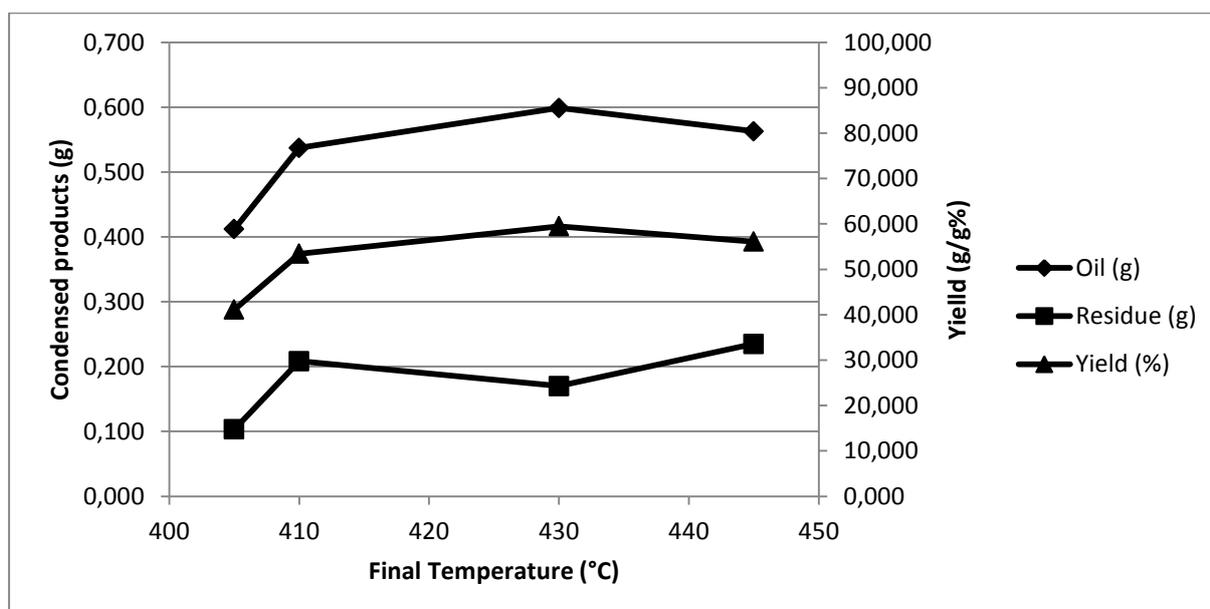


Figura 4.8 Resa e quantità di oli e residuo ceroso prodotti al variare della temperatura finale (PP: 1 g)

Dal grafico in Figura 4.8 si nota che in un range di temperatura finale di 40°C le rese variano in un intervallo compreso tra il 41 e il 59 %. La resa massima è stata ottenuta a 430°C, temperatura alla quale si ha avuto la minor produzione di residuo. Tuttavia non si può parlare di temperatura ideale a cui condurre la pirolisi, in quanto le rese si discostano di poco l'una dall'altra e si è ancora in fase esplorativa. E' comunque consigliato e opportuno rimanere nel range di temperature sopracitato, sia per avere una decomposizione efficace che per massimizzare la resa in prodotti liquidi, poiché salendo troppo con la temperatura si privilegia la produzione di frazioni gassose

4.2.3 Effetto dell'heating rate sulla resa

Come ultimo step è stato analizzato l'effetto della velocità di riscaldamento sulla resa in oli; sono state effettuate delle prove a 2, 3, 7 °C/min fino a 445°C, con tempo di isoterma di 150 minuti e flusso di elio costante di 50 mL/min.

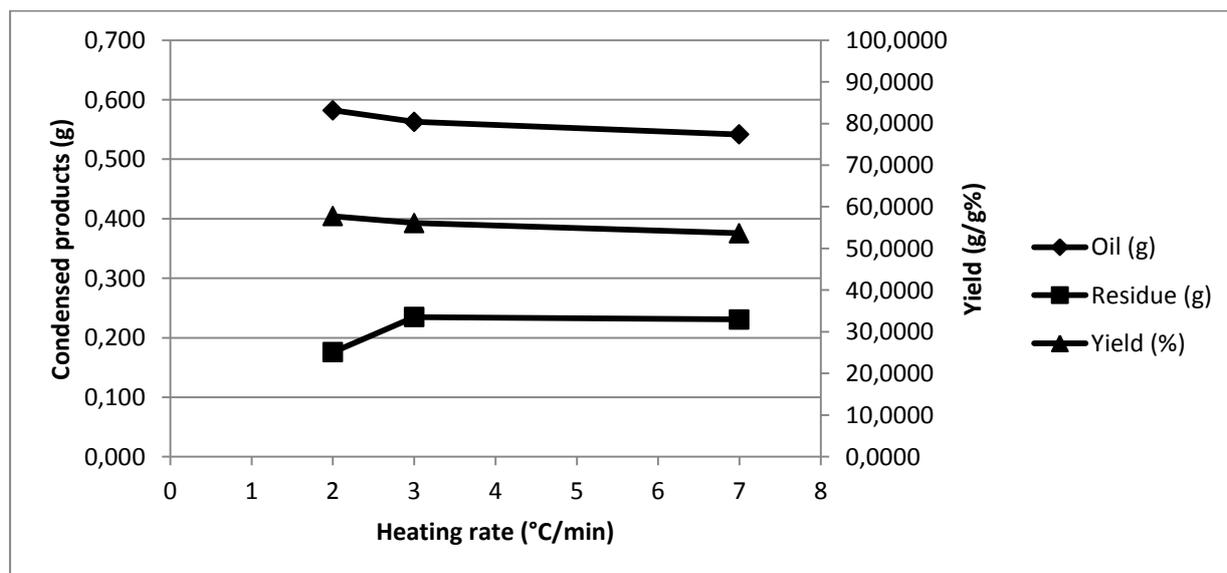


Figura 4.9 Effetto dell'heating rate sulla resa in oli e sulle quantità di oli e residuo prodotte (PP:1 g)

Si osserva dal grafico in Figura 4.9 che l'effetto della velocità di riscaldamento sulla resa in oli è piuttosto blando; dal punto di vista dell'efficacia dello scambio termico, tuttavia, è meglio scaldare lentamente per ottenere un riscaldamento omogeneo, data l'intrinseca bassa conducibilità termica e calore specifico del polimero. Riscaldando a velocità più elevate (maggiori di 10°C/min) il riscaldamento è disomogeneo, con formazioni di gradienti radiali

all'interno della massa alimentata; la degradazione inizia a temperature differenti, come già osservato nelle prove con il FID, e nonostante si arrivi a temperature nominali elevate più velocemente (proporzionalmente alla velocità di riscaldamento) tale fenomeno è ritardato poiché la temperatura reale del campione, quanto meno in alcune sue parti più interne, è presumibilmente inferiore. La resa più elevata (anche se di poco) si ha riscaldando a 2°C/min, ma sembrerebbe più connesso all'errore sperimentale che a un reale effetto della rampa adottata; tuttavia usando un heating rate così basso il riscaldamento avviene in modo eccessivamente lento con aumento della durata del test. Si ritiene quindi che operare a 3-5°C/min risulta essere un buon compromesso tra durata del test e resa.

4.3 Conclusioni parziali e modifiche successive

Dalla prima campagna sperimentale sono state tratte alcune conclusioni:

- Aumentando il tempo di permanenza in isoterma le rese in oli aumentano leggermente
- La temperatura finale di isoterma non ha effetti significativi sulla resa in oli nell'intervallo di temperatura che va da 405 a 450 °C
- La velocità di riscaldamento non ha effetti significativi sulla resa in oli, ma è opportuno riscaldare lentamente (a velocità minori di 10°C/min) per avere un riscaldamento omogeneo

Per quanto concerne i risultati ottenuti, si osserva che :

- La conversione è sempre pressoché totale (100%), ovvero tutto il polipropilene alimentato viene convertito in oli, gas e residuo solido
- Le rese in oli ottenute si collocano in un intervallo compreso tra il 41 e il 59 %
- Il residuo solido raccolto sul fondo del reattore si colloca in un range compreso tra il 10 e il 25%

Inoltre, si osserva che le condizioni operative che massimizzano la resa in oli (ad esempio, 5°C/min fino a 430°C e 2°C/min fino a 445°C) tendono a minimizzare la produzione di residuo solido, ovvero che ad un aumento della produzione di oli corrisponde una diminuzione del residuo solido, mentre le frazioni gassose vengono prodotte sempre nelle stesse proporzioni rispetto al totale. Con elevata probabilità in condizioni di *slow pyrolysis* il residuo subisce cracking secondari che portano alla formazione privilegiata di frazioni liquide

piuttosto che aeriformi, a causa delle temperature di esercizio non elevate e degli elevati tempi di residenza.

Se ne conclude quindi l'importanza di manipolare il profilo di temperatura a valle della volatilizzazione per controllare la conversione di condensabili più pesanti (residui) in più leggeri (oli).

Anche con lo scopo di chiarire la principale conclusione dello studio precedente, sono stati effettuati ulteriori profili termici (come già fatto in precedenza) aggiungendo due termocoppie di lettura, una immersa nel riempimento inferiore e una a contatto con il fondo del reattore.

Il profilo termico riportato in Figura 4.10 è stato effettuato con un crogiolo di foglio d'alluminio riempito di carburo di silicio nel quale era immersa una termocoppia di lettura mobile; quella fissa era invece posta tangenzialmente alle pareti del crogiolo. Si può osservare che la temperatura al fondo del reattore arriva a uno stazionario a circa 220°C. Questa temperatura è notevolmente bassa pur essendo superiore a quella di fusione del polimero (143°C).

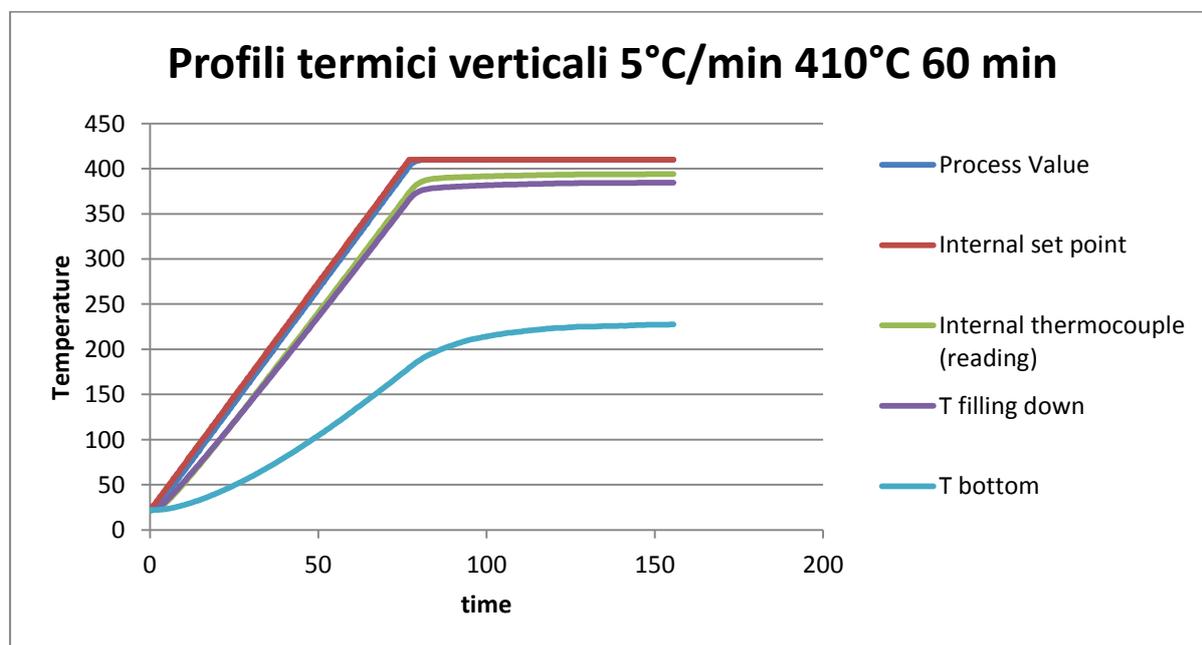


Figura 4.10 *Profili termici in vari punti del reattore*

Una termocoppia è stata fissata al fondo e un'altra immersa nel riempimento inferiore (interposto tra il campione e la griglia inferiore). Le termocoppie sono state fissate coassialmente alla termocoppia di lettura fissa, ad altezze ben precise; nel dettaglio, la

termocoppia del riempimento è stata posta in modo da essere equidistante da quella al fondo e quella di lettura, verso la parte inferiore della zona riscaldata. Pertanto, fissato un sistema cartesiano con l'origine sul fondo del reattore in corrispondenza del punto di misura della termocoppia, le termocoppie superiori si trovano sullo stesso asse ad altezze 2,5 e 5 cm rispettivamente.

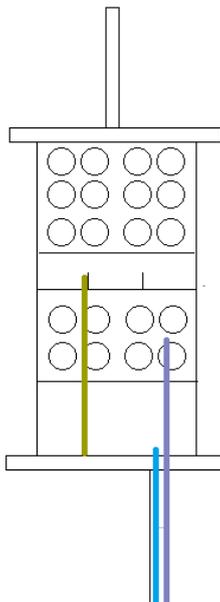


Figura 4.11 Disposizione fisica delle termocoppie di lettura

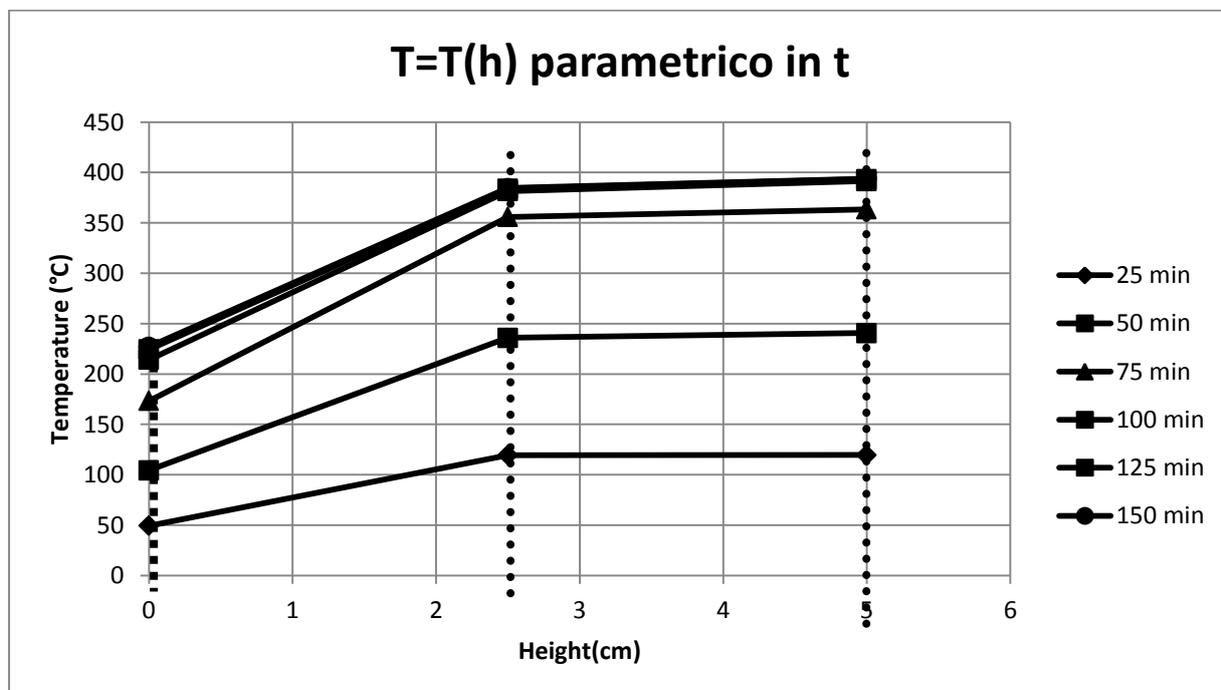


Figura 4.12 Evoluzione nel tempo del profilo verticale di temperatura con rappresentazione dell'altezza delle varie termocoppie

Il grafico in Figura 4.12 esprime l'andamento verticale della temperatura lungo il reattore. Si vede che essa decade velocemente non appena ci si sposta al di sotto della zona riscaldata compresa nell'intervallo 2,3-5 cm; il profilo tende a enfatizzarsi nel tempo. Fissata una temperatura finale di isoterma a 410°C, la temperatura massima a cui può arrivare il fondo del reattore è circa 225°C, nonostante esso disti solamente 2,5 cm dalla zona riscaldata e il reattore sia in acciaio, che è un materiale conduttore. Ciò pone in risalto la rilevanza della superficie riscaldata come parametro caratterizzante della pirolisi, in quanto in grado di condizionare i profili termici e quindi la distribuzione dei prodotti e il loro stato di aggregazione.

Assumendo quindi che la formazione del residuo ceroso sia dovuta a una condensazione frazionata dei prodotti in base alla temperatura (a stazionario a 225 °C e 2°C), è stata aumentata la superficie riscaldata del reattore tramite l'aggiunta di una terza fascia riscaldante di altezza 2,5 cm al fondo del reattore. Effettuando ulteriori profili termici, con lo stesso *modus operandi* di quelli precedenti, si può notare dal grafico in Figura 4.13 che la temperatura al fondo si è alzata di circa 35°C; lo step successivo sarebbe stato quello di osservare un cambiamento qualitativo e quantitativo inerente la deposizione di prodotti cerosi sul fondo del reattore, dato l'aumento di temperatura, condizione della quale tratteremo in seguito.

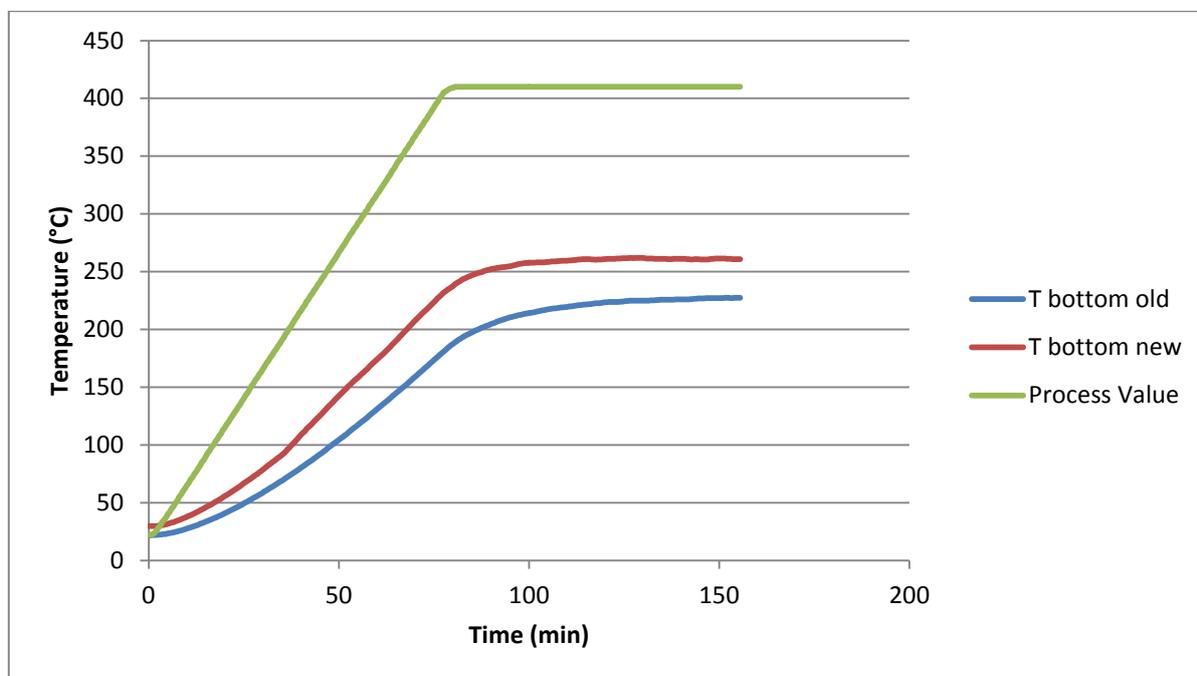


Figura 4.13 Confronto tra i profili termici registrati dalla termocoppia al fondo prima e dopo il posizionamento della terza fascia riscaldante

Nel grafico in Figura 4.14 si osserva invece che il campione non viene perturbato dal posizionamento di una terza fascia riscaldante, seguendo perfettamente il set point imposto dal regolatore di temperatura.

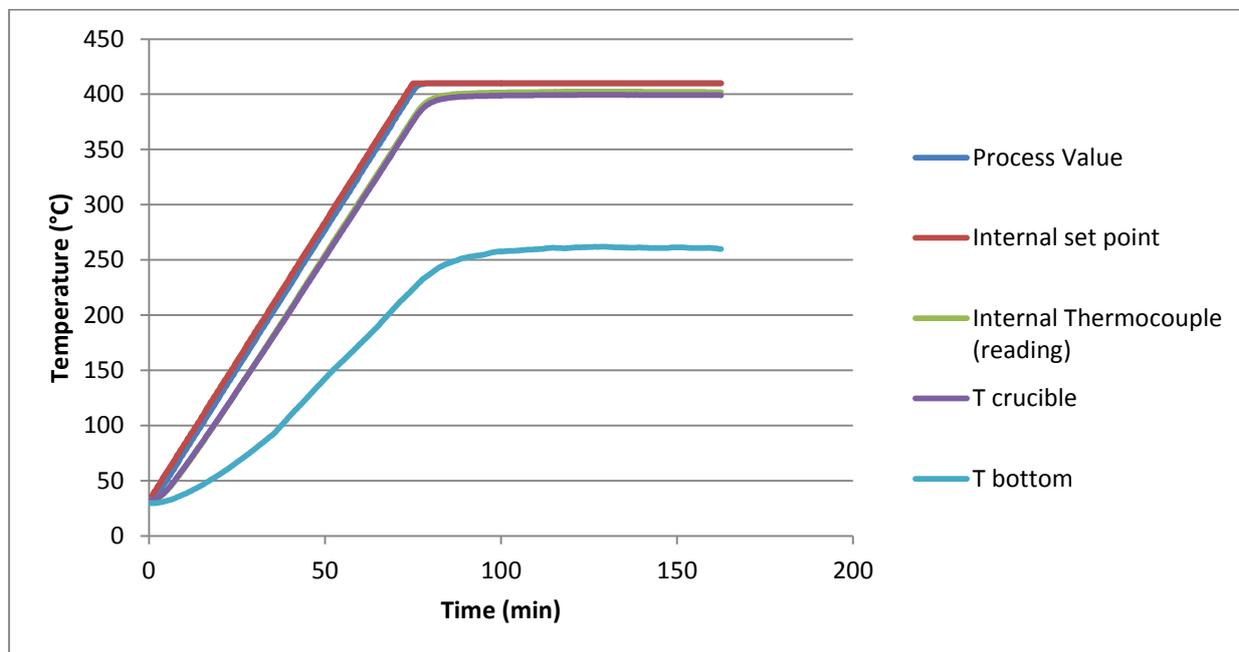


Figura 4.14 Nuovi profili termici ($5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ fino a 410°C , 60 minuti, $50\text{ mL}/\text{min}$ elio)

4.4 Seconda campagna sperimentale

La seconda campagna sperimentale è stata maggiormente mirata a verificare le assunzioni fatte, nonché a indagare su altri aspetti precedentemente non approfonditi. Si è lavorato con 3 fasce riscaldanti e non più due.

4.4.1 Prove con il FID

Il primo passo è stato verificare l'influenza dell'aumento della superficie riscaldata sull'emissione di prodotti gassosi. I risultati sono state comparati con una prova della prima campagna sperimentale; confrontando i segnali emessi dal FID riportati in Figura 4.15 si nota come la degradazione termica del polipropilene inizi sempre nello stesso punto ma evolve in maniera diversa. L'aumento della superficie riscaldata porta a un'emissione prolungata nel tempo di idrocarburi e a un esaurimento quasi totale degli stessi (segnale molto basso a parità di normalizzazione), imputabile alle maggiori temperature raggiunte che consentono una maggior decomposizione sia del campione stesso che dei depositi cerosi formati all'interno

del reattore. Si possono osservare inoltre picchi intermedi, dovuti probabilmente a fenomeni di degradazione secondari delle cere formate al fondo, il quale con il fondo riscaldato ora si trova a una temperatura di 260°C.

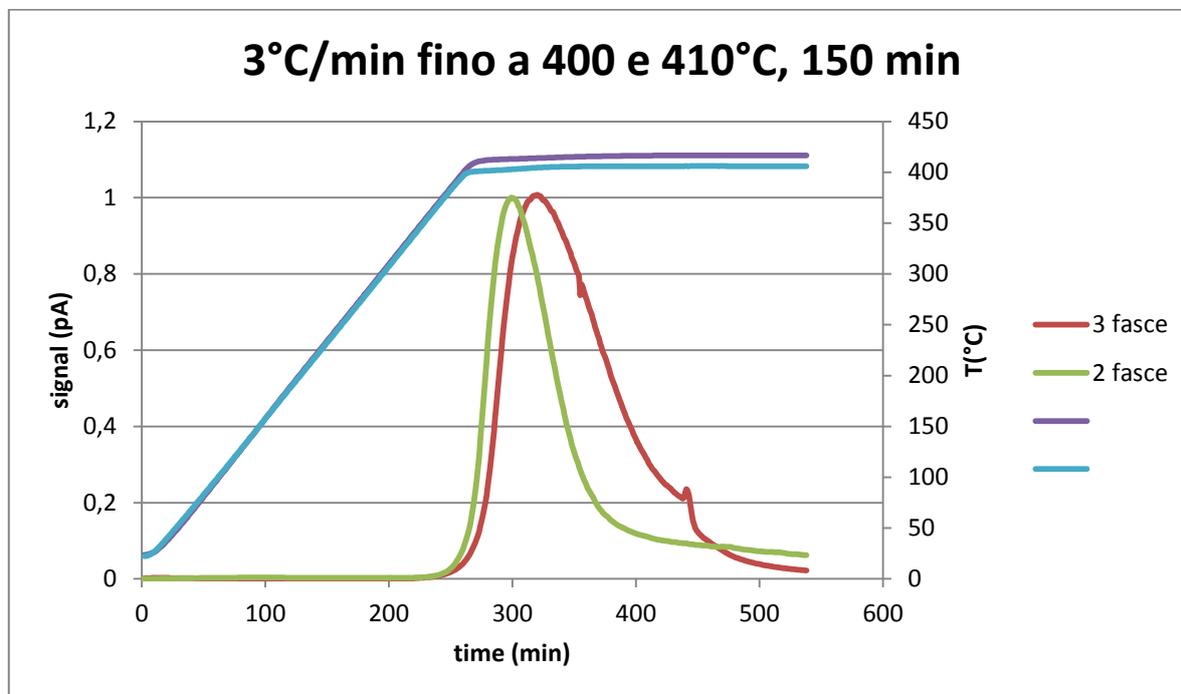


Figura 4.15 Confronto tra le prove eseguite con due e tre fasce riscaldanti

E' stato inoltre ripetuto il confronto a diverse portate di gas carrier; nella fattispecie, sono state effettuate due prove a 30 e 60 mL/min di elio con la stessa politica termica (3°C/min fino a 410°C e 150 minuti di isoterma).

Come si era già evinto dalle precedenti prove, prendendo in considerazione il grafico in Figura 4.16 si nota che il campione inizia ad emettere sostanze volatili infiammabili sempre alla stessa temperatura, indipendentemente dal gas carrier. Anche qui si possono apprezzare picchi intermedi anomali del segnale del FID dovuti a cracking secondari di prodotti liquidi o cerosi a causa delle maggiori temperature raggiunte all'interno del reattore di pirolisi. Si nota altresì che sulla curva dei 30 mL/min si hanno una maggiore quantità di picchi e il segnale si abbassa più lentamente, sintomo di ripetuti cracking dovuti agli aumentati tempi di permanenza all'interno del tubo. L'effetto di dilatazione temporale del segnale è imputabile a un esaurimento degli idrocarburi più lento in quanto essi vengono inviati molto più lentamente al FID rispetto che a 60 mL/min. Come potremo vedere, questo avrà un ruolo determinante nella produzione privilegiata di oli.

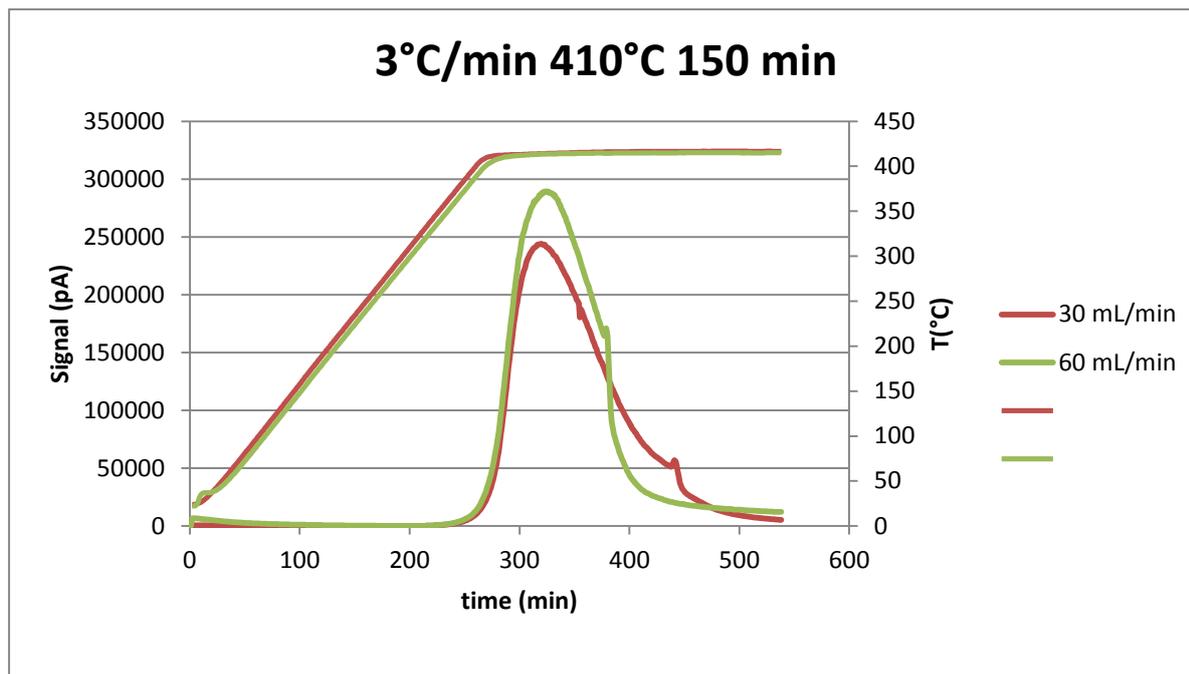


Figura 4.16 Effetto della portata di carrier sul segnale al FID, operando con tre fasce riscaldanti

4.4.2 Risultati della seconda campagna sperimentale

La seconda campagna sperimentale è stata condotta mantenendo inalterate la temperatura finale, fissata a 415°C, e la velocità di riscaldamento (fissata a 3 °C/min); queste disposizioni sono state stabilite al fine di ottenere un confronto tra le varie prove, e soprattutto data l'influenza praticamente nulla di questi due parametri su resa e conversione. La temperatura è stata scelta approssimativamente a metà del range indagato in precedenza, e parimenti i 3°C/min rappresentano un compromesso fra la durata della prova e utilità di tenere la velocità di riscaldamento bassa per permettere al campione di PP di scaldarsi uniformemente. Sono stati approfonditi in modo particolare tre aspetti:

- Il confronto tra le prove della prima campagna sperimentale, con fondo non riscaldato, e quelle della seconda, con superficie laterale del reattore completamente riscaldata;
- L'effetto delle modifiche all'assetto interno del reattore, con aggiunta di un convergente atto a convogliare il gas carrier direttamente sul campione
- L'effetto della portata di carrier sulla resa in oli, non approfondita nel corso della prima campagna sperimentale

4.4.2.1 Confronto con la prima campagna sperimentale

Volendo effettuare un confronto tra due prove con differente modalità di riscaldamento (2 e 3 fasce riscaldanti), si nota (*Tabella 4.1 e Figura 4.17*) che la resa in oli, contrariamente a quanto atteso, non aumenta in modo significativo; diversamente, la frazione di residuo sul fondo diminuisce drasticamente, in linea con le aspettative. Va ricordato che la conversione è sempre pressoché totale e quindi ciò che non è nei residui, se non si ritrova negli oli, implica necessariamente un aumento dei gas. Le prove hanno le medesime condizioni di esercizio (3°C/min fino a 415 °C e tempo di isoterma di 150 minuti, portata di elio pari a 50 mL/min).

Tabella 4.1 *Quantità in massa di residuo e oli ottenute al variare della temperatura al fondo del reattore.*

TEST	T bottom (°C)	Final temperature (°C)	Oil (g)	Residue (g)	Yield (%)
2 heating elements	225	415	0,537	0,208	53,432
3 heating elements	260	415	0,5462	0,0435	54,101

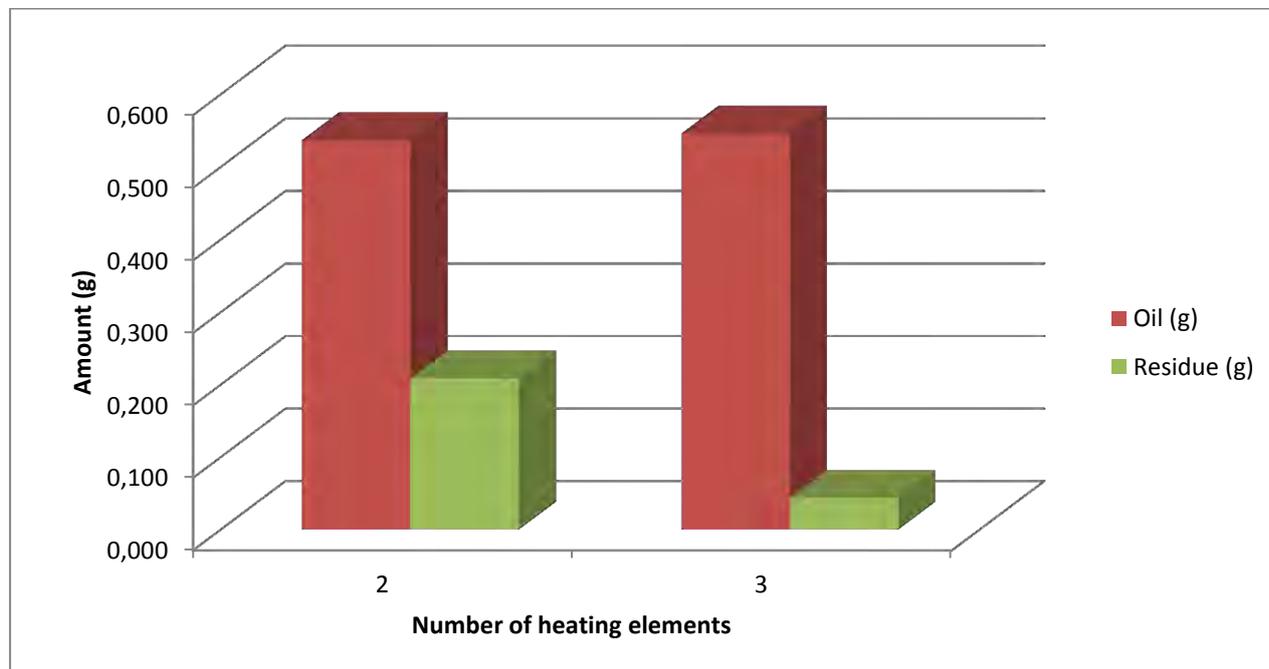


Figura 4.17 *Effetto del numero degli elementi riscaldanti sulla produzione di oli e residuo solido*

Questa drastica diminuzione del residuo solido si può imputare ai cracking secondari che avvengono sul fondo del reattore a causa dell'aumento della temperatura, responsabili allo stesso modo dell'aumento repentino del segnale del FID con formazione di picchi secondari;

queste reazioni collaterali generano evidentemente prodotti molto leggeri, che non condensano né a 260°C né a 15°C nel condensatore. Da ciò si evince che un aumento della temperatura al fondo del reattore influenza nettamente la produzione di residuo solido, mentre non ha effetti particolari sulla produzione di oli. Da un certo punto di vista il risultato è positivo, in quanto si è raggiunto l'obiettivo di minimizzare il residuo, ridotto dal 20% al 4% circa del totale.

4.4.2.2 Effetto delle modifiche all'assetto interno

Sono stati effettuati inoltre test comparativi con modifiche all'assetto interno del reattore con l'obiettivo precipuo di migliorare la fluidodinamica interna; le condizioni sono state mantenute identiche (3°C/min fino a 415°C per 150 minuti, 150 minuti di isoterma); la griglia è stata sostituita da un convergente, ovvero un cilindro di acciaio di diametro 38 mm con un foro al centro di diametro 4 mm avente la funzione di convogliare il gas direttamente sul crogiolo, evitando in tal modo i percorsi non preferenziali propri dell'assetto con griglia. Nel disegno in Figura 4.18 sono illustrate chiaramente le linee di tendenza seguite dal carrier.

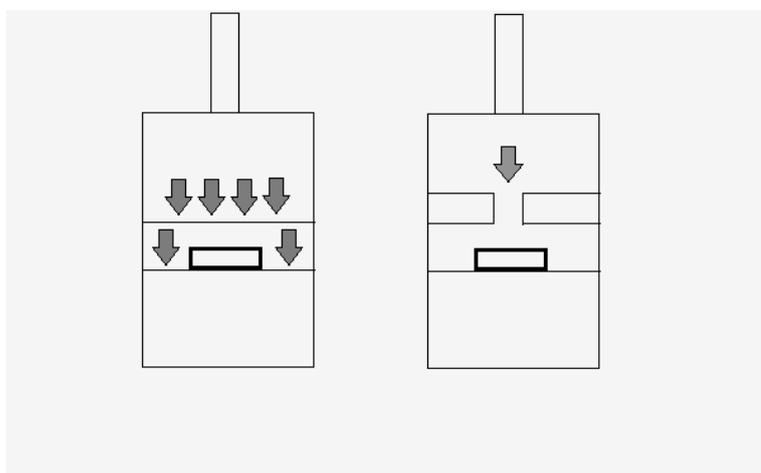


Figura 4.18 Sezione del reattore con diversi assetti interni

Tabella 4.2 Comparazione tra prove fatte con griglia e convergente (PP alimentato: 1g)

TEST	Oil (g)	Residue (g)	Yield (%)
Convergente	0,5495	0,071	54,525
Griglia	0,5462	0,0435	54,101

I risultati illustrati nella *Tabella 4.2* mostrano che è abbastanza indifferente usare o meno lo convergente, in quanto la conversione è sempre totale e le rese sono pressochè identiche; ciò dimostra che la conversione non dipende dall'efficacia della fluidodinamica interna, in quanto si suppone che indirizzando il carrier direttamente sopra il campione quest'ultimo venga lambito da una quantità maggiore di gas (preriscaldato dai riempimenti) per unità di superficie e quindi decomponga più facilmente. Si può affermare che la degradazione del campione sia guidata da fenomeni conduttivi e convettivi e che il carrier funga soprattutto da volano termico e da variabile controllante del tempo di permanenza (e quindi della resa) ma non incida in modo diretto sulla conversione. In seguito verrà usata sempre la griglia per continuità con le prove precedenti.

4.4.2.3 Effetto del tempo di isoterma finale

Sono stati inoltre effettuati ulteriori test mantenendo costante la temperatura finale (415°C), la rampa (3°C/min fino a 180°C per 30 minuti e 3°C/min fino a 415°C) e la portata di gas carrier (30 mL/min). E' stata fatta invece variare la durata dell'isoterma finale; i risultati riportati nella *Tabella 4.3* confermano quelli della prima campagna sperimentale: a tempi maggiori di isoterma finale corrispondono rese maggiori in oli.

Tabella 4.3 *Influenza del tempo finale di isoterma sulla produzione massiva e sulla resa in oli (PP alimentato: 1 g)*

Soak time (min)	Oil (g)	Yield (%)
60	0,615	61,09
150	0,6432	64,20

4.4.2.4 Effetto della portata di carrier

Come ultimo e fondamentale passo è stata fatta variare la portata di carrier mantenendo inalterata la programmata di temperatura. Dalla Figura 4.19 si nota che esiste una tendenza molto chiara: all'aumentare della portata di carrier si ha una diminuzione sia della produzione di oli che di residuo; una maggiore portata di carrier equivale a una permanenza più breve all'interno del reattore e si vengono a creare quindi le condizioni per una *fast pyrolysis* a bassi tempi di residenza con produzione privilegiata di gas. Al contrario, tempi di residenza maggiori privilegiano la produzione di oli e di residuo solido, in collegamento al fatto che i

prodotti della degradazione del polimero transitano lentamente lungo il profilo del reattore e subiscono un cracking lento. Sarà successivamente interessante discutere se la composizione degli olii prodotti cambia in conseguenza di questo minor tempo di permanenza in zone calde.

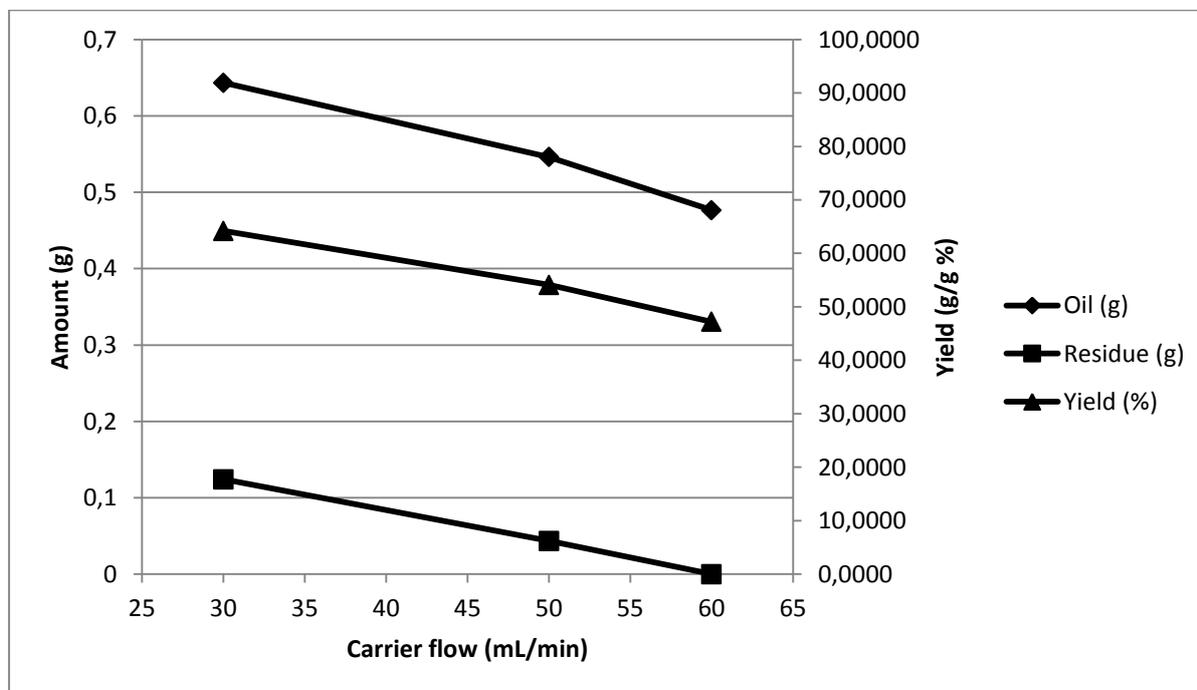


Figura 4.19 Effetto del flusso di carrier sulla resa in oli e sulla produzione di residuo solido

4.5 Conclusioni e modifiche: il disaccoppiamento del controllo termico

A partire dai risultati ottenuti finora, si possono trarre alcune conclusioni:

- La resa in oli è praticamente indipendente dalla temperatura finale raggiunta e dalla velocità di riscaldamento, ed è influenzata in modo blando dal tempo di isoterma finale; la politica termica $T(t)$ incide dunque poco sui risultati nel range 405-450°C.
- La conversione si mantiene sempre costante e totale in ogni prova (nel range 405-450°C)
- I parametri fondamentali in grado di incidere sulla resa sono invece il tempo di permanenza e la modalità di riscaldamento; nella fattispecie, tempi lunghi di permanenza (associati a portate basse di carrier) corrispondono a rese in oli elevate; per quanto concerne

invece la modalità di riscaldamento, si evince che un'aumento della superficie riscaldata al fondo del reattore porta a una diminuzione del residuo solido ma non influisce sulle rese in oli.

Queste conclusioni dimostrano come sia fondamentale la "storia" termica seguita dal campione a valle del crogiolo e di conseguenza l'importanza del controllo della temperatura in ogni punto del reattore; è stato quindi effettuato un disaccoppiamento del controllo termico, finalizzato a condurre il processo di pirolisi come un "processo a blocchi" (*stepwise pyrolysis*), nel quale ogni unità è in grado di funzionare autonomamente. Il reattore viene in questo modo diviso in diverse zone di influenza controllate a diverse temperature con lo scopo primario di ottenere una decomposizione selettiva con il solo ausilio termico e non catalitico. Il problema insito in questa nuova configurazione è la ridondanza di variabili controllate e soprattutto le dimensioni del reattore, che rendono difficile un efficace disaccoppiamento.

Nello specifico, le prime due fasce (e quindi la decomposizione del campione) vengono controllate dal regolatore Omron E5CC (TR1), mentre la fascia posta sul fondo viene controllata da un altro regolatore manuale Rkc RF100 (TR3). La resistenza posta attorno al tubo di uscita viene controllata da un nuovo regolatore (TR4) identico a TR3. Il nuovo schema di controllo viene illustrato nella Figura 4.20.

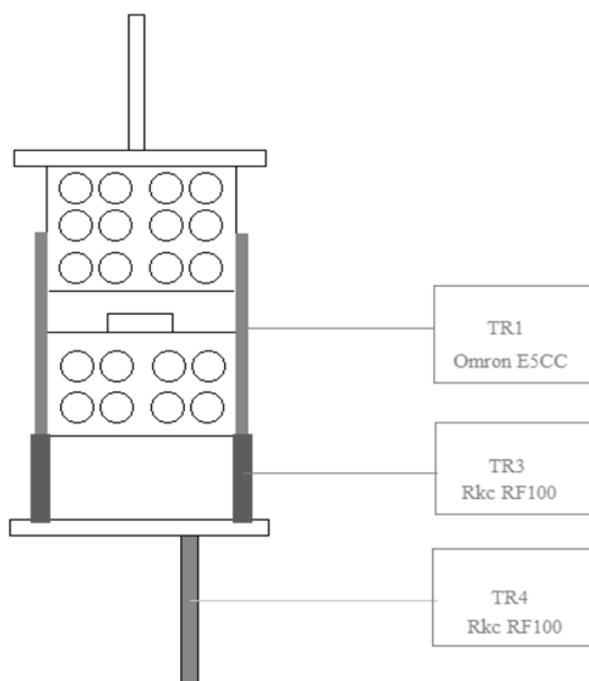


Figura 4.20 Nuovo schema di controllo del reattore

Sono stati effettuati ulteriori profili termici (Figura 4.21) sempre con le stesse modalità dei precedenti; tuttavia sono state riscontrate alcune difficoltà, in quanto il volume ridotto del reattore impediva la ripartizione netta tra le diverse zone di influenza dei regolatori. Dalla Figura 4.22 si nota infatti come accendendo subito il regolatore che controlla il fondo del reattore (TR3) il profilo termico seguito dalla termocoppia tangente al campione venga modificato, con degradazione molto più repentina. Si è perso cioè il controllo del campione a livello termico. L'unica alternativa possibile è stata quella di adottare una politica termica $T(t)$ graduale, con isoterma intermedia poco al di sopra della temperatura di fusione del campione (143°C); il controllo termico non è totale, in quanto i regolatori si influenzano reciprocamente, e il campione tende pertanto a riscaldarsi molto più rapidamente di quanto dovrebbe. Tuttavia quest'ultima soluzione risulta essere la più adatta alla nuova configurazione a livello termico del reattore.

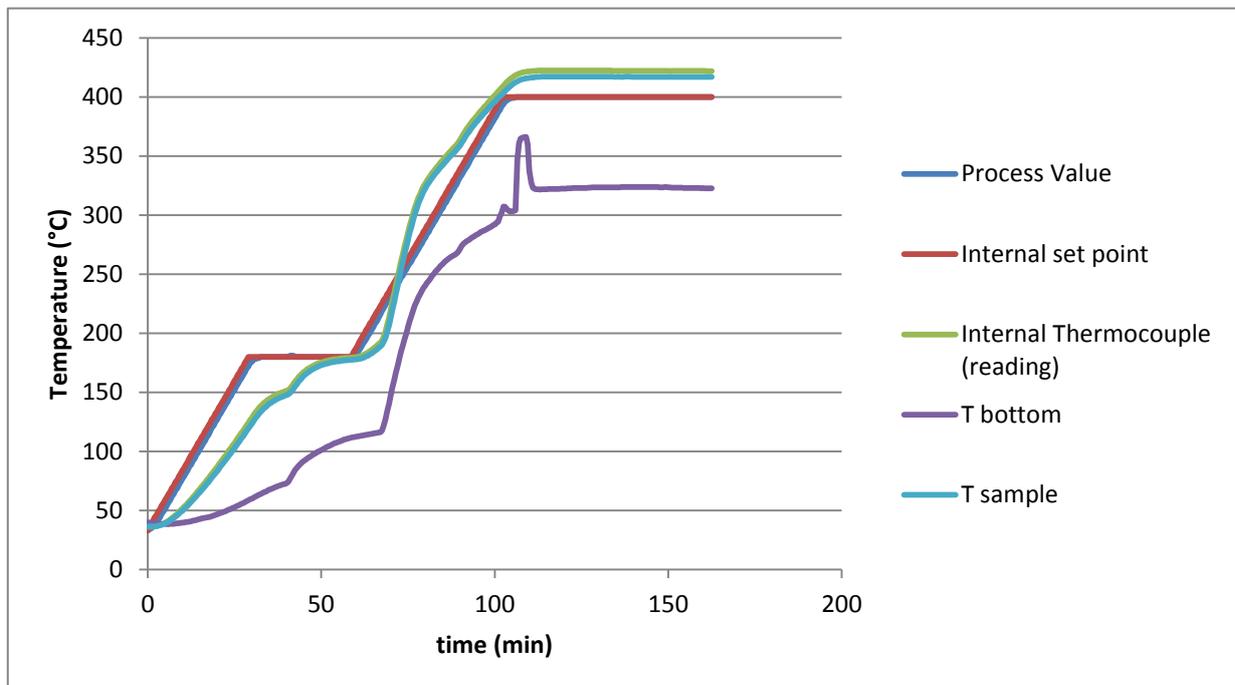


Figura 4.21 Profili termici ottimali per il controllo termico disaccoppiato

4.6 Terza campagna sperimentale

Le prove della terza campagna sperimentale sono state condotte seguendo varie combinazioni di temperatura lungo il reattore. Il campione è stato sempre scaldato a $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ fino a 180°C

(quasi 40°C sopra la temperatura di fusione del polimero assumendo i gradienti radiali di temperatura come limitanti) mantenuti per 30 minuti e successivamente scaldato a 5°C/min fino a 400°C e tempo di isoterma pari a 60 minuti; la temperatura finale è stata mantenuta bassa per compensare gli effetti del regolatore TR3(il quale tende a influenzare il riscaldamento del campione). Il set point del regolatore TR3 è stato fatto variare in un range compreso tra 450 e 550°C, in modo da riscaldare adeguatamente il fondo e registrare gli effetti della variazione della temperatura sulla resa; per evitare di influire eccessivamente sulla politica di riscaldamento del campione il regolatore TR3 è stato acceso 15 minuti dopo l'inizio della prima isoterma e termostato a 180°C per 30 minuti e in seguito è stato alzato il set point fino alla temperatura finale stabilita.. La portata di carrier è stata fissata a 30 mL/min in tutte le prove (per aumentare la resa in oli) eccetto nell'ultima prova della serie in cui è stata fissata a 60 mL/min. E' stata inoltre abbassata la temperatura della spirale riscaldante avvolta intorno al tubo di uscita, in quanto vi era il sospetto che la temperatura tenuta fin dal principio (390°C) fosse troppo elevata e inducesse ulteriori cracking, riducendo quindi la resa degli oli. E' stata abbassata quindi progressivamente a 350 e a 250 °C.

Tabella 4.4 *Tabella riassuntiva delle condizioni di esercizio della terza campagna sperimentale*

Parametri	Range o valore di esercizio
TR1	5°C/min fino a 180°C per 30 min, 5°C/min fino a 400°C per 60 min
TR3	Acceso al 46esimo min, 30 min di isoterma, 450-500-550°C
TR4	390-350-250°C
Portata di carrier	30-60 mL/min

Gli obiettivi della terza campagna sperimentale sono stati essenzialmente:

- Analizzare l'effetto del controllo indipendente della temperatura al fondo del reattore sulle rese in oli, e come il fatto di avere zone più calde a valle del crogiolo influenzi le stesse
- Analizzare l'effetto della temperatura fissata come set point del regolatore TR4, controllante la spirale riscaldante avvolta attorno al tubo di uscita, sulla resa in oli, finora mai esplorato
- Verificare le assunzioni fatte durante la seconda campagna sperimentale a proposito dell'influenza della portata di gas carrier sulla resa in oli

Inoltre, avendo già abbondantemente indagato sull'istante temporale di inizio dell'emissione di idrocarburi, corrispondente all'inizio della degradazione termica della plastica, la quale come già visto inizia press'a poco sempre alla stessa temperatura indipendentemente dai parametri fissati, non è stato più impiegato il FID come strumento di analisi; le prove sono state eseguite scaricando i gas direttamente in cappa di aspirazione (a perdere).

Di seguito (Figura 4.22) viene riportata un tipico esempio di prova, con temperatura finale di TR3 fissata a 550°C; le altre si trovano in Appendice.

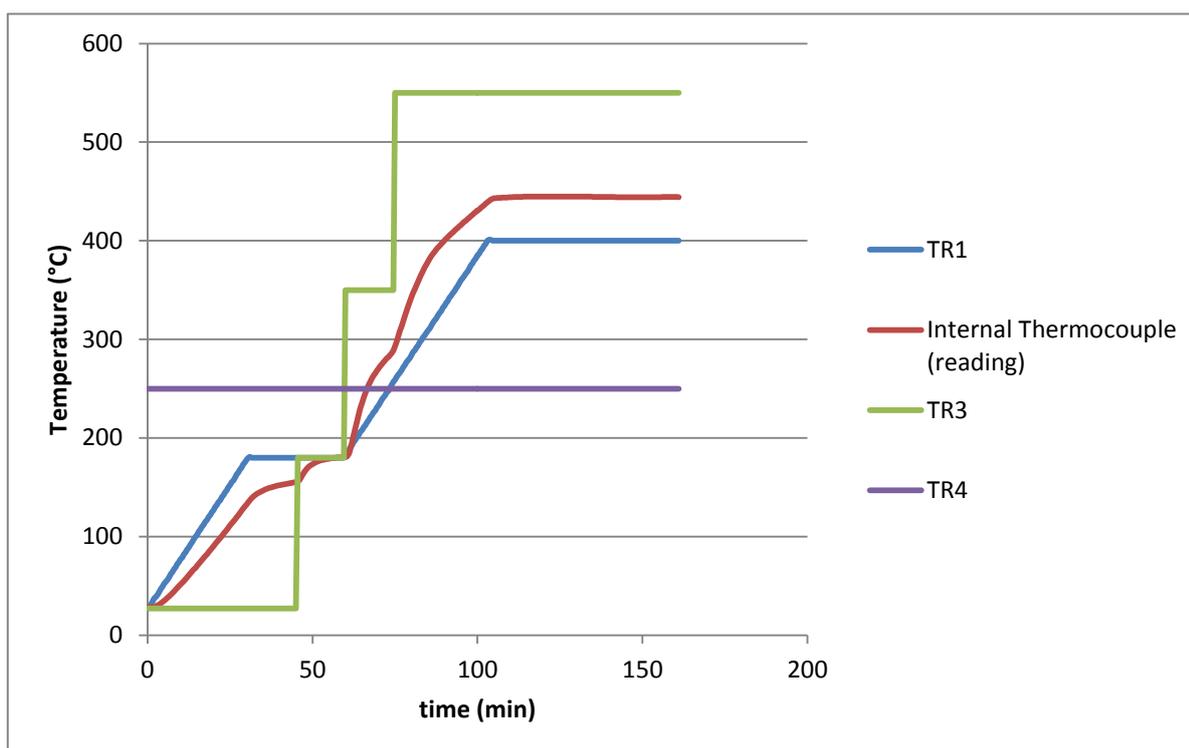


Figura 4.22 Esempio di programmata termica $T(t)$ impiegata nei test

4.6.1 Effetto della temperatura al fondo

Come già anticipato, sono stati effettuati vari test mantenendo inalterata la politica termica di riscaldamento del campione (5°C/min fino a 180°C per 30 min, 5°C/min fino a 400°C per 60 min), la portata di carrier (30 mL/min) e la temperatura fissata al regolatore TR4 (390°C). E' stata fatta invece variare la temperatura finale fissata come set point del regolatore TR3. La temperatura interna raggiunta effettivamente dal fondo del reattore è minore ed è stata preventivamente misurata nel corso dei profili termici.

La conversione ottenuta è del 100%. Osservando il grafico in Figura 4.23 si nota che, in accordo con le aspettative, la resa tende a diminuire aumentando la temperatura al fondo del

reattore; questo si era già verificato con l'inserimento della terza fascia riscaldante. Il residuo allo stesso modo diminuisce all'aumentare della temperatura al fondo; se ne deduce facilmente che a temperature elevate la produzione di gas viene privilegiata a discapito della resa in oli e della formazione di residuo ceroso.

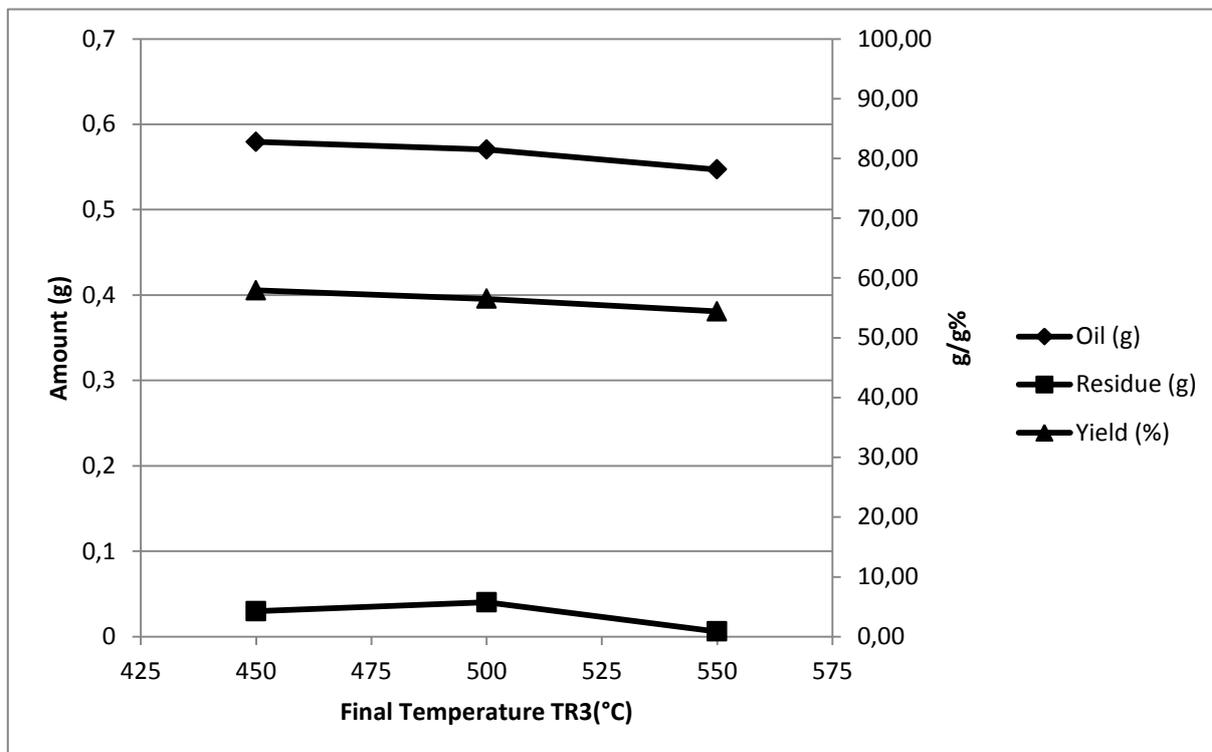


Figura 4.23 Effetto delle temperatura fissata come set point di TR3 su resa in oli e conversione (1 g PP)

4.6.2 Effetto della temperatura assegnata a TR4

Fin dall'inizio dell'attività sperimentale il set point della spirale riscaldante non è stato tenuto molto in considerazione, in quanto considerato solo una precauzione finalizzata a evitare l'accumulo di residuo solido nel tubo di uscita; è stato fissato a circa 390 °C. Nel corso della nuova campagna sperimentale il set point del regolatore TR4 è stato abbassato a 350°C e successivamente a 250°C, con effetti positivi sulla resa in oli. Sono state confrontate due prove aventi le stesse condizioni operative (5°C/min fino a 180°C, isoterma per 30 minuti, 5°C/min fino a 400°C, isoterma per 60 minuti, 30 mL/min di carrier, set point di TR3 fissato a 550°C) nelle quali è stata fatta variare la temperatura assegnata a TR4.

Come si vede dalla Figura 4.24, la resa in oli è aumentata ulteriormente abbassando il set point a 250°C, considerato il limite minimo per non avere accumuli di natura liquido-cerosa.

Ciò significa che a temperature più elevate vi erano ulteriori fenomeni di termolisi con produzione di gas e conseguentemente minor resa in oli a parità di condizioni operative. La quantità di residuo prodotta è rimasta costante, segno che la presenza di un'ulteriore elemento riscaldante a valle del fondo del reattore non ne condiziona la temperatura.

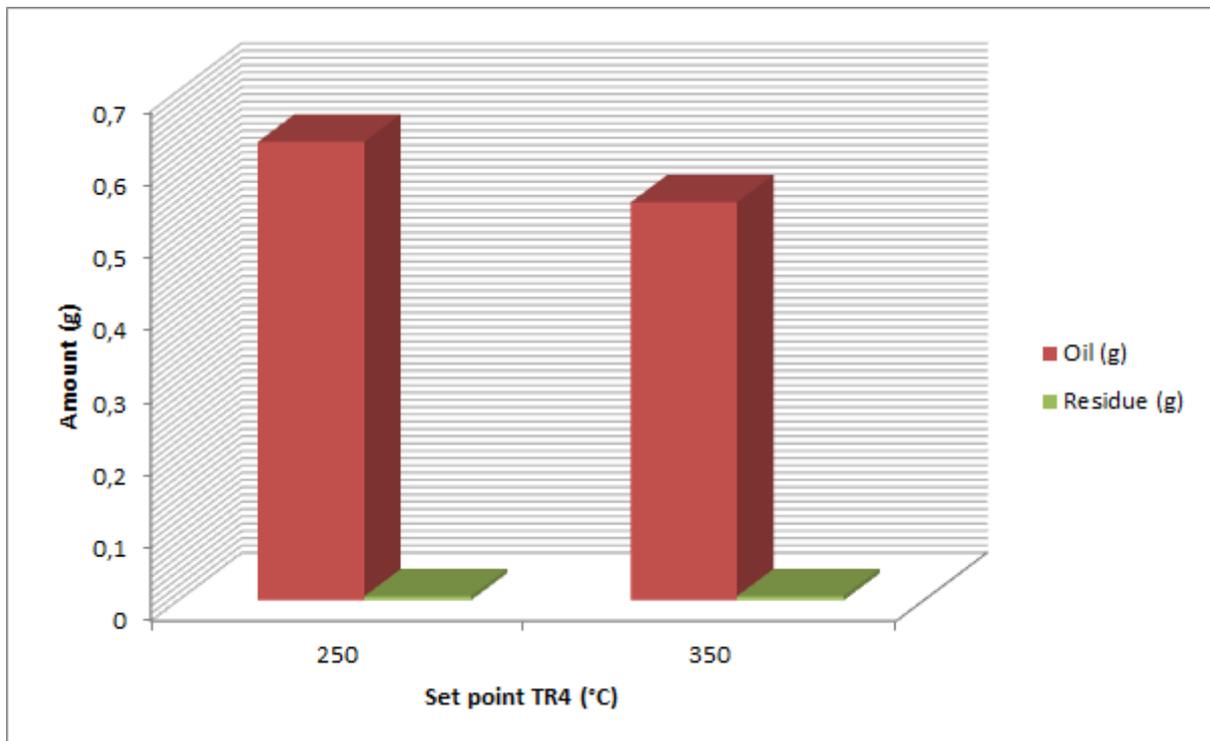


Figura 4.24 Effetto delle temperatura fissata come set point di TR4 sulla produzione di oli e residuo solido

4.6.3 Effetto della portata di carrier in un sistema disaccoppiato

E' stato inoltre nuovamente esplorato l'effetto della portata di elio sulla resa in oli per validare le assunzioni fatte nel corso della seconda campagna sperimentale in un sistema differente, con disaccoppiamento del controllo termico. Sono state quindi effettuate delle prove con la medesima politica termica $T(t)$ ($5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ fino a 180°C , isoterma per 30 minuti, $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ fino a 400°C , isoterma per 60 minuti, $30\text{ mL}/\text{min}$ di carrier, set point di TR3 fissato a 550°C) e a portata di carrier variabile.

I risultati confermano quanto già osservato in precedenza; in particolare, a $30\text{ mL}/\text{min}$ è stata ottenuta la resa migliore dall'inizio dell'attività sperimentale, con resa in olio del 64%. E' risultato sorprendente che circa il 10% in peso degli oli raccolti nelle prove con portata di carrier fissata a $30\text{ mL}/\text{min}$ sia stato rinvenuto sul tappo superiore posto a chiusura del reattore, evidenziando una controtendenza rispetto alle prove a $50, 60\text{ mL}/\text{min}$, dove tutti gli oli raccolti si trovavano nel condensatore. Si è constatato così che le elevate temperature di

esercizio (sono stati registrati anche 460°C) non influiscono negativamente sulla resa in oli, ma portano gli stessi a essere trascinati verso l'alto in una sorta di *backflow* in grado di vincere il flusso convettivo di elio. Di conseguenza si è deciso di non lavorare ulteriormente a portate basse di carrier, nonostante ciò influisca negativamente sulle rese, in quanto il sistema di raccolta degli oli diventerebbe eccessivamente casuale.

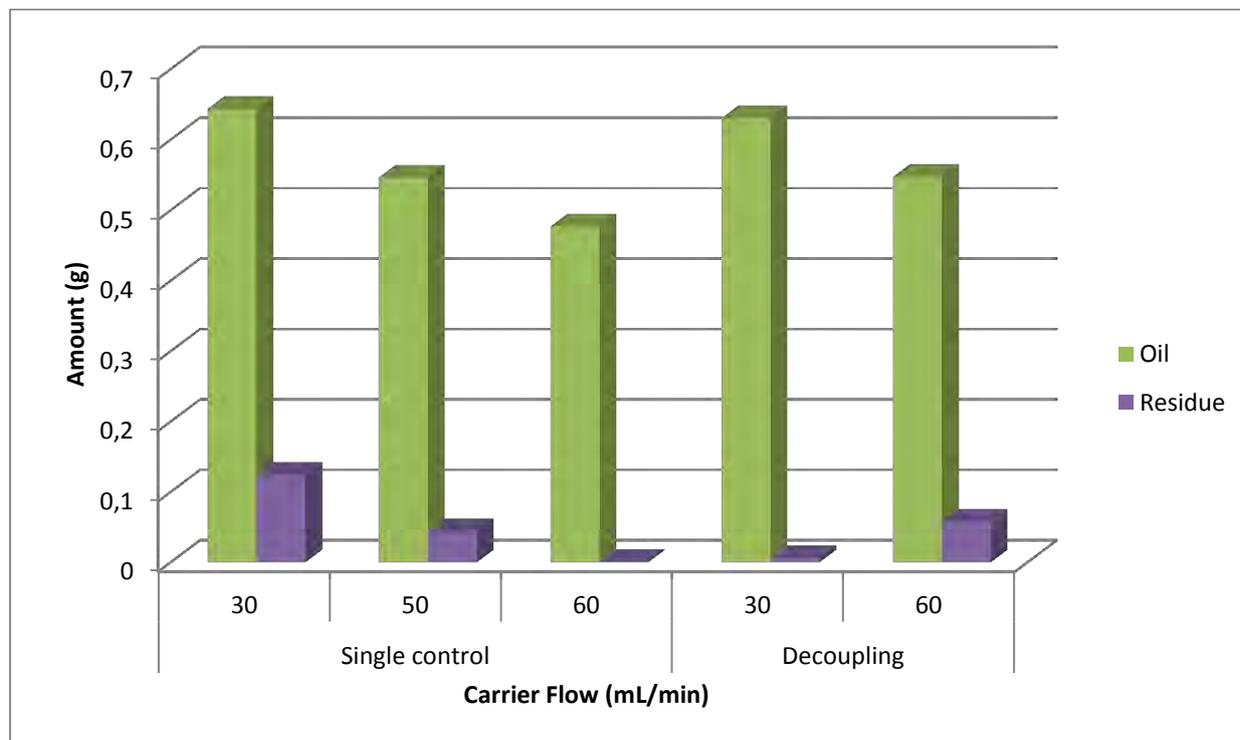


Figura 4.25 Confronto tra i test effettuati con controllo termico singolo e disaccoppiato a diverse portate di carrier in termini di produzione massiva di fasi condensate (1 g PP)

Il grafico in Figura 4.25 fa un confronto tra le prove a portata di carrier variabile effettuate con mezzo riscaldante a controllo singolo e disaccoppiato; in quelle a controllo singolo, come già visto, all'aumentare della portata di carrier si ha una diminuzione contemporanea della resa in oli e della produzione di residuo solido, in quanto i tempi di permanenza all'interno del reattore diminuiscono e di conseguenza si vengono a instaurare le condizioni ottimali per una produzione privilegiata di prodotti gassosi. Nei test effettuati con sistema di controllo disaccoppiato, e quindi con temperature al fondo decisamente più elevate (si passa dai 260°C del primo caso ai circa 375°C del secondo), le rese in oli sono confrontabili; si nota invece un'inversione di tendenza per quanto concerne la produzione di residuo solido sul fondo del reattore, che tende ad aumentare con la portata di carrier. La presenza concomitante di un maggior flusso di elio e di temperature più elevate contraddice le aspettative, in quanto essendo il fondo più caldo ci si aspetta una diminuzione nella produzione di residuo solido. Questo si rivela essere vero a basse portate di carrier, alle quali si ha una controtendenza con

evaporazione in controcorrente dei prodotti condensati al fondo; a portate di carrier più elevate (doppie in questo caso) si ha un maggior deposito dovuto ai bassi tempi di permanenza dei gas caldi che non riescono a trascinare con sé le frazioni che condensano sul fondo e allo stesso tempo al raffreddamento del fondo del reattore provocato dalle maggiori portate di elio in transito. La portata di 50 mL/min risulta essere un buon compromesso, poiché la quantità di residuo prodotta è minore rispetto che a 30 mL/min e, nonostante la resa sia effettivamente minore, non si hanno fenomeni indesiderati di *backflow*; a 60 mL/min la produzione di condensati sul fondo cresce invece in maniera eccessiva.

4.7 Conclusioni tratte delle prime tre campagne sperimentali

Il punto di partenza dell'esperienza è imprescindibile dalla conoscenza dello stato dell'arte; rispetto a questo, erano stati delineati alcuni pilastri fondamentali:

- La pirolisi propriamente detta si differenzia dal cracking per obiettivi e parametri di esercizio; essendo finalizzata alla produzione privilegiata di oli, è caratterizzata da temperature basse (minori di 500°C) e tempi di permanenza elevati (*Cozzani et al, 1998*)
- Il tempo di residenza all'interno del reattore influisce nettamente solo per temperature maggiori di 500°C, comportando minori rese in oli e maggiori rese in gas e char (*Cozzani et al, 1998*)
- Le variazioni della velocità di riscaldamento incidono sulla decomposizione termica, in quanto essa ha inizio più o meno nello stesso intervallo di temperatura, la quale viene raggiunta prima o dopo a seconda dell'*heating rate*. La decomposizione tende a iniziare prima con politiche termiche blande, in quanto il processo di riscaldamento risulta essere più omogeneo (*Kim et al, 2004.*)
- Il mantenimento prolungato in isoterma porta alla formazione di una maggiore quantità di aeriformi (*Cozzani et al., 1998*)
- Le variazioni nella velocità di riscaldamento non hanno effetti marcati sulla produzione netta di gas, che varia di poco, né sulla temperatura alla quale la decomposizione ha inizio (*Della Zassa et al., 2010*)

Come già affermato, partendo da questi capisaldi erano stati tracciati i confini di operabilità; l'intervallo di temperature esplorate è compreso tra 400°C e 460°C e i tempi di permanenza dell'ordine delle ore. Sono stati inoltre impiegare velocità di riscaldamento blande con lo

scopo di rendere il processo uniforme. I risultati ottenuti in parte sono concordi con la letteratura e in parte discordi:

- Tempi di residenza elevati favoriscono marcatamente la produzione di oli anche a temperature inferiori a 500°C
- L'heating rate non ha praticamente effetto sulla resa in oli, in quanto la decomposizione inizia sempre nello stesso intervallo di temperatura (tra i 300 e i 350°C circa); la differenza è solo in termini di traslazione temporale dell'inizio della degradazione e nell'omogeneità del riscaldamento. Come già osservato, la degradazione termica inizia a temperature più basse nel caso di un riscaldamento lento, ma ciò non ha alcun tipo di ripercussione su resa e conversione
- Nell'intervallo di temperature esplorato (405°C-460°C) la temperatura finale di isoterma non influisce sulla produzione di oli e, come vedremo, neppure sulla loro composizione.
- Il mantenimento prolungato in isoterma porta a un aumento della resa in oli e non in aeriformi come scritto in letteratura.

Si può dedurre che la resa e la conversione non vengono praticamente influenzate dalla rampa e dalla temperatura finale nel range esplorato e solo debolmente dal tempo finale di isoterma. I parametri decisivi sono invece la portata di carrier, che fissa i tempi di residenza, e la superficie riscaldata a valle del crogiolo, governanti principalmente la resa e non la conversione, la quale risulta sempre totale e appare quindi legata soprattutto all'efficacia del riscaldamento e alla posizione reciproca delle fasce riscaldanti e del crogiolo. Dalla terza campagna sperimentale si è evinto che il disaccoppiamento termico, pur non provocando un incremento decisivo nella produzione di oli (aumentando le temperature al fondo questi ultimi diminuiscono), risulta un mezzo efficace e di controllo, in quanto consente di agire selettivamente sulla resa e sulla composizione degli oli, come verrà approfondito nel Capitolo successivo. I problemi fondamentali sono stati legati al surriscaldamento incontrollato del campione e alla difficoltà nell'implementazione di un processo a blocchi non interagenti in un reattore di dimensioni contenute. Allo stesso modo, i fenomeni indesiderati di *backflow* dovuti proprio a questo surriscaldamento precludono la possibilità di operare a portate basse di carrier, o comunque inferiori a 30 mL/min. La soluzione a entrambi i problemi è stata la progettazione di un nuovo apparato di reazione, costituito da un reattore più lungo e dello stesso diametro. Le maggiori dimensioni longitudinali del reattore consentono di aumentare i tempi di residenza senza spingere al limite inferiore la portata di carrier gas e di disaccoppiare in modo più efficace il controllo di temperatura, in quanto la maggior superficie disponibile permette di evitare o quantomeno ridurre le interferenze

Capitolo 5

L'apparato sperimentale definitivo: descrizione e risultati

In questo capitolo viene descritto l'apparato sperimentale definitivo e vengono esposti i risultati ottenuti nel corso dei vari test effettuati.

5.1 Struttura esterna del reattore

Il nuovo apparato sperimentale è un'evoluzione del precedente, concepita per massimizzare le rese in oli e realizzare un sistema *stepwise* nel quale la temperatura è controllata in maniera indipendente in ogni sezione del reattore.

Il primo obiettivo, ovvero massimizzare le rese in oli, è stato raggiunto impiegando un reattore di lunghezza maggiore, che a parità di portata di carrier possa garantire tempi di permanenza dei gas elevati. Le maggiori dimensioni longitudinali, inoltre, permettono di disaccoppiare il controllo termico, in quanto le fasce riscaldanti sono distanziate e l'interferenza tra le stesse risulta ridotta.

A questo scopo è stato selezionato un tubo in acciaio di 30 cm di lunghezza e diametro esterno 3,8 cm, il quale è stato unito a un altro tubo saldato di lunghezza 12 cm e diametro identico; tra i due tubi è stata interposta una guarnizione Helicoflex chiusa da una flangia in modo da assicurare la tenuta. Globalmente è stato ricavato un reattore di lunghezza 44 cm, più lungo del reattore precedente e con lo stesso diametro; di conseguenza sono stati mantenuti lo stesso tappo e lo stesso fondo, apportandovi alcune sostanziali modifiche. E' stato impiegato in seguito sempre lo stesso condensatore, raccordabile al fondo nelle stesse modalità dell'altro apparato sperimentale. Nell'insieme, pertanto, il reattore di pirolisi ha mantenuto quasi inalterata la struttura esterna, subendo invece modifiche strutturali per quanto concerne l'organizzazione interna e la modalità di riscaldamento; il controllo di temperatura è stato attribuito a quattro differenti regolatori, in grado di imprimere politiche termiche diverse e non interagenti alle varie sezioni del reattore stesso.

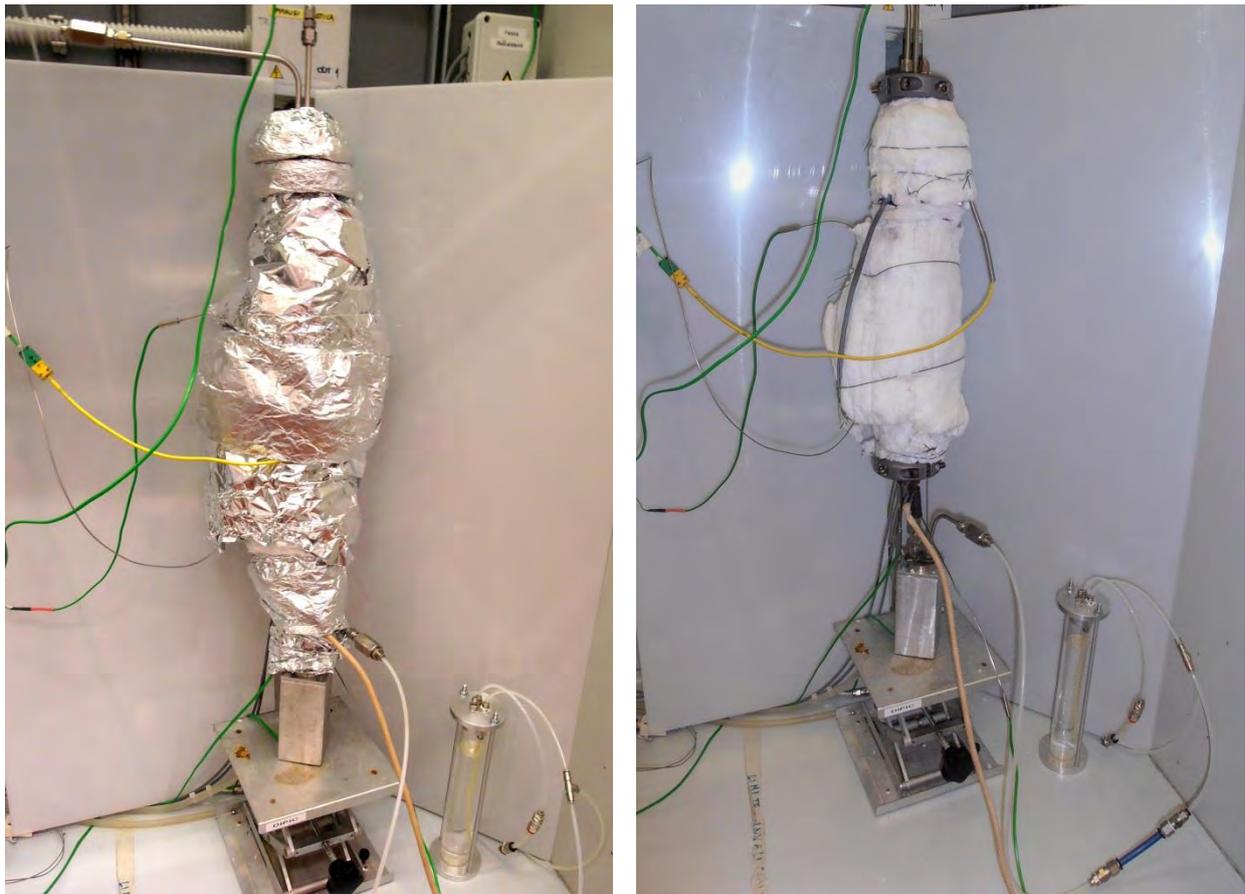


Figura 5.1 a) e b) *Apparato sperimentale con coibentazione esterna*

In Figura 5.1 a) e b) viene mostrato il reattore con coibentazione.

5.2 Disposizione organica interna

L'interno del reattore è stato concepito come un prolungamento del reattore precedente, e nella fattispecie della zona a valle del crogiolo, risultata essere molto sensibile alla politica termica adottata; aumentando i tempi di permanenza a valle del campione, infatti, si ha avuto un aumento della resa, come già visto nell'apparato sperimentale antecedente. Di conseguenza il reattore è stato suddiviso in due sezioni distinte:

1. un devolatilizzatore, coincidente con il tubo di 12 cm, ovvero la zona in cui si ha la sola conversione del campione; è simile all'altro reattore, con variazione della disposizione interna, e ha un proprio controllo di temperatura in grado di monitorare la degradazione termica della poliolefina senza interferenza date dei regolatori sottostanti, come accadeva invece in precedenza.
2. una zona di cracking sottostante, che coincide con il tubo di 32 cm, nella quale si ha un doppio controllo di temperatura in grado di agire sulla resa.

La seconda zona, detta di cracking, è a sua volta divisa in due parti:

- a) un letto fisso, costituito da riempimenti di alluminio, avente la funzione di mantenere bassi i gradienti di temperatura radiali ed elevata l'energia cinetica dei gas in transito, in modo che restino caldi; questa zona è soggetta a due controlli di temperatura indipendenti: sono state applicate quattro fasce riscaldanti, di cui le prime due sulla sommità del secondo tubo e le altre, distanziate, più in basso, verso la seconda zona, detta di condensazione frazionata. La zona del letto fisso è fisicamente delimitata da due griglie in acciaio
- b) un sistema di condensazione frazionata, costituito da 3 piatti in carta alluminio distanziati e sorretti da inserti cilindrici in acciaio, nel quale si ha un raffreddamento non vincolato con condensazione degli oli a diverse temperature. La temperatura dei piatti superiore e medio è monitorata da due termocoppie di controllo appoggiate sotto gli stessi.

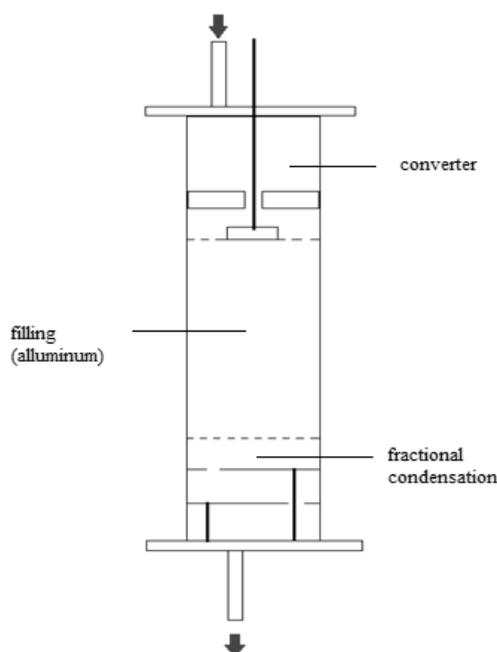


Figura 5.2 Sezione del reattore

L'idea alla base della nuova configurazione del reattore è che il polimero venga volatilizzato totalmente nella prima sezione (condizione realizzabile, come già visto nelle altre campagne sperimentali) e che i prodotti generati dalla conversione siano manipolabili (ulteriormente decomponibili, per cracking, e condensabili) nella seconda sezione con il solo ausilio della

politica termica. Si vuole cioè che la resa sia manipolabile indipendentemente dalla conversione e che applicando storie termiche differenti a valle del crogiolo si possa agire sulla produzione privilegiata di oli e sulla distribuzione degli stessi sui piatti o nel condensatore, in modo da spingere la reazione verso il prodotto ritenuto più utile. Di seguito verranno descritte nel dettaglio le varie zone del reattore.

5.2.1 Il devolatizzatore

La prima sezione è quella in cui si ha la conversione del campione; il polipropilene, alimentato nel crogiolo di alluminio già impiegato nel reattore precedente, viene appoggiato sulla griglia che delimita superiormente il riempimento in alluminio. Sopra di esso viene appoggiato uno strozzatore, che come è già stato detto è un elemento cilindrico pieno in acciaio con un foro nel centro, sorretto da un cilindro in acciaio di altezza 2 cm, in modo che il carrier venga convogliato direttamente sul crogiolo. Nella restante parte del reattore vengono distribuite delle sfere in allumina, impiegate già nel reattore precedente, aventi la funzione di preriscaldare il gas carrier in ingresso. La decisione di non utilizzare più le sfere di allumina a valle del crogiolo è dovuta alla facilità di sporcamento, in quanto tendono nel lungo termine a impregnarsi dei prodotti di pirolisi e a rilasciarli in seguito, falsando leggermente le analisi; utilizzarle a monte del crogiolo invece non è un problema, in quanto l'unico gas in transito è l'elio e non vi sono problemi di sporcamento.



Figura 5.3 *Struttura interna del devolatizzatore con strozzatore posizionabile sopra il crogiolo*

L'altezza alla quale posizionare il crogiolo è stata scelta dopo una serie di prove sperimentali nelle quali quest'ultima veniva modificata e si aveva una conseguente variazione nella conversione, che calava in quanto il campione non veniva adeguatamente riscaldato trovandosi troppo in alto o in basso rispetto alla zona calda generata dalle fasce. Dopo una serie di tentativi le due fasce sono state abbassate fino a toccare la flangia intermedia, e l'altezza del crogiolo è stata fissata a 10,5 cm dalla testa del reattore, quindi a 1,5 cm dalla linea di demarcazione tra il primo e il secondo reattore. Le fasce riscaldanti coprono una sezione di altezza 8 cm a partire quindi dalla chiusura intermedia.

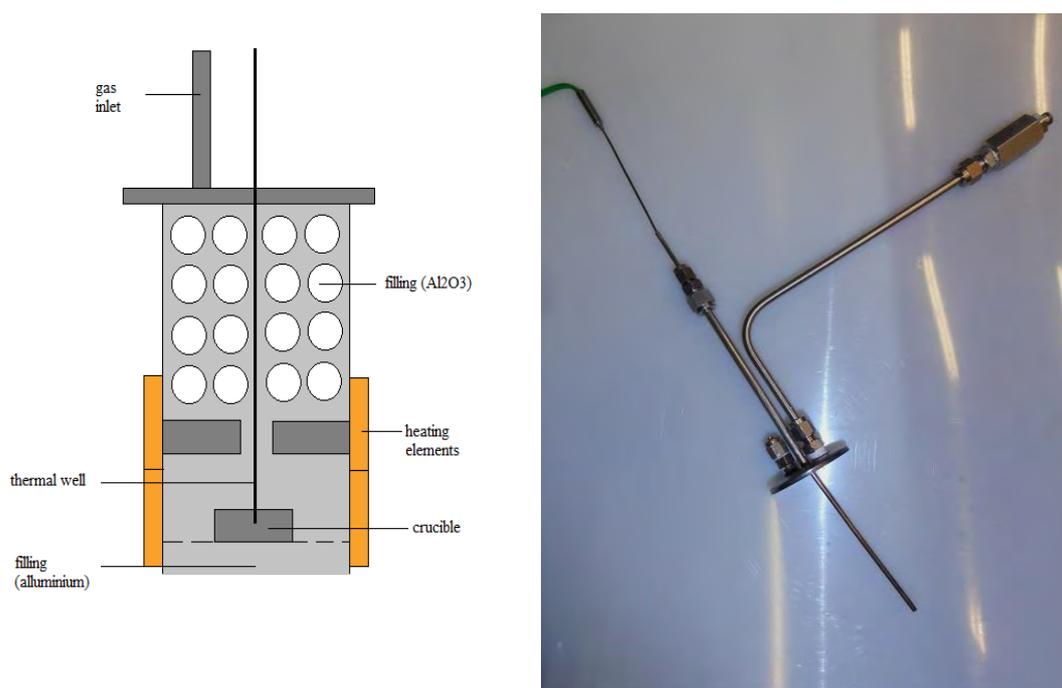


Figura 5.4 a) sezione del devolatilizzatore e b) particolare costruttivo del tappo con pozzetto termometrico

Si è inoltre cercato di porre rimedio a un problema che si era già presentato con l'apparato sperimentale precedente, ossia la determinazione della temperatura esatta a cui si trova il campione. A questo proposito, è stato costruito un pozzetto termometrico a partire da un tubo in acciaio da 1/8, saldato a un'estremità, che è stato ferulato al tubo di ingresso del reattore in posizione centrale. In esso è stata può scorrere una termocoppia di lettura K da 1/16. Il tubo di adduzione al reattore è stato spostato in posizione laterale, raccordando al tappo del reattore. Il fatto che l'elio entri in posizione non centrale non modifica la fluidodinamica interna, in quanto le sfere di allumina hanno proprio lo scopo di distribuire il flusso che viene poi indirizzato direttamente sul crogiolo dallo convergente. Il sistema è stato ideato in modo che il pozzetto sia immerso nel portacampione e sia quindi a contatto diretto con il polimero.

Questa soluzione, come vedremo, non darà i risultati sperati, poiché nonostante il pozzetto sia immerso nel polimero la temperatura reale non viene registrata correttamente, presumibilmente per effetti di conduzione lungo il metallo del pozzetto.

5.2.2 La zona di cracking

Nella zona di cracking è stato previsto un doppio controllo termico al fine di manipolare la temperatura in maniera indipendente nelle varie sezioni del reattore di pirolisi. A questo proposito sono state posizionate quattro riscaldatori a fascia; i primi due controllano la temperatura a valle del crogiolo per una sezione di altezza 8 cm, ma essendo da esso distanziati ben 7 cm non ne influenzano la decomposizione, mentre gli altri due sono collocati a 9,6 cm dal fondo, in corrispondenza del primo piatto del sistema di condensazione frazionata e coprono una sezione di altezza 6,6 cm. In questa maniera i prodotti in fase gas trascinati dal carrier attraversano la zona del riempimento senza condensare, in virtù delle elevate temperature raggiunte anche nella zona a valle del crogiolo non riscaldata (come vedremo più avanti) e arrivano alla zona di condensazione, dove sono soggetti a un raffreddamento libero e graduale lungo l'asse del reattore. Il riempimento è costituito da limature di alluminio ed è mostrato in Figura 5.5.



Figura 5.5 *Riempimento inferiore in alluminio*

Il sistema di condensazione a piatti è un'evoluzione simile a quanto già suggerito in letteratura da *Bockhorn et al.* (1999), che fa riferimento alla costruzione di trappole a diversa temperatura nelle quali si ha condensazione selettiva degli oli. L'impianto sperimentale messo in esercizio è stato ponderato come un unico blocco nel quale si parte dal polimero e si giunge

a varie frazioni liquide da esso derivanti, senza problemi di raccordi e giunzioni tra diverse apparecchiature nei quali è possibile la formazione di punti freddi che sono inevitabilmente luoghi di accumulo di sporcamenti e condense.



Figura 5.6 a) Particolare dei cilindri e dei piatti in alluminio **b)** Sistema di condensazione frazionata

5.3 Logica del controllo termico e profili di temperatura

In questo nuovo impianto sperimentale è stato implementato un sistema di controllo disaccoppiato, ossia gli elementi riscaldanti sono stati controllati da diversi regolatori di temperatura. Ciò era già stato realizzato anche nel reattore precedente; tuttavia, oltre a non avere dato gli esiti sperati (la resa in oli non era aumentata quanto desiderato), si era notato che la storia termica del campione veniva influenzata dall'interferenza dei controllori posti a valle, in quanto date le dimensioni ridotte del reattore le fasce riscaldanti si ritrovavano a essere adiacenti e a interferire tra loro. Di conseguenza il campione non era sottoposto a una rampa termica costante, ma subiva gli sbalzi di temperatura dati dall'accensione del regolatore della fascia riscaldante posta al fondo; inoltre, a basse portate di carrier (30 mL/min), si verificavano fenomeni di backflow, con migrazione degli oli in direzione opposta al flusso. Con queste premesse, il nuovo sistema di controllo è stato concepito per limitare al minimo le influenze tra i diversi regolatori; questo è stato reso possibile dalle dimensioni maggiori in senso longitudinale del reattore, che hanno consentito un maggior distanziamento degli elementi riscaldanti. Come si evince dalla Figura, lo schema di controllo prevede che il

devolatilizzatore, riscaldato da due fasce, sia controllato dal regolatore di temperatura PID automatico Omron E5CC (TR1); le altre quattro fasce operanti sull'altra sezione sono divise a due a due e controllate da due regolatori di temperatura PID manuali Rkc RF100 (TR3 e TR4). La spirale riscaldante avvolta attorno al tubo di uscita è termostata attraverso un regolatore PID manuale Eliwell (Figura 5.10)

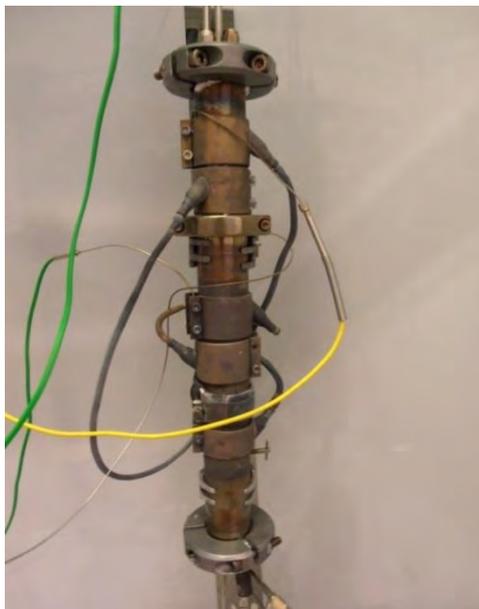


Figura 5.9 *Disposizione delle fasce riscaldanti sulla parete esterna del reattore*

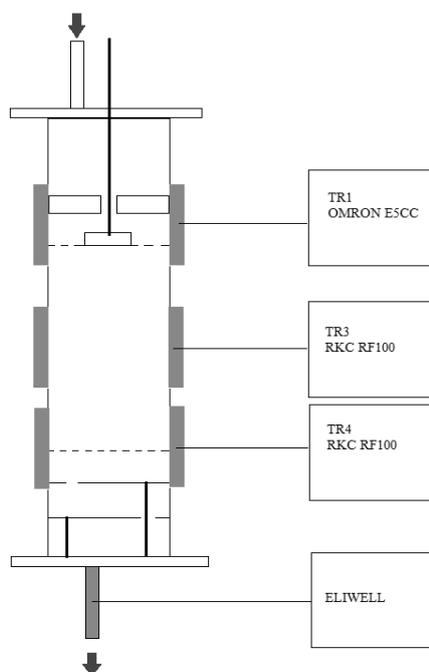


Figura 5.10 *Logica di controllo termico applicata al reattore*

In precedenza il problema principale era il surriscaldamento del campione oltre il set point imposto; con la nuova configurazione, come si evince dai vari profili termici effettuati, la zona adiacente al campione segue perfettamente la rampa imposta, senza sovraelongazioni. Non si verificano interferenze tangibili neppure tra i due regolatori Rkc RF100: non essendo possibile impostare rampe, la temperatura viene impostata dando perturbazioni a gradino al set point; questo fatto non influenza il controllo, altresì la regolazione di temperatura è pronta. Per rendere il profilo armonico è stato scelto di tenere i due regolatori Rkc RF100 (TR3 e TR4) spenti fino al raggiungimento dell'isoterma intermedia (180°C) e successivamente termostatarli a quella temperatura per tutta la durata della stessa, per poi portarli alle temperature finali di isoterma volute. Le modalità di accensione sono comunque del tutto indifferenti, in quanto non essendoci interferenze non si ha alcun effetto sulla reazione di decomposizione del solido che avviene nel devolatilizzatore; i regolatori TR3 e TR4 determinano la temperatura dei piatti, ed è quindi opportuno che questi ultimi siano termostatati alla temperatura finale di condensazione degli oli già dalla fine dell'isoterma intermedia.

Globalmente si hanno quindi:

- 3 termocoppie di lettura: una immersa nel crogiolo e le altre due sotto i piatti superiore e mediano
- 4 termocoppie di controllo, ognuna associata a un regolatore, fissate sotto le fasce riscaldanti e all'interno della spirale riscaldante rispettivamente.

Di seguito vengono illustrati i diversi profili termici effettuati sul reattore. Oltre alle termocoppie di lettura usate in ogni test, ne sono state impiegate altre: una a contatto con il fondo e un'altra inserita 2,5 cm sotto il crogiolo, precisamente nella zona del riempimento non riscaldata a monte delle fasce comandate da TR3.

Nel primo di questi, illustrato in Figura, la politica termica è la seguente:

- TR1: 5°C/min fino a 180°C, 60 minuti di isoterma intermedia, 5°C/min fino a 420°C, 90 minuti di isoterma finale;
- TR3: spento fino all'inizio dell'isoterma intermedia a 180°C, 180°C per 60 minuti, 350°C per 138 minuti;
- TR4: spento fino all'inizio dell'isoterma intermedia a 180°C, 180°C per 60 minuti, 250°C per 138 minuti.

Di seguito (Figure 5.11 e 5.12) vengono illustrate la disposizione delle termocoppie nei profili termici e un esempio di andamento della temperatura nel tempo in una prova a vuoto esercita con la politica termica sopracitata.

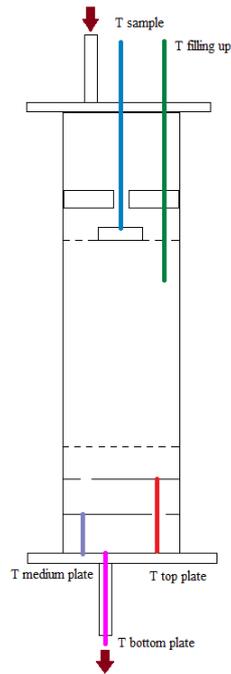


Figura 5.11 Schema di distribuzione delle termocoppie di lettura nei profili termici a vuoto

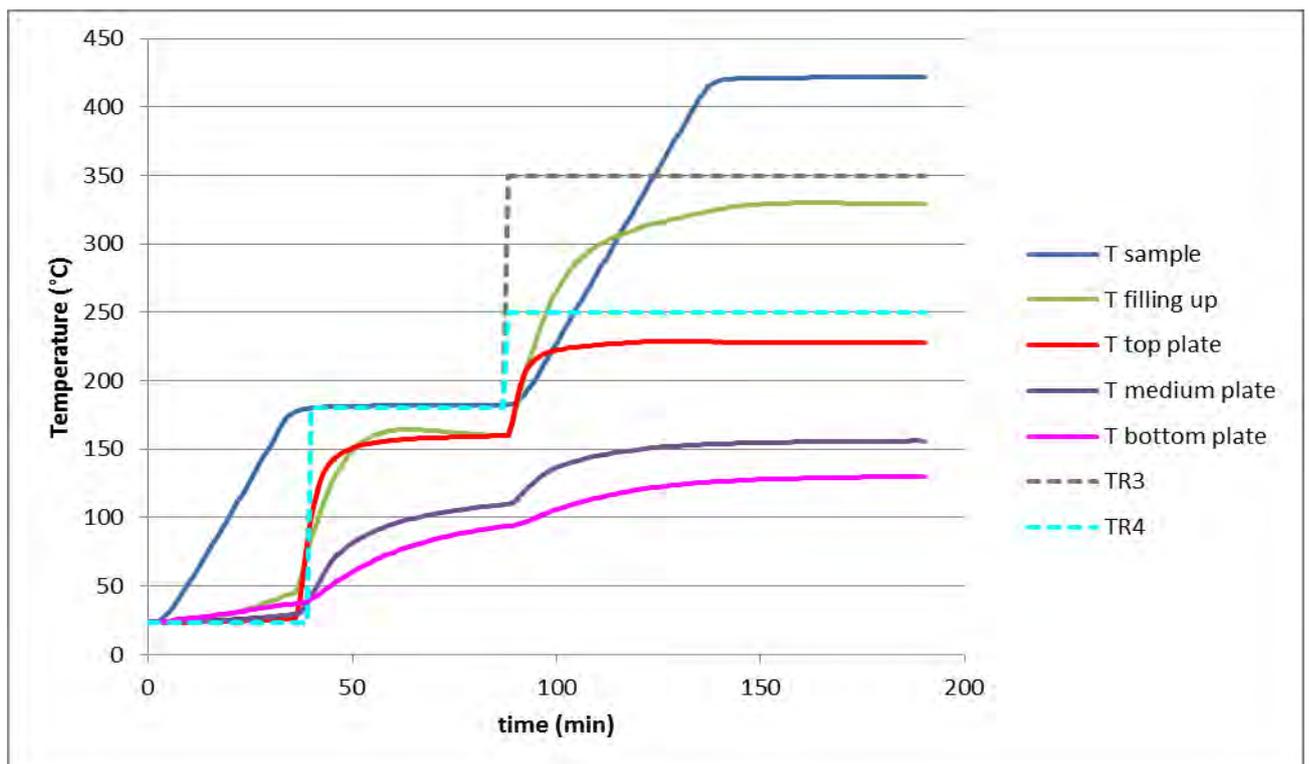


Figura 5.12 Profilo termico con raffreddamento graduale lungo l'asse del reattore

Come si può osservare in Figura 5.12, la politica termica seguita dal campione è indipendente dall'azione degli altri regolatori, diversamente da quanto accadeva prima; allo stesso modo negli altri profili non vi sono overshoot. In questo caso la termocoppia immersa nel

riempimento in alluminio 2,5 cm sotto il crogiolo registra una temperatura di circa 330°C, quindi i gas si ritrovano ad attraversare zone circa 90°C più fredde a valle del devolatilizzatore. Come vedremo, ciò comporterà fenomeni di condensazione precoce a livello del riempimento posto in zona non riscaldata, in quanto

Nel secondo profilo termico, illustrato in Figura, la politica termica è la seguente:

- TR1: 5°C/min fino a 180°C, 60 minuti di isoterma intermedia, 5°C/min fino a 420°C, 90 minuti di isoterma finale;
- TR3: spento fino all'inizio dell'isoterma intermedia a 180°C, 180°C per 60 minuti, 450°C per 138 minuti;
- TR4: spento fino all'inizio dell'isoterma intermedia a 180°C, 180°C per 60 minuti, 350°C per 138 minuti.

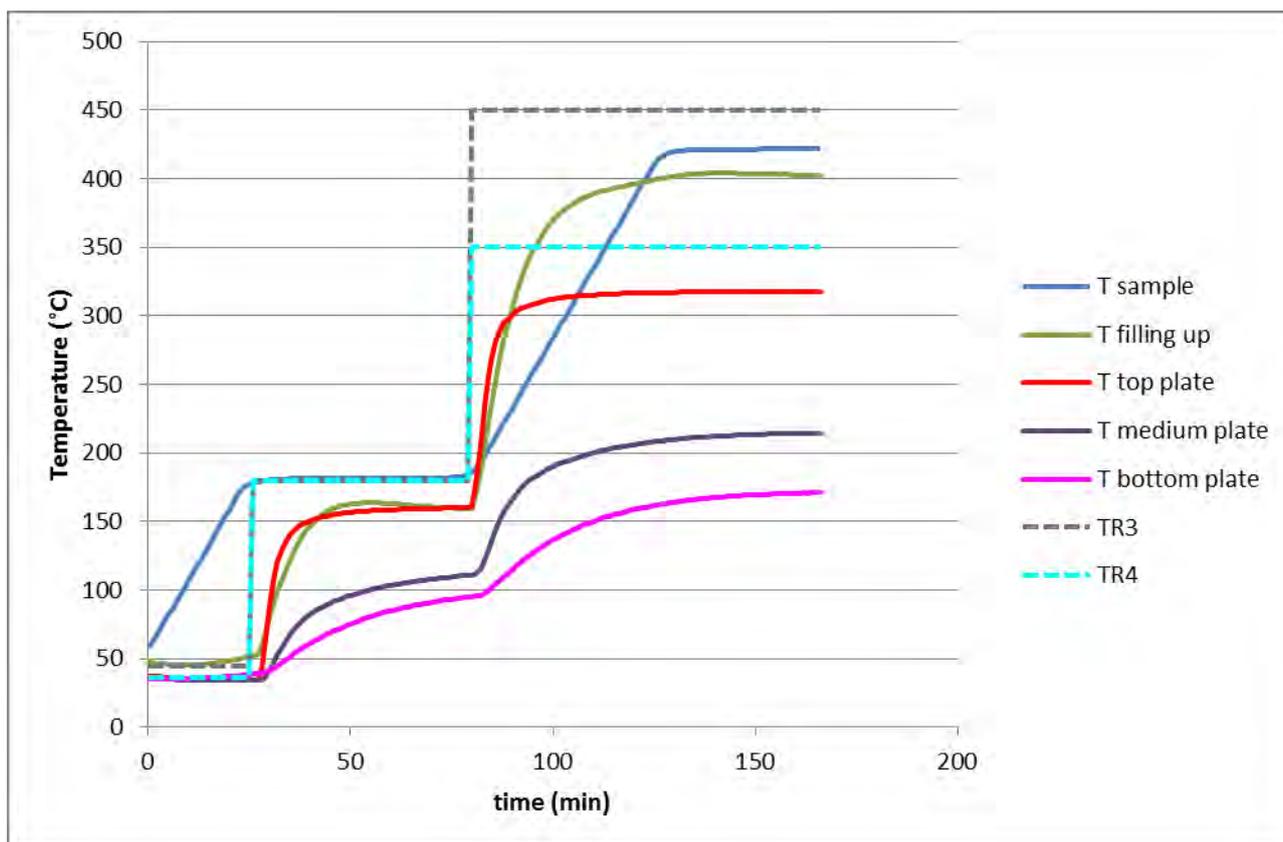


Figura 5.13 Profilo termico con sezioni a temperatura maggiore a valle del crogiolo

Le temperatura impostate come set point dei regolatori TR3 e TR4 sono state aumentate di circa 100°C al fine di raggiungere temperature più elevate al livello dei piatti e del riempimento senza interferire con la politica termica imposta al campione. Si nota che la zona non riscaldata a valle del crogiolo raggiunge ora temperature superiori ai 400°C, inibendo

come vedremo fenomeni di condensazione precoce a livello del riempimento. La temperatura del piatto superiore è aumentata di circa 80°C rispetto al profilo termico precedente, mentre la temperatura sul piatto medio di 60 °C e quella registrata al fondo di soli 30°C; questo è abbastanza logico dal momento che il piatto superiore si trova in corrispondenza del limite inferiore delle fasce riscaldanti controllate da TR3 e tende pertanto a seguire il set point imposto a quest'ultimo, mentre la temperatura scende mano a mano che ci si allontana dall'area di influenza del regolatore.

Altri profili termici effettuati sono riportati in Appendice.

5.4 Risultati delle prove sperimentali

La nuova campagna sperimentale è stata indirizzata verso la ricerca della politica termica in grado di massimizzare le rese in oli e ottenere prodotti utili. I nuovi test sono stati effettuati applicando le quattro tipologie di profili termici mostrati nel paragrafo precedente e in Appendice, al fine di determinare quale fosse il più adatto allo scopo. Nella Tabella seguente (5.1) sono illustrati i range di operabilità dei vari parametri caratterizzanti.

Tabella 5.1 *Parametri di esercizio*

Parametro	Range o valore di esercizio
Temperatura finale di isoterma (TR1)	380-420°C
Temperatura intermedia di isoterma (TR1)	180°C
Tempo finale di isoterma (TR1)	90 min
Tempo intermedio di isoterma (TR1)	0-60 min
TR3	350-500°C
TR4	200-350°C
Portata di carrier	50 mL/min
Temperatura spirale tubo di uscita	250°C
Heating rate (TR1)	3-20°C/min

Si osserva innanzitutto che non è stato variato il tempo di isoterma finale, in quanto dalle precedenti campagne sperimentali si era dedotto che tempi elevati di isoterma finale (maggiori di 60 minuti) aumentavano solo di poco la resa in oli. In ogni caso doveva trattarsi di un fenomeno indiretto poiché all'interno delle durate di isoterma finale studiate, il crogiolo

veniva sistematicamente svuotato (conversione completa). Un ulteriore tempo alla temperatura massima evidentemente favoriva solo un deflusso di frazioni pesanti depositatesi nel reattore. E' stato scelto di mantenere in isoterma per 90 minuti, poiché è un buon compromesso tra durata della prova e risultato finale della stessa. Neppure la portata di carrier è stata variata, essendo quella selezionata una buona soluzione già in precedenza; inoltre si teme che diminuendo la portata al di sotto di 50 mL/min vi sarebbero stati tempi di permanenza eccessivamente lunghi, date le maggiori dimensioni longitudinali del reattore, nonché possibili fenomeni di *backflow*. La temperatura di isoterma intermedia è stata fissata a 180°C definitivamente in virtù della controprova offerta da alcuni test di fusione: il campione è stato scaldato a 5°C/min fino a 145 (2°C sopra la temperatura di fusione del PP), mantenuto per 5 ore, poi raffreddato e osservato. Lo stesso è stato fatto arrivando fino a 150°C, poi 160, 170 e 180°C. Ogni volta campione veniva mantenuto per 5 ore. Si è osservato che fino a 170°C il campione rimaneva in forma granulare e si aveva la fusione solo a 180°C. Questo ha confermato il fatto che è praticamente impossibile determinare con esattezza la temperatura del polipropilene, nonostante la termocoppia di lettura fosse immersa nel crogiolo (ma all'interno del pozzetto) e quindi a contatto diretto con la plastica. Da questi esperimenti si conclude che la temperatura reale del polimero, in questa fascia di temperatura, è sovrastimata di circa 40°C dalla temperatura registrata. Le temperature dei regolatori TR3 e TR4, controllanti le fasce posizionate nella zona di mantenimento, sono state variate in un range di 150 °C circa; per quanto riguarda TR3 (il regolatore posto sulla parte alta del riempimento, si è scelto di non superare i 500°C (per non crackizzare eccessivamente i prodotti) e di non scendere sotto i 350°C (per evitare accumuli e sporcamenti all'interno del riempimento in alluminio). La temperatura del regolatore TR4, invece, è stata variata in un intervallo compreso tra i 200°C e i 350°C, per evitare di avere il fondo eccessivamente freddo e per non scaldare troppo l'area superiore al piatto più elevato, crackizzando gli oli condensati sullo stesso. La quantità di plastica caricata è sempre un grammo. La conversione ottenuta è sempre superiore al 99%, salvo in rari casi citati.

5.4.1 Scelta del profilo termico verticale

Come primo passo, è stato deciso quale tipologia di profilo termico fosse ideale a massimizzare la resa in oli e a ottenere quantità accettabili degli stessi su ogni piatto e nel condensatore. Di seguito vengono riportati i risultati delle prove effettuate portando il campione prima a 180°C e poi a 420°C a 5°C/min; nel primo caso è stato mantenuto un

profilo verticale improntato al raffreddamento graduale (350°C nominali e 329°C reali), mentre nel secondo il profilo termico è stato forzato, mantenendo la zona a valle del crogiolo circa 90°C più calda della precedente (450°C nominali e 405°C reali) per favorire la decomposizione dei condensati (Figura 5.14)

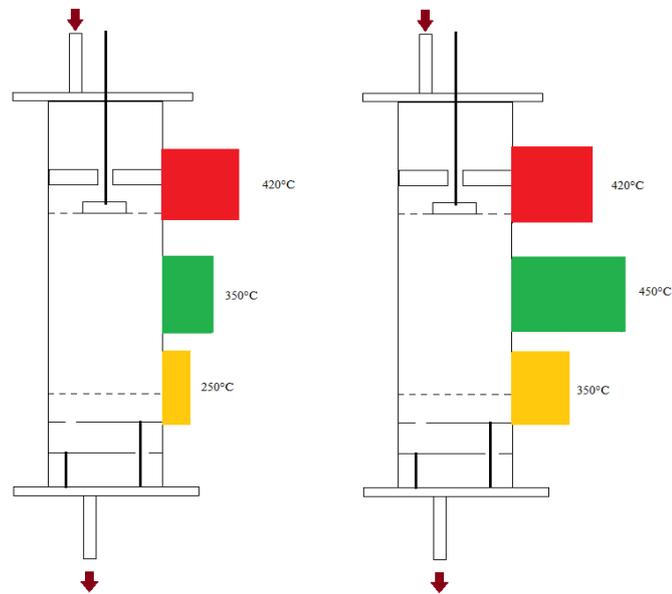


Figura 5.14 Politiche termiche graduali e forzate a confronto

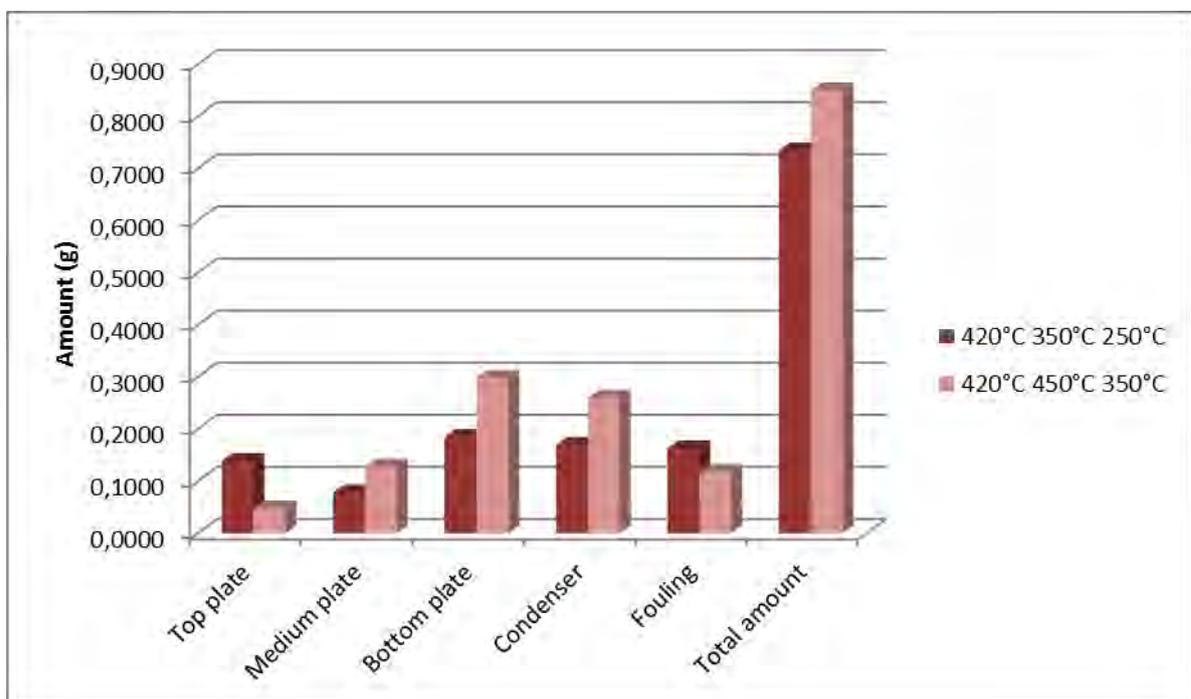


Figura 5.15 Effetto della tipologia di politica termica sulla produzione e distribuzione degli oli

Dalla Figura 5.15 si osserva che la produzione globale di oli varia a seconda della tipologia di profilo termico. Forzando quest'ultimo, ovvero mantenendo a temperature maggiori di 400°C le zone a valle del crogiolo e poi raffreddando gradualmente verso il fondo, si ha un aumento della quantità di oli prodotta nel condensatore, sul fondo e sul piatto mediano, mentre com'è intuibile si ha un calo nella quantità di oli raccolta sul primo piatto, essendo le temperature in quella zona più elevate (317 °C contro i 237°C raggiunti allo stazionario nominale con un profilo di tipo graduale). Si ha anche una diminuzione dello sporcamento rinvenuto sui cilindri posti a sostegno dei piatti, a causa delle maggiori temperature raggiunte. Il calo della resa per quanto concerne il profilo termico graduale è imputabile al fatto che nel mezzo del riempimento le temperature raggiunte sono circa 237°C , quindi si ha la condensazione di una parte degli oli già all'interno del riempimento e sul piatto superiore.

Il profilo termico forzato in termini quantitativi sembrerebbe essere un'ottima soluzione, in quanto porta a una resa maggiore dell'80%, decisamente superiore ai risultati ottenuti precedentemente. Alla luce dell'analisi degli oli, che verrà trattata nel Capitolo 6, non si hanno particolari differenze qualitative tra gli oli prodotti in un caso o nell'altro, quindi basandosi semplicemente sulla produttività si è scelto di abbandonare il profilo termico graduale e di approfondire maggiormente quello forzato.

5.4.2 Effetto della durata dell'isoterma intermedia (T fusione)

E' stato inoltre verificato se la variazione del tempo di permanenza in isoterma intermedia ha effetti sulla resa o sulla conversione in un test effettuato con profilo termico forzato (TR3=450°C, TR4=250°C), mantenendo costante la temperatura finale di isoterma a 420°C e la velocità di riscaldamento applicata. Nel caso in cui è stata tolta l'isoterma intermedia i regolatori sono stati accesi quando il regolatore TR1 ha raggiunto i 200°C nominali alla temperatura finale prevista.

Tabella 5.2 Effetto del tempo di isoterma intermedia a 180°C su resa in oli e conversione

Intermediate soak time	Yield (%)	Conversion (%)
0	82,2	100,0
60	82,0	99,8

Dalla Tabella 5.2 si nota che il prolungamento della permanenza alla temperatura di fusione non ha alcun effetto su resa e conversione, essendo i valori compresi in una banda di errore del 5%. Questo era prevedibile poiché la degradazione ha inizio sempre alla stessa temperatura a parità di velocità di riscaldamento a temperature generalmente molto maggiore di quella di fusione. Si è deciso ad ogni modo di mantenere 1 h di isoterma per facilitare il processo di fusione

5.4.2 Effetto della temperatura associata al regolatore TR3

E' stato analizzato l'effetto della variazione della temperatura impostata come set point del regolatore TR3 (controllante i riscaldatori a fascia in corrispondenza della parte superiore del riempimento) sulla resa in oli, mantenendo invariati tutti gli altri parametri e la temperatura di TR4 a 350°C (Figura 5.16).

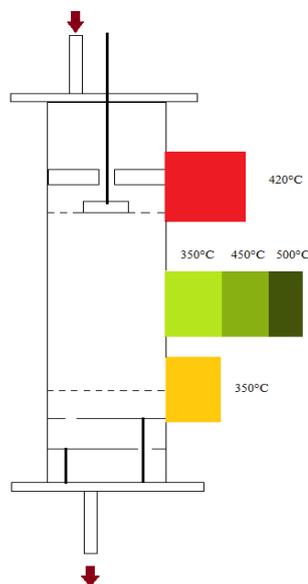


Figura 5.16 Politiche termiche con variazione della temperatura associata a TR3

In termine di produzione di oli si nota (5.17) che un aumento della temperatura assegnata a TR3 porta a un aumento della produzione globale di oli fino ai 450°C, che pare essere la temperatura ottimale, per poi ridiscendere una volta arrivati ai 500°C. Osservando tuttavia la produzione totale per questa temperatura, si osserva che a una diminuzione della quantità di oli totale è associato un contemporaneo aumento della produzione di oli nel condensatore e una diminuzione dello sporramento.

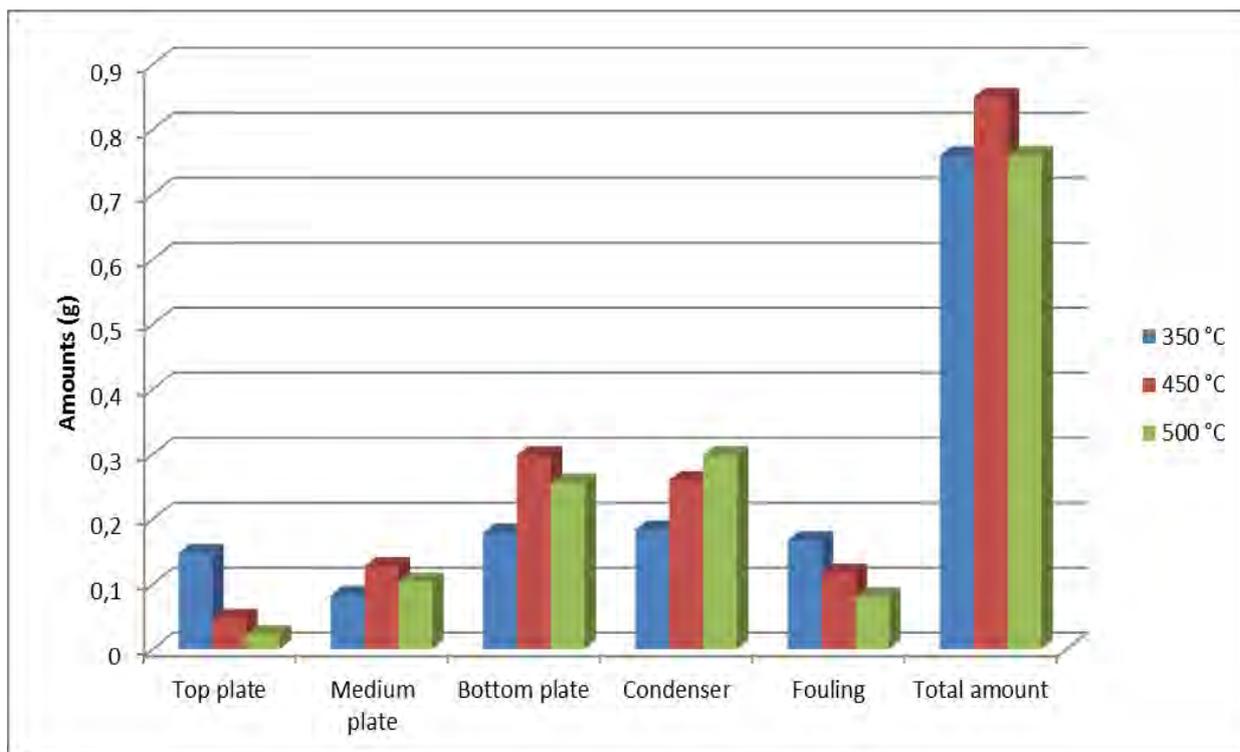


Figura 5.17 Effetto della variazione della temperatura associata a TR3 sulla produzione e distribuzione degli oli

Questo è facilmente spiegabile con il fatto che le temperature raggiunte a valle del crogiolo sono nettamente più elevate, ossia 445°C impostando la temperatura di TR3 a 500°C contro i 405°C raggiunti impostandola a 450°C, e quindi favoriscono fenomeni di cracking secondario. Di conseguenza, si può affermare con ragionevole certezza che il 10% che separa la quantità di oli prodotta mantenendo TR3 a 450°C e a 500°C consiste nello sporramento, il che insieme alla maggiore produzione di oli nel condensatore (che come vedremo nel Capitolo 6 sono la frazione utile) depone a favore del processo con TR3 pari a 500°C.

Questo si nota maggiormente osservando nel dettaglio il grafico in Figura 5.18, che riporta l'andamento di resa e conversione con la temperatura. Queste risultano tra loro totalmente slegate: si nota infatti che la conversione è pressochè totale, mentre la resa totale in oli manifesta un massimo a 450°C, per poi scendere nuovamente all'aumentare della temperatura. Tuttavia, come già detto, a differenza della situazione riscontrata mantenendo la

temperatura associata al regolatore TR3 a 350°C, portandola a 500°C si ha un decremento del 10% della resa complessiva in oli, corrispondente però a un aumento della produzione di oli al condensatore e a una diminuzione dello sporcamento alle pareti e sui cilindri. Ancora una volta la figura 5.18 conferma che il primo stadio (il convertitore) opera fino a completamento. Gli stadi successivi viceversa ripartono in modo diverso le frazioni a seconda del profilo di temperatura imposto.

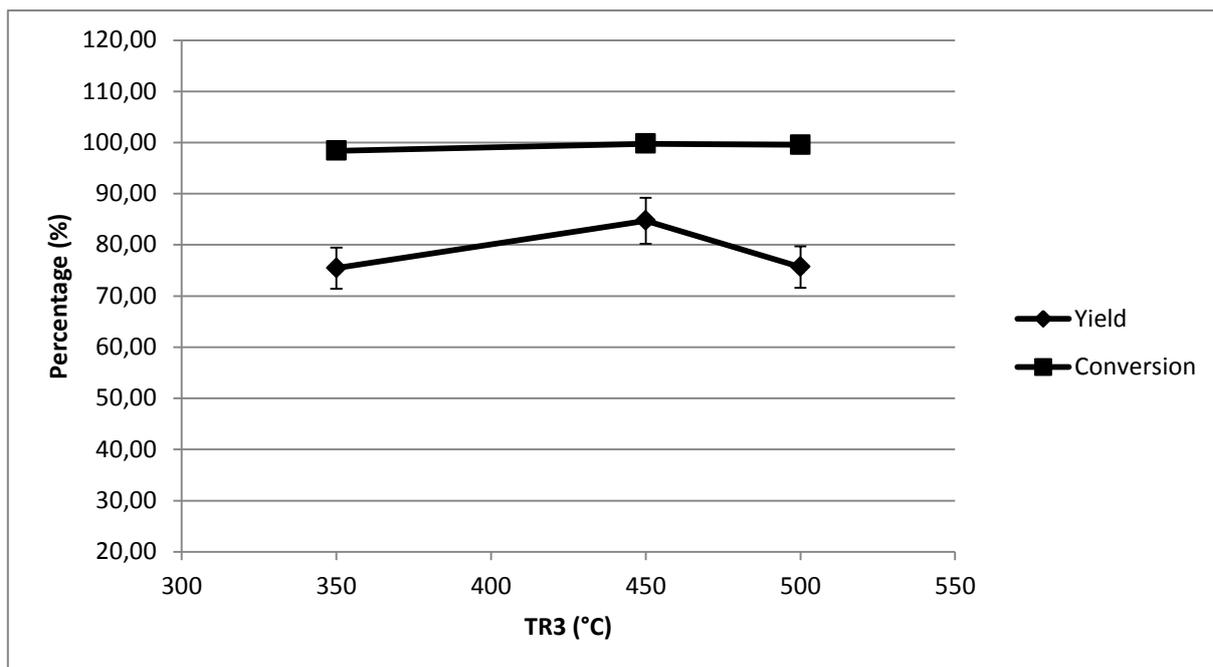


Figura 5.18 Effetto della variazione della temperatura associata a TR3 su resa e conversione

Sembrerebbe quindi esistere un valore ottimo della temperatura a valle del crogiolo (405°C) in grado di massimizzare la resa globale in oli; un aumento ulteriore della temperatura (445°C reali) porta a una diminuzione della produzione complessiva a fronte però di una diminuzione dello sporcamento alle pareti e di un aumento della produzione di oli al condensatore (leggeri).

5.4.3 Effetto della temperatura associata al regolatore TR4

E' stata in seguito variata la temperatura fissata come set point del regolatore TR4, controllante le fasce riscaldanti poste in corrispondenza della parte terminale del riempimento, sopra al primo piatto di condensazione. Gli altri parametri (portata di carrier, rampa termica

impostata al regolatore TR1, temperatura associata a TR3) sono stati mantenuti costanti. Questa indagine è schematizzata in figura 5.19.

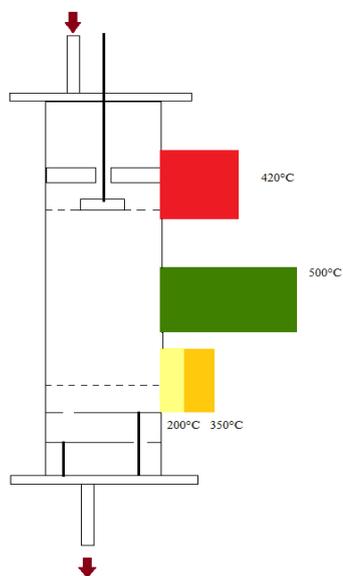


Figura 5.19 Politiche termiche con variazione della temperatura associata a TR4

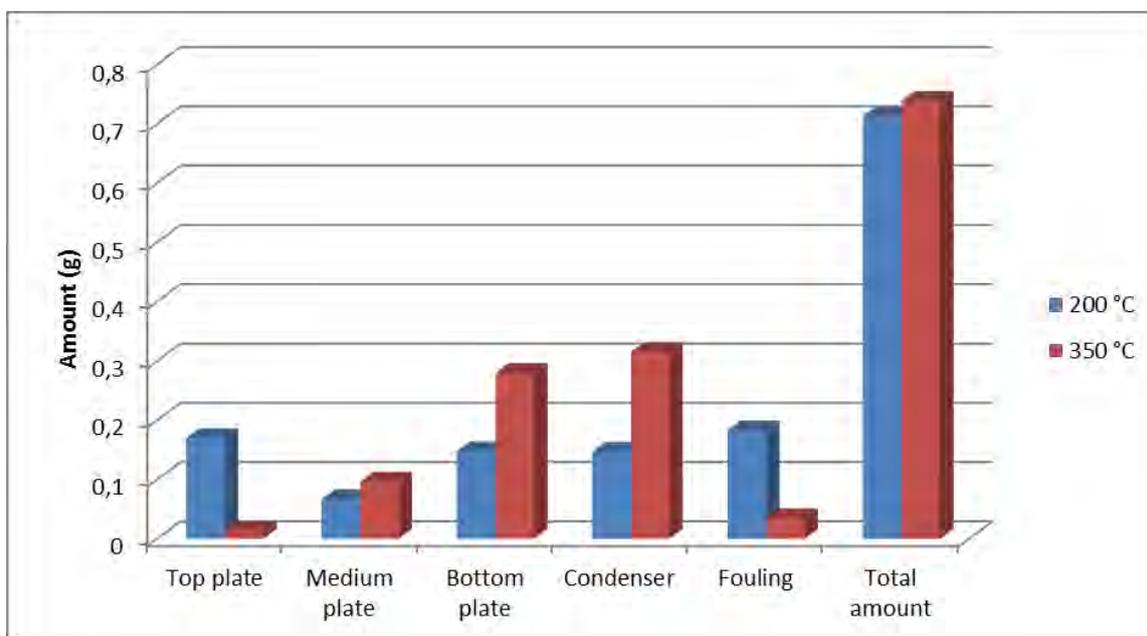


Figura 5.20 Effetto della variazione della temperatura associata a TR4 sulla produzione e distribuzione degli oli

Osservando la Figura 5.20 si nota che la variazione della temperatura finale nominale da 200°C a 350°C condiziona enormemente la produzione di oli sul piatto singolo ma non la

produzione complessiva, che varia quasi impercettibilmente. Questo è spiegabile con il fatto che a livello del riempimento, ponendo una termocoppia di lettura 2 cm sotto il campione, la temperatura monitorata è circa di 444-450°C in entrambi i casi; il fatto che le fasce riscaldanti controllate da TR4 siano poste in vicinanza dei piatti tende a mantenere questa zona maggiormente calda (la temperatura del piatto superiore aumenta da 197 a 320°C) e aumentando la temperatura gli oli prodotti tendono a spostarsi verso il basso, con incrementi visibili della quantità prodotta nel condensatore, sul fondo (170°C) e sul piatto medio (220°C). Si può quindi asserire che, mentre la temperatura associata al regolatore TR3 ha effetti tangibili sulla resa in oli e in misura minore sulla distribuzione degli stessi, in quanto incide sulla storia termica dei prodotti della decomposizione in prossimità del crogiolo, la temperatura associata a TR4 influisce prettamente sulla ripartizione degli oli prodotti nei vari piatti, condizionando le temperature raggiunte da questi ultimi.

Questo risultato è molto importante ai fini dell'obiettivo finale della tesi, in quanto dimostra che è possibile controllare la produzione di oli con la sola temperatura aumentandola in modo significativo, nonché agire selettivamente spingendo verso la produzione di una certa frazione. Aumentando le temperature di esercizio oltre i 400°C a livello della parte alta del riempimento, quindi a valle del crogiolo, la resa in oli aumenta fino a un massimo per poi ridiscendere a causa delle temperature troppo elevate raggiunte (444°C), le quali portano a ulteriori fenomeni termolitici. La distribuzione sui piatti segue la produzione globale di oli, con modesta influenza all'aumentare della temperatura associata a TR3. Un incremento della temperatura associata a TR4, invece, non influisce sulla resa globale ma solo sulla distribuzione degli oli, in quanto le fasce riscaldanti controllate da tale regolatore si trovano appena sopra il sistema di condensazione frazionata. Da ciò si evince che la manipolabilità della resa è maggiore agendo sulla temperatura immediatamente a valle del crogiolo, e creando quindi una sezione a temperature maggiori di 400°C in grado di forzare il profilo termico verticale seguito dai prodotti della decomposizione del polipropilene.

5.4.4 Effetto dell'heating rate su resa e conversione

E' stato nuovamente studiato in maniera più completa l'effetto della velocità di riscaldamento a cui è sottoposto il campione. Con il precedente impianto sperimentale si era stabilito che l'heating rate, diversamente da quanto detto in letteratura, non ha effetti tangibili sulla resa e la conversione bensì solamente sull'inizio della volatilizzazione del campione, che tende a iniziare anche prima dei 350°C (dato fornito dal Polymer Handbook) se il riscaldamento avviene lentamente (2-3°C/min); questo perché la trasmissione del calore avviene in modo

omogeneo e si creano minori gradienti di temperatura tra il centro della massa e le pareti. Una rampa di riscaldamento più aggressiva (dai 10°C/min in su), invece, genera disuniformità all'interno del campione e quindi l'inizio della decomposizione appare iniziare a temperature più elevate (come visto analizzando i gas in uscita con il FID), nonostante la temperatura corrispondente venga raggiunta prima in termini temporale. Ciò significa che la temperatura monitorata non è quella reale e viene ulteriormente messa in luce la difficoltà tangibile nel determinare le dinamiche fisiche con cui il campione decompone.

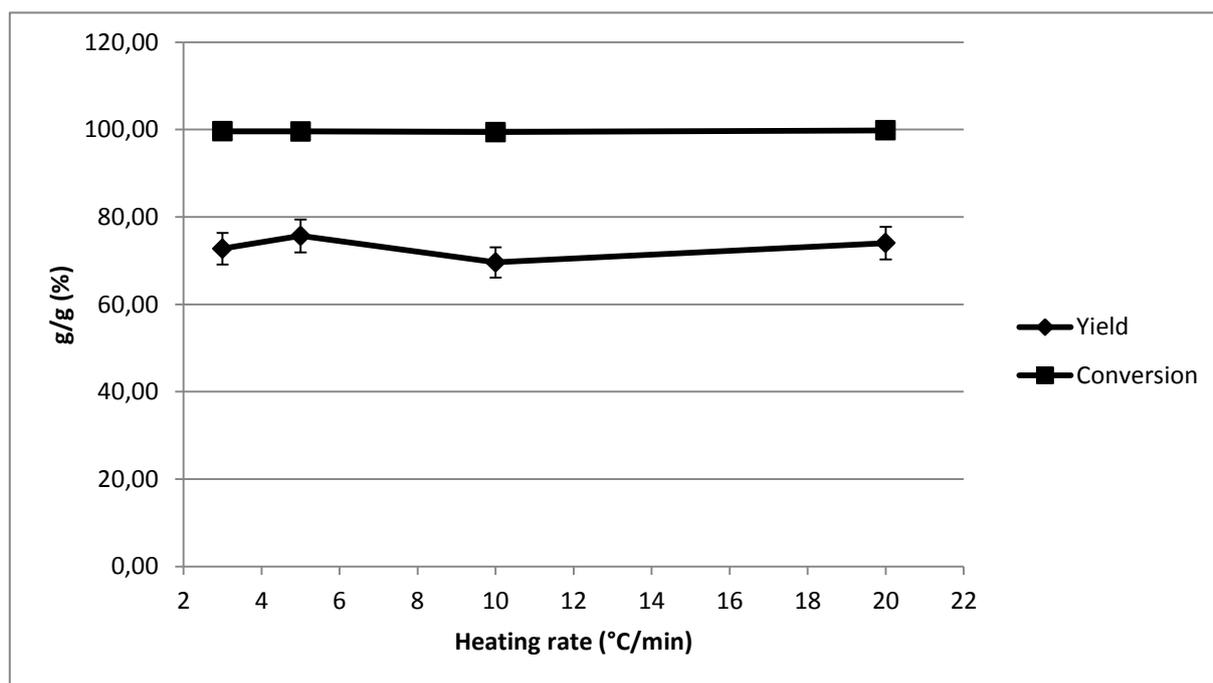


Figura 5.21 Effetto dell'heating rate su resa e conversione

Nel grafico precedente (Figura 5.21) viene illustrato l'andamento di resa in oli e conversione per vari test effettuati a diversi heating rate (3,5,10,20 °C/min), mantenendo gli altri parametri costanti. I test sono stati condotti mantenendo costanti le temperature impostate come set point ai regolatori TR3 e TR4 (rispettivamente a 500°C e 350°C), l'heating rate (5°C/min), i tempi finali e intermedi di permanenza in isoterma (60 minuti a 180°C, 90 minuti alla temperatura finale), la portata di carrier (50 mL/min) e la temperatura della spirale avvolta intorno al tubo di uscita (250°C).

I risultati confermano quanto già detto in precedenza, ossia che resa e conversione sono indipendenti dalla velocità di riscaldamento adottata. In particolare la dipendenza della conversione dai parametri caratterizzanti il processo di pirolisi appare come circoscritta alle temperature finali di isoterma e all'efficacia del riscaldamento, come vedremo nel paragrafo

successivo. In questo frangente è interessante vedere come la resa in oli non vari sensibilmente nonostante il valore della velocità di riscaldamento venga aumentato di quasi sette volte. Le rampe di riscaldamento che superano i $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ vengono idealmente associate al cracking più che alla pirolisi, in quanto elevati *heating rate* sembrerebbero privilegiare una resa in prodotti gassosi piuttosto che in oli. Ciò è vero per bassi tempi di residenza, in quanto la reazione di cracking induce la rottura omolitica e un transito rapido dei prodotti gassosi in una sezione sufficientemente calda da inibire la formazione di condensate non crea le condizioni per ulteriori reazioni secondarie selettive verso la produzione di oli. I bassi tempi di residenza sono realizzabili impiegando un reattore di ridotte dimensioni longitudinali oppure insufflando elevate portate di carrier. Va insomma rimarcato che la velocità di riscaldamento del solido e il tempo di permanenza dei prodotti in zone calde sono due aspetti correlati, ma è soprattutto il secondo aspetto che determina quantità e tipo di prodotti ottenuti. Nel caso in questione il reattore si sviluppa prettamente in lunghezza (44 cm) e ciò aumenta drasticamente i tempi di permanenza, quindi i volatili prodotti nella sezione di conversione vengono manipolati nella seconda parte di cracking, dove è possibile attraverso il disaccoppiamento del controllo di temperatura agire selettivamente su resa e distribuzione degli oli di pirolisi.

5.4.5 Effetto della temperatura di isoterma finale associata a TR1 sul rapporto resa/conversione

Come ultimo passo è stata studiata la variazione di resa e conversione con la temperatura finale di isoterma impostata al regolatore TR1, controllante la parte del reattore nota come devolatizzatore. La temperatura finale di isoterma era stata fissata a 420°C , in quanto da alcuni test effettuati con l'apparato sperimentale precedente si era evinto che nel range di temperatura compreso tra 405 e 450°C non vi erano cambiamenti significativi nella resa e nella conversione al variare di questa, anche se i valori più elevati in termini di produzione di oli erano stati registrati a temperature prossime a 420 - 430°C . Assumendo comunque che il campione si trovi a temperature inferiori a quella impostata al set point di TR1 (stimati 40°C al di sotto a stazionario), è stata variata la temperatura finale di isoterma da 380°C a 420°C mantenendo costanti gli altri parametri al fine di stabilire se sia possibile diminuire la stessa senza effetti negativi sulla conversione. È stato deciso di non scendere eccessivamente con la temperatura, sapendo che l'intervallo di inizio della volatilizzazione del polipropilene si colloca tra i 300 e i 350°C .

I test sono stati condotti mantenendo costanti le temperature impostate come set point ai regolatori TR3 e TR4 (rispettivamente a 450°C e 350°C), l'*heating rate* ($5^{\circ}\text{C}/\text{min}$), i tempi

finali e intermedi di permanenza in isoterma (60 minuti a 180°C, 90 minuti alla temperatura finale), la portata di carrier (50 mL/min) e la temperatura della spirale avvolta intorno al tubo di uscita (250°C).

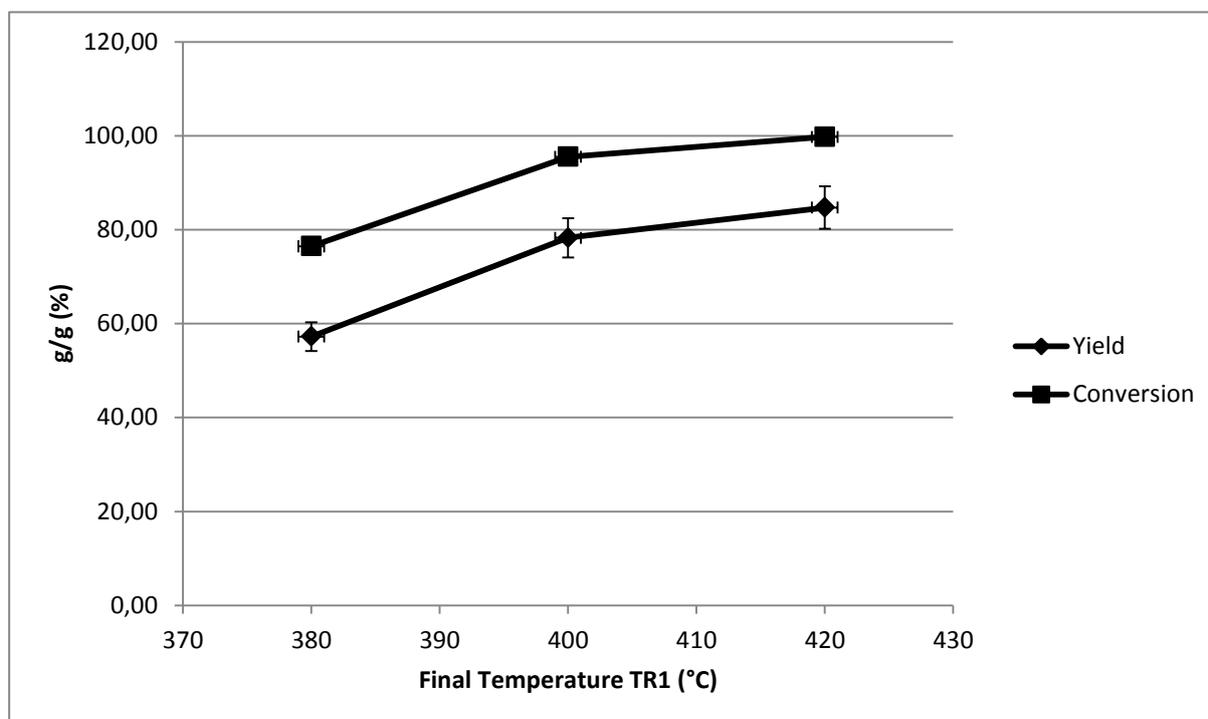


Figura 5.22 Effetto della temperatura finale di isoterma associata a TR1 su resa e conversione

Dal grafico rappresentato in Figura 5.22 emerge il fatto che diminuendo la temperatura finale di isoterma la conversione subisce un calo; pirolizzando a 380°C nominali la conversione ottenuta si attesta al 78%, mentre a 400°C si arriva al 95%. Avendo ottenuto conversioni totali già a partire da temperature finali pari a 405°C nominali nel vecchio apparato sperimentale, che presenta la medesima geometria, si può dedurre che la conversione totale è ottenibile operando a temperature maggiori di 400°C. Un'altra condizione per avere la conversione al 100% del campione è, come già visto, la posizione reciproca del crogiolo e delle fasce riscaldanti. Il crogiolo deve trovarsi necessariamente in area riscaldata, perché spostando il crogiolo 1 cm più in basso rispetto al limite inferiore della stessa la conversione crollava al 68%. Ciò pone essenzialmente due condizioni per avere conversione totale: operare al di sopra dei 400°C nominali, in modo che il campione raggiunga temperature reali superiori ai 360°C, e porre il crogiolo in corrispondenza della sezione riscaldata. Quest'ultima questione porta a dedurre che il trasporto di calore necessario alla degradazione sia regolato prettamente da fenomeni conduttivi (attraverso i componenti metallici) e convettivi radiali, in quanto a parità di temperatura raggiunta internamente l'altezza del crogiolo rispetto alle fasce riscaldanti determina in misura non trascurabile la volatilizzazione. Di un preriscaldamento

controllato del gas (attraverso l'apposizione di un ulteriore spirale riscaldante sul tubo di adduzione) non sarebbe particolarmente utile, in quanto il carrier gas ha mera funzione di trasporto e di omogeneizzazione dei gradienti interni (in particolare l'elio, dotato di elevata conducibilità termica).

Un altro aspetto interessante è il lieve incremento del rapporto resa/conversione ad ogni temperatura esaminata, ovvero all'aumentare della conversione con la temperatura aumenta anche la frazione del campione caricata che viene trasformata selettivamente in oli. Ciò significa che con la temperatura di isoterma finale fino a 420°C aumenta anche la selettività in prodotti liquidi-

5.5 Analisi dei gas con FID e TCD

E' stata infine effettuata un'analisi sui gas emessi, che comprendono una vasta gamma di specie volatili incondensabili a 15°C, inviando i gas al GC 6890 con la stessa linea usata per il reattore precedente. In queste prove rispetto alle precedenti con il solo FID, c'è passaggio attraverso la colonna Porapak Q che si parlerà la miscela prima di arrivare al FID. Bypassando la colonna si riuscivano a dedurre temperatura e tempo di inizio della decomposizione, ma non si riuscivano a distinguere i gas. Facendo transitare la miscela di gas attraverso la colonna, invece, questi ultimi fanno registrare un segnale nel cromatogramma corrispondente al tempo caratteristico di eluizione attraverso la colonia separazione. E' valida la regola di Kovatz che prevede l'uscita sequenziale delle specie in ordine crescente del numero di atomi di carbonio, all'interno di famiglie omogenee (alcani, alcheni, etc). Per identificare le specie sono state effettuate delle calibrazioni usando dei gas noti che si pensava potessero trovarsi nella miscela gassosa; nella fattispecie sono stati iniettati idrogeno, metano, propano, propilene all'1,5% in un flusso di elio pari a quello iniettato in ogni test (25 mL/min); è stato così possibile identificare i picchi e attribuirli a ciascun gas. Come carrier del GC è stato usato argon.

Il metodo impostato al GC 6890 prevedeva una rampa di $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ da 80 a 180°C con tempo di isoterma finale di 8 minuti. Inizialmente il tempo di isoterma era stato impostato a 2 minuti, ma questo non era sufficiente per eluire i componenti più pesanti. La valvola di campionamento rimaneva aperta per 5 secondi per ogni ciclo. In Figura 5.23 viene mostrato un cromatogramma tipo, registrato nel corso di una prova, in un momento di particolare attività del reattore di pirolisi. Vengono mostrati i segnali dei due detector (FID e TCD) e gli andamenti della programmata termica impostata al forno del GC e alla valvola di campionamento

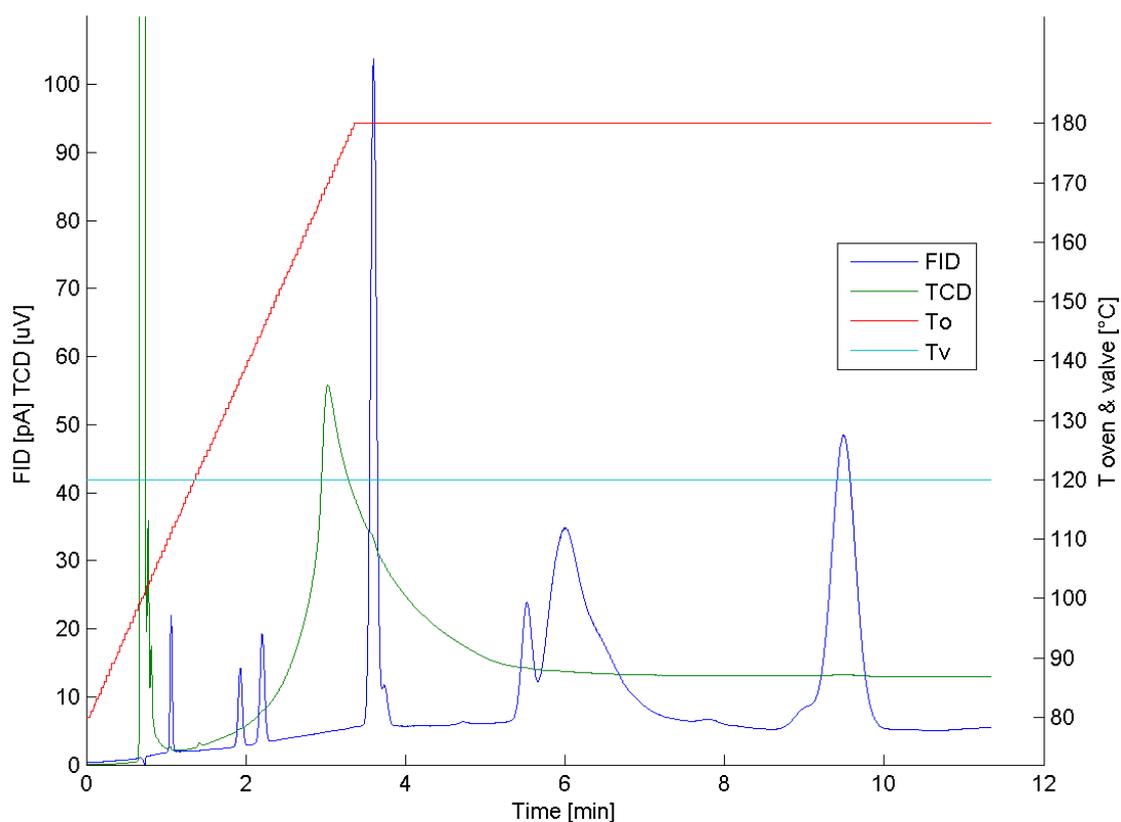


Figura 5.23 Cromatogramma tipo della miscela gassosa in un momento di particolare produzione.
Le temperature indicate sono dello strumento, non dell'impianto di pirolisi

In Tabella 5.3 vengono identificati i vari gas attraverso il FID, che riconosce gli idrocarburi in quanto infiammabili. Come si nota essi vengono eluiti in triplette alchene-alcane-diene, parimenti a quanto accadeva per gli oli. In Tabella 5.4 viene invece fornita un'identificazione dei gas riconosciuti dalla TCD (che non vede gli idrocarburi).

Tabella 5.3 Identificazione degli idrocarburi riconosciuti dal FID in base al tempo di eluizione

Tempo di ritenzione (min)	Specie
1,1	Metano
1,9	Etilene
2,1	Etano
3,8	Propilene
3,9	Propano
5,8	Butene
6	Butano
9,2	Pentene
9,8	Pentano

Tabella 5.4 Identificazione degli idrocarburi rivelati dalla TCD in base al tempo di eluizione

Tempo di ritenzione (min)	Nome
0,8	Idrogeno
0,9	Elio
1	Aria

Il picco dell'elio è visibile in quanto il carrier usato nel reattore è diverso da quello usato per lo strumento (argon); l'altro picco visibile è quello dell'aria, frutto di infiltrazioni varie e del richiamo dovuto allo *switch* della valvola di campionamento. Altri picchi sono persistenti anche in analisi fatte in bianco (ovvero flussando elio puro) e sono dovuti a impurezze presenti nella bombola e lungo le linee, pertanto sono stati classificati come rumore di fondo. In sostanza il picco dell'elio è predominante ed è affiancato da due segnali impercettibili relativi ad aria e idrogeno.

In seguito all'identificazione dei vari componenti dei prodotti gassosi nei cromatogrammi singoli, si è cercato di ottenere l'andamento dei singoli gas in funzione del tempo e del profilo di temperatura del campione; questo era già stato fatto con il bypass al FID per ottenere delle curve indicative della degradazione del polimero. In questo caso l'obiettivo è comprendere le dinamiche con cui i componenti gassosi singoli vengono emessi dal polipropilene. Per fare ciò i dati ottenuti dal campionamento, sia per FID che per TCD, sono stati incrociati con i profili di temperatura del campione attraverso un programma Matlab riportato in Appendice. I grafici ottenuti mostrano l'andamento delle aree sottese ai picchi nel tempo; va tuttavia rimarcato che se il segnale raccolto accedendo direttamente al FID (senza colonna di

separazione) era praticamente istantaneo e continuo, la relativamente lunga durata dell'analisi (circa 13 min) fornisce informazioni sulla composizione dei gas piuttosto rade nel tempo.

Sono stati analizzati i grafici ottenuti in prove con la seguente politica termica:

- TR1: 10-20°C/min fino a 180°C, 60 minuti di isoterma intermedia, 5°C/min fino a 420°C, 90 minuti di isoterma finale;
- TR3: spento fino all'inizio dell'isoterma intermedia a 180°C, 180°C per 60 minuti, 500°C per 138 minuti;
- TR4: spento fino all'inizio dell'isoterma intermedia a 180°C, 180°C per 60 minuti, 350°C per 138 minuti.

La portata di elio flussata attraverso il reattore è stata mantenuta costante a 50 mL/min con rapporto di split 1:2 (al GC vengono inviati 25 mL/min e il resto viene sfiato in cappa di aspirazione). Ciò che è stato variato è la velocità di riscaldamento del polimero, nel range 10-20°C/min. Di seguito vengono riportati i grafici ottenuti al FID nella prova a 10°C/min (Figura 5.24).

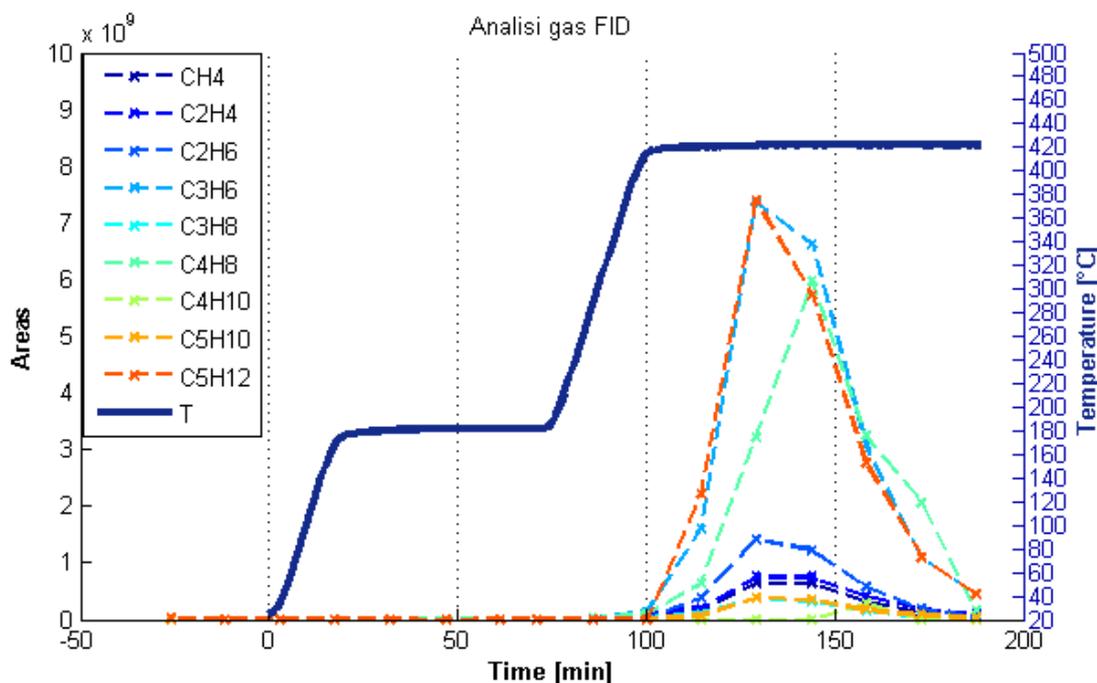


Figura 5.24 Analisi dei gas via GC: andamento delle aree in funzione del tempo per un test condotto a 10°C/min

Il grafico in Figura 5.24 illustra che l'emissione inizia press'a poco quando la temperatura apparente raggiunta dal campione è di 420°C; considerando che la rampa di riscaldamento è di circa 10°C/min, questo fatto è un'ulteriore riprova che un aumento dell'heating rate porta a

falsare i profili termici, con conseguente ritardo a livello della temperatura nell'inizio della degradazione del campione rispetto a una prova con politica di riscaldamento blanda (come si era visto con le analisi fatte con il bypass). Riscaldando più velocemente la decomposizione ha inizio più tardivamente; questo si osserva ancora di più nel grafico successivo (Figura 5.26) che illustra l'andamento delle aree nel tempo per una prova effettuata a 20°C/min e con la medesima politica termica del test precedente.

Analizzando le varie curve si nota che le aree maggiori corrispondono a pentano e propilene, seguiti da butene e butano; una produzione netta di propilene indica il recupero del monomero iniziale. Generalmente la resa media in termini ponderali di propilene per un processo di decomposizione puramente termico è dello 0,17%(fonte: *Beyler & Hirschler, SPFE Handbook*), di conseguenza la pirolisi di polipropilene è poco adatta al recupero del monomero di partenza. Metano, propano ed etilene vengono prodotti in misura minore. Non va dimenticato però che la relazione fra area e quantità può essere significativamente diversa per specie diverse.

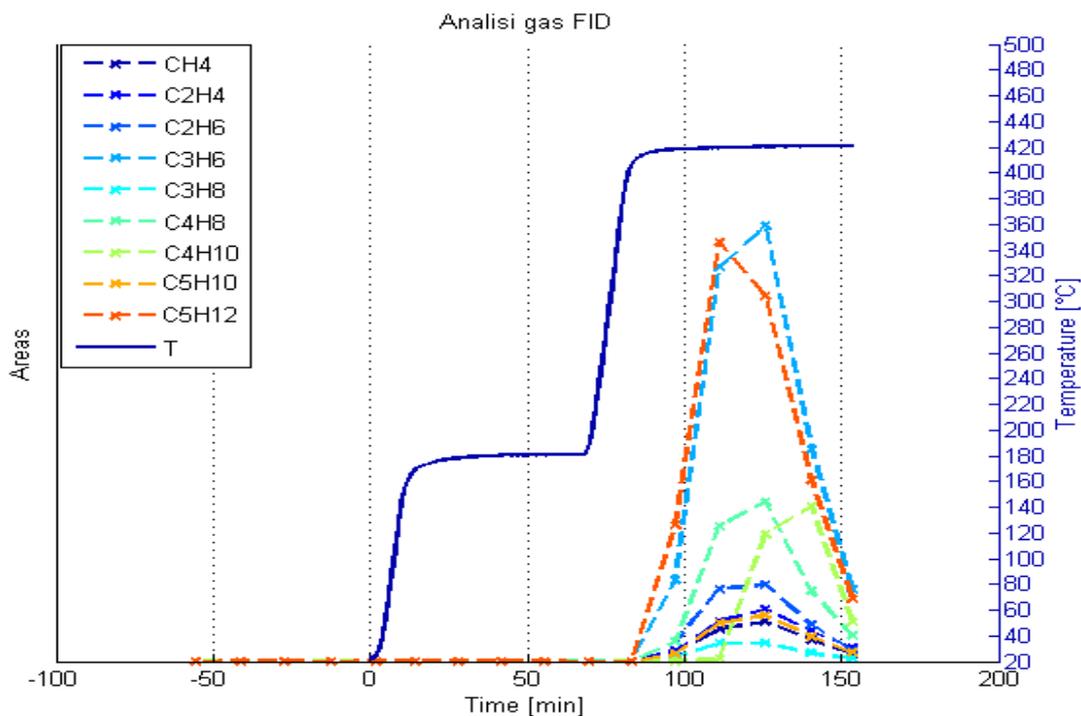


Figura 5.26 Analisi dei gas via GC: andamento delle aree in funzione del tempo per un test condotto a 20°C/min

Nella Figura seguente (5.27) è illustrato invece il segnale della TCD corrispondente alla prova illustrata in Figura 5.25 (10°C/min).

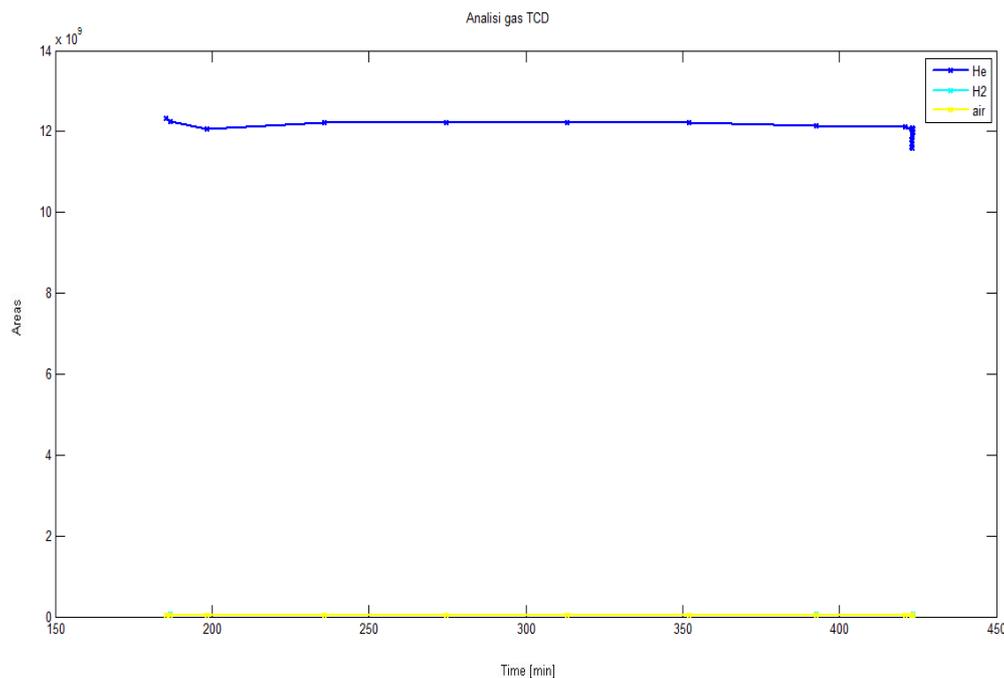


Figura 5.25 Analisi dei gas con TCD: andamento delle aree in funzione del tempo

Si osserva che la quantità di elio campionata dalla TCD (ovvero l'area sottesa al picco relativo) rimane costante, e sapendo che la portata dello stesso è 25 mL/min, si deduce che l'aria e l'idrogeno costituiscano una frazione minima dei gas in uscita dal reattore. L'aria rilevata deve essere in percentuale minima ed è dovuta, come già detto, a possibili infiltrazioni lungo la linea e allo *switch* della valvola di campionamento. Per quanto riguarda l'idrogeno, è sensato che ve ne sia in piccole percentuali perché la sua produzione è favorita a temperature maggiori di 500°C (Cozzani *et. al*, 1998).

5.6 Conclusioni

La messa a punto di un reattore maggiormente strutturato, basata sull'esperienza acquisita con l'apparato precedente, ha portato a uno stretto controllo dei parametri operativi. Si è giunti pertanto a importanti conclusioni:

- Maggiori dimensioni longitudinali del reattore, oltre ad aumentare la resa in oli, consentono un'elevata manipolabilità del profilo termico, poiché viene ridotta l'influenza reciproca tra gli elementi riscaldanti
- La conversione avviene pertanto in maniera autonoma nella parte superiore del reattore e la parte inferiore con il doppio controllo termico affina la resa in oli e la raccolta delle frazioni condensate

- Un aumento della temperatura al di sopra dei 400°C nella zona a valle del crogiolo porta a massimizzare le rese in oli (superiori all'80% in peso)
- Incrementi ulteriori della temperatura a valle del crogiolo diminuiscono la resa in oli globale ma anche lo sporcamento nella zona terminale del reattore, il quale diventa inferiore al 10%
- Agendo sulla temperatura immediatamente a valle del crogiolo si influisce solo moderatamente sulla distribuzione degli oli sui piatti e nel condensatore, mentre quest'ultima viene controllata dal controllo termico posto in prossimità del sistema di condensazione frazionata, il quale a sua volta non ha alcun effetto sulla resa in oli globale ma solo sulla distribuzione frazionata di questi ultimi

Si può quindi dedurre che il disaccoppiamento del controllo termico ha ridotto notevolmente le aree di influenza dei regolatori, dividendo il reattore in due zone indipendenti che lavorano autonomamente. Questo è confermato dal fatto che il rapporto resa/conversione si mantiene costante ad ogni temperatura finale del campione indagata, ovvero quanto viene convertito produce selettivamente oli nelle medesime proporzioni; il riscaldamento controllato da TR3 (interessante la zona a valle del crogiolo) influisce fortemente sulla resa globale in oli e solo debolmente sulla distribuzione frazionata degli stessi, mentre quello controllato da TR4 (interessante la parte terminale del riempimento superiore al sistema di condensazione a piatti) governa la distribuzione finale degli oli ma non la resa globale di questi. Si può quindi spingere selettivamente verso la produzione di leggeri o pesanti soltanto manipolando la temperatura nella zona immediatamente superiore al sistema di raccolta.

Oltre a ciò, sono state ottenute ulteriori conferme a risultati ottenuti con il precedente impianto sperimentale; una di queste è che l'heating rate non ha alcun effetto sulla resa in oli e sulla conversione del polimero anche nel caso di politiche termiche aggressive (20°C/min), bensì influisce solo sulla temperatura di inizio della decomposizione del polimero. A velocità di riscaldamento elevate corrisponde un ritardo nell'inizio delle emissioni gassose, fattore evidenziato anche dalle analisi dei gas effettuate al GC 6890.

Vi sono stati inoltre miglioramenti sensibili rispetto all'impianto precedente la resa in oli è aumentata del 10-20% e la produzione di residuo solido ceroso si è azzerata; anche la composizione degli oli di pirolisi ha subito un miglioramento rispetto all'impianto precedente, come vedremo nel Capitolo successivo.

Capitolo 6

Analisi dei prodotti con GC/MS

Questo capitolo verte sull'analisi degli oli e delle cere prodotti e raccolti nel corso delle varie prove sperimentali, con riferimento a entrambi i reattori impiegati.

Gli oli e le cere raccolti sono stati diluiti in diclorometano e iniettati nel GC/MS; le diluizioni sono state fatte in rapporto 1:5 per quanto riguarda gli oli e 1:10 per quanto concerne invece il residuo solido. Questa differenza nel rapporto di diluizione è dovuta al fatto che le cere sono molto meno solubili degli oli liquidi e quindi è necessaria una maggior quantità di solvente a parità di quantità di analita. La quantità di solvente non deve però essere eccessiva, poiché altrimenti non si riesce ad avere distinzione tra i picchi e il rapporto segnale-rumore diventa eccessivamente basso. Per avere una buona risoluzione il TIC (Total Ion Current) associato alla linea del segnale deve essere dell'ordine del 10^6 - 10^7 , mentre quello associato alla linea del rumore dev'essere dell'ordine di circa 10^4 , con un rapporto segnale-rumore pari a 10^2 . Come già detto in precedenza, l'altezza dei picchi è indice dell'abbondanza relativa della specie, e ogni singola specie è caratterizzata da un proprio tempo di eluizione che consente un'identificazione abbastanza certa, previa calibrazione dello strumento con standard di riferimento.

La colonna impiegata è di tipo capillare, Rxi[®]-5Sil MS (*fused silica*), a base di 1,4-bis-dimetilsilossifenilene dimetil polisilossano, di lunghezza 30 metri, diametro interno di 0,25 mm e spessore del riempimento pari a 0,25 μm , ideale per l'analisi di VOCs, SVOCs, PAH, ftalati, fenoli, ammine, pesticidi e idrocarburi.

La programmata di temperatura usata al GC consiste in un riscaldamento da 80 a 280°C a 5°C/min con isoterma finale di 40 minuti; la temperatura di inizio è abbastanza elevata al fine di avere una rottura più efficace dei frammenti. La zona dell'iniettore è mantenuta alla temperatura di 250°C.

Per quanto riguarda lo spettrometro di massa, le calibrazioni vengono fatte attraverso l'interfaccia Mass Lab. Una volta scelte le masse di riferimento (69, 131, 264, 502) lo strumento viene sintonizzato attraverso un riferimento interno (un'ammina) agendo su vari parametri, quali l'orientazione delle lenti, l'energia di ionizzazione, ecc; modificando tali

indici si va a cambiare l'altezza dei picchi relativi alle masse di riferimento. Il detector viene fissato a 480; ciò consente di avere una buona risoluzione dei picchi e un TIC elevato a livello degli stessi e sufficientemente basso sulla *baseline*. Vengono iniettati 0,4 microlitri di campione ad ogni iniezione e il metodo usato è "oli_piro", che considera le masse da 20 a 500 uma.

6.1 Analisi degli oli e delle cere prodotti con il primo impianto sperimentale

I vari oli e cere, raccolti rispettivamente nel condensatore e sul fondo del reattore, sono stati analizzati previa diluizione con diclorometano.

6.1.1 Risultati della prima campagna sperimentale

Con riferimento alle analisi degli oli effettuate nel corso della prima e della seconda campagna sperimentale, complessivamente la forma dei cromatogrammi ottenuti è in linea con quanto osservato in letteratura, e si nota che a diverse politiche termiche non corrispondono variazioni nella composizione degli oli ottenuti.

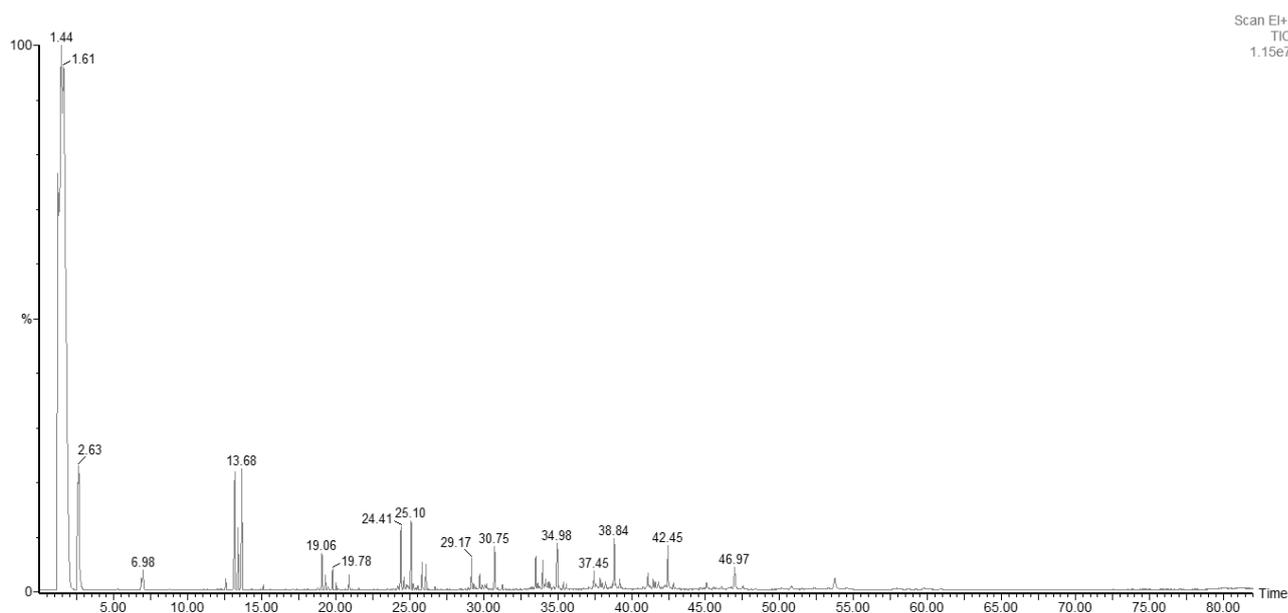


Figura 6.1 Analisi degli oli raccolti nel condensatore a 2°C (prova: 5°C/min fino a 410°C, 150 minuti di isoterma, 50 mL/min di elio)

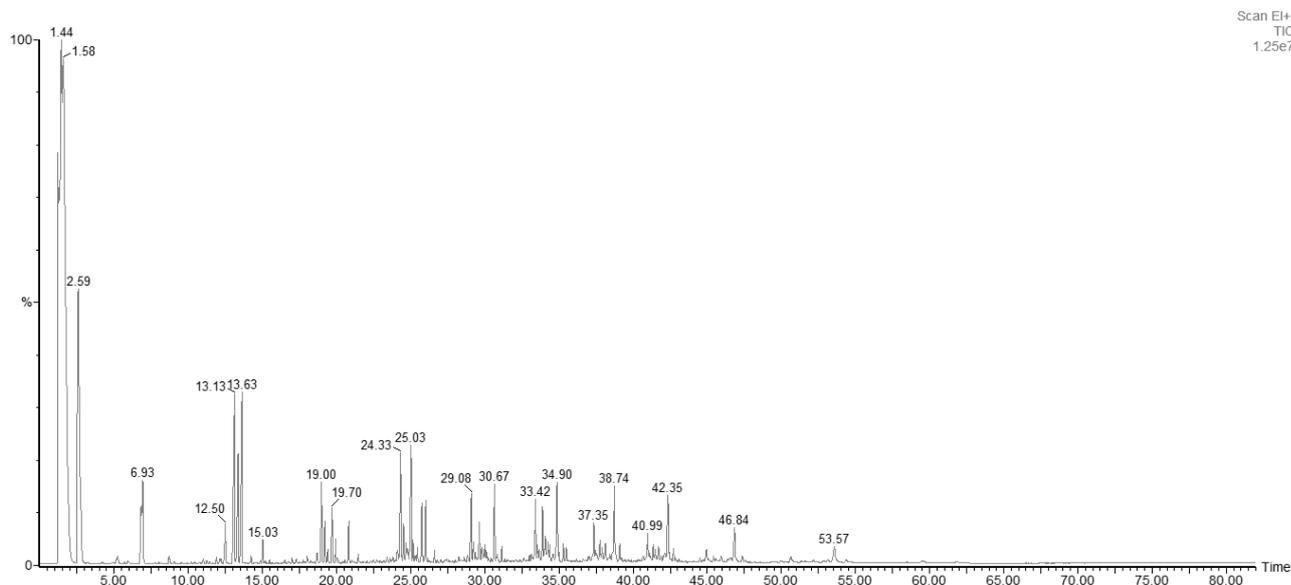


Figura 6.2 Analisi degli oli raccolti nel condensatore a 2°C (prova: 3°C/min fino a 410°C, 150 minuti di isoterma, 50 mL/min di elio)

Come si può osservare confrontando le due analisi in Figura 6.1 e 6.2, una variazione dell'heating rate da 3 a 5°C/min non ha effetti sulla composizione degli oli di pirolisi. Allo stesso tempo, una variazione della temperatura finale di isoterma da 410°C a 430°C non provoca alcuna alterazione sulla stessa; questo è ben visibile osservando le Figure 6.1 e 6.3, che riportano i cromatogrammi risultanti dall'analisi degli oli ottenuti mantenendo l'heating rate costante (5°C/min) e con variazione della temperatura finale di isoterma da 410 a 430°C.

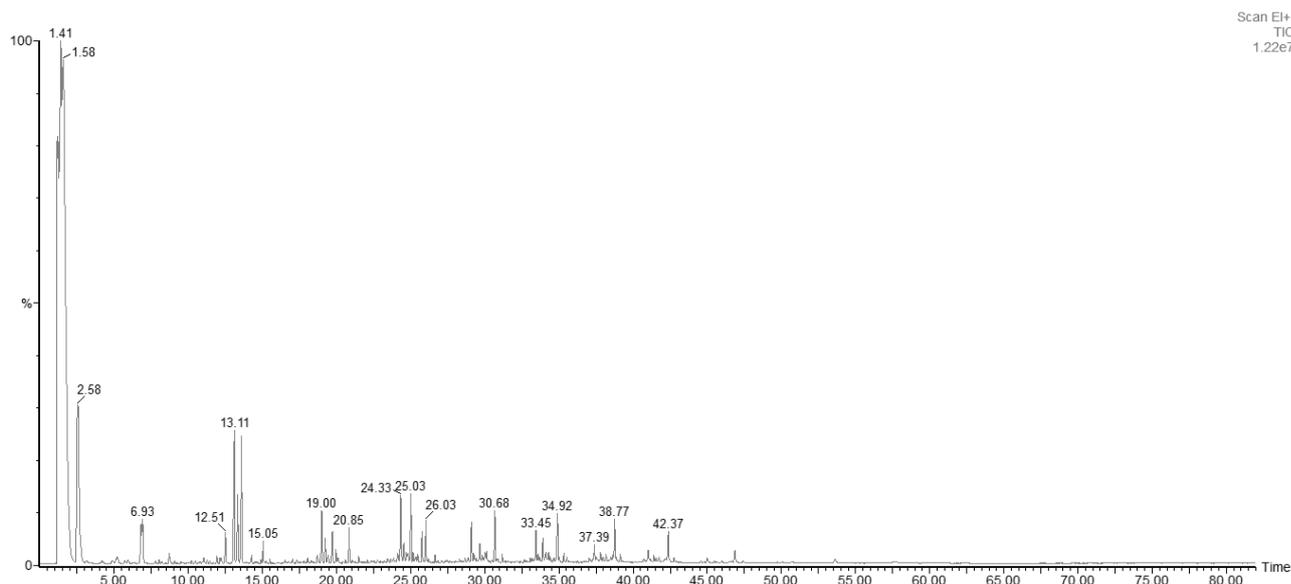


Figura 6.3 Analisi degli oli raccolti nel condensatore a 2°C (prova: 5°C/min fino a 430°C, 150 minuti di isoterma, 50 mL/min di elio)

Aumentando ulteriormente la temperatura finale di isoterma (fino a 445°C) non si nota alcuna differenza nel cromatogramma rispetto a quelli precedenti (Figura 6.4).

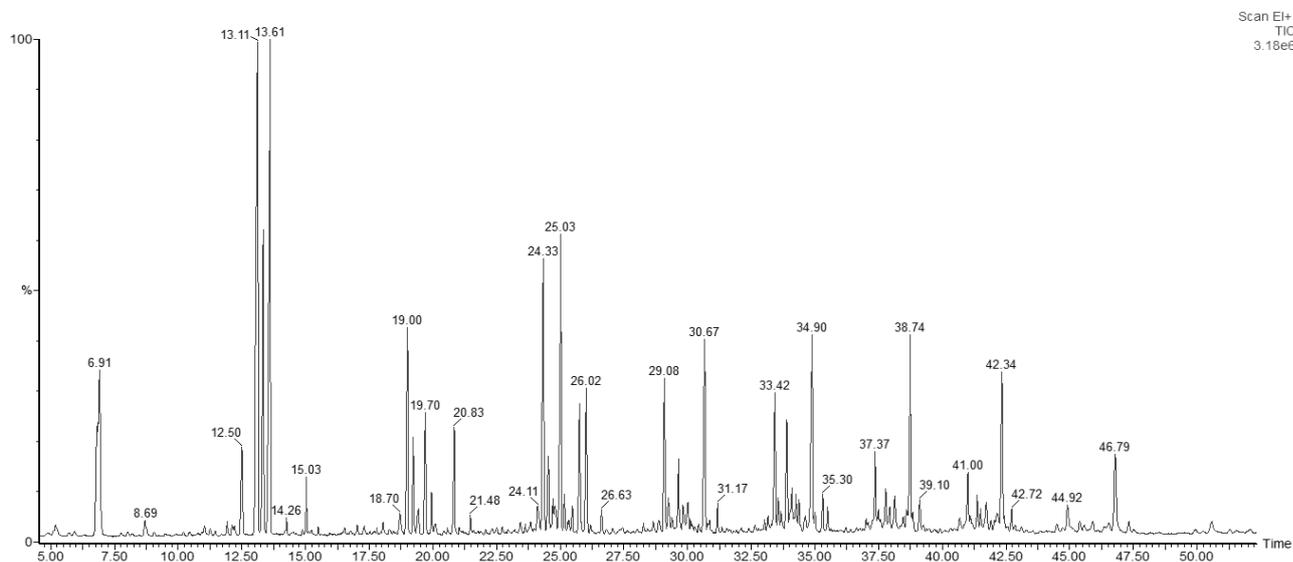


Figura 6.4 Analisi degli oli raccolti nel condensatore a 2°C (prova: 2°C/min fino a 445°C, 150 minuti di isoterma, 50 mL/min di elio)

Si deduce quindi che i vari parametri manipolabili non hanno alcun peso sulla composizione degli oli nel range di operabilità adottato; questa deduzione avvalora quanto affermato dalla letteratura, e nella fattispecie dall'esperienza di *Bockhorn et. al* (1999). Gli oli derivanti dalla decomposizione termica selettiva di propilene manifestano il medesimo *fingerprint* indipendentemente dalle condizioni operative adottate. Sono state inoltre analizzate le cere raccolte sul fondo del reattore, a una temperatura di circa 225°C.

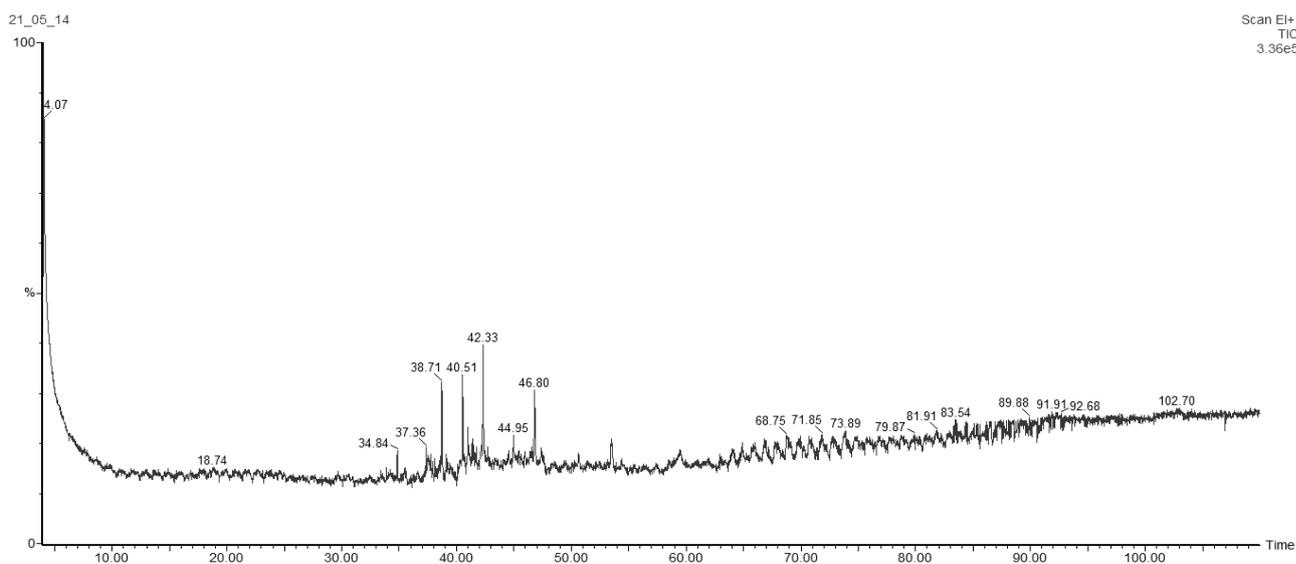


Figura 6.5 Analisi delle cere raccolte sul fondo del reattore a 225°C (prova: 3°C/min fino a 410°C, 150 minuti di isoterma, 50 mL/min di elio)

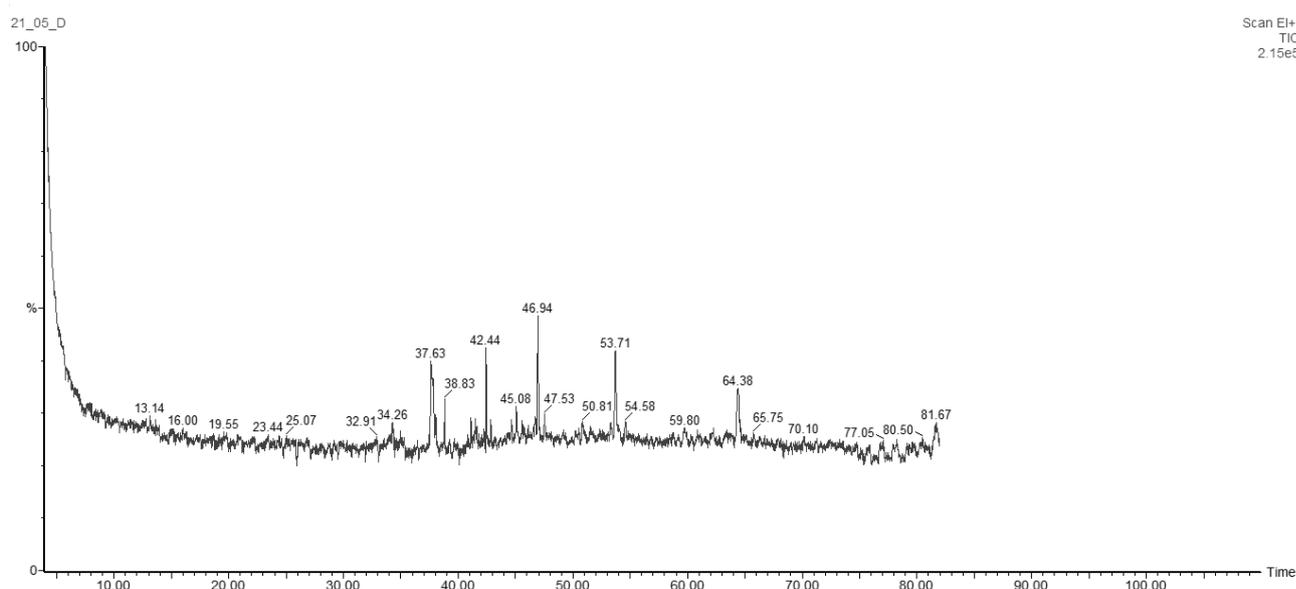


Figura 6.6 Analisi delle cere raccolte sul fondo del reattore a 225°C (prova: 5°C/min fino a 410°C, 150 minuti di isoterma, 50 mL/min di elio)

In Figura 6.5 e 6.6 vengono riportate le analisi delle cere raccolte sul fondo del reattore a diversi heating rate e medesimi temperatura finale e tempo di isoterma. Si nota come la temperatura di condensazione più elevata (225°C) abbia modificato la composizione finale dei prodotti, spostandoli verso frazioni più pesanti. L'andamento del cromatogramma è regolare e accenna a una forma a campana, così come riportato in letteratura (Mc Caffrey, 1995) e coerente con un meccanismo di degradazione a radicale libero.

6.1.2 Risultati della seconda campagna sperimentale

Nel corso della seconda campagna sperimentale è stato aggiunto il terzo elemento riscaldante al fondo del reattore e la temperatura in loco è aumentata da 225 a 260°C. Di seguito vengono rappresentati i risultati delle analisi effettuate su oli e cere di polipropilene prodotti in un test con rampa di 5°C/min fino a 410°C e tempo di isoterma di 150 minuti e con flusso di carrier pari a 50 mL/min. Vedremo come la composizione degli oli sarà caratterizzata dal medesimo *fingerprint* della prima campagna sperimentale, mentre le cere avranno assunto una composizione simile a quella degli oli, spostandosi verso frazioni più leggere. Ciò è imputabile in misura minore alle diverse temperature di condensazione, in quanto gli oli raccolti nel condensatore termostato a 2°C e a 15°C hanno cromatogrammi identici, ed è soprattutto dovuto alla presenza di un fondo "attivo", a livello del quale il deposito ceroso e oleoso subisce una seconda decomposizione (attestata dalla presenza di un secondo picco sul tracciato del FID) che genera prodotti più leggeri e di composizione simile a quella degli oli.

Ciò testimonia il fatto che quello che viene raccolto nel condensatore sia il prodotto di decomposizioni secondarie di oli e cere determinate dall'attraversamento di zone a temperature diverse, e ribadisce l'importanza della politica termica adottata a valle del crogiolo.

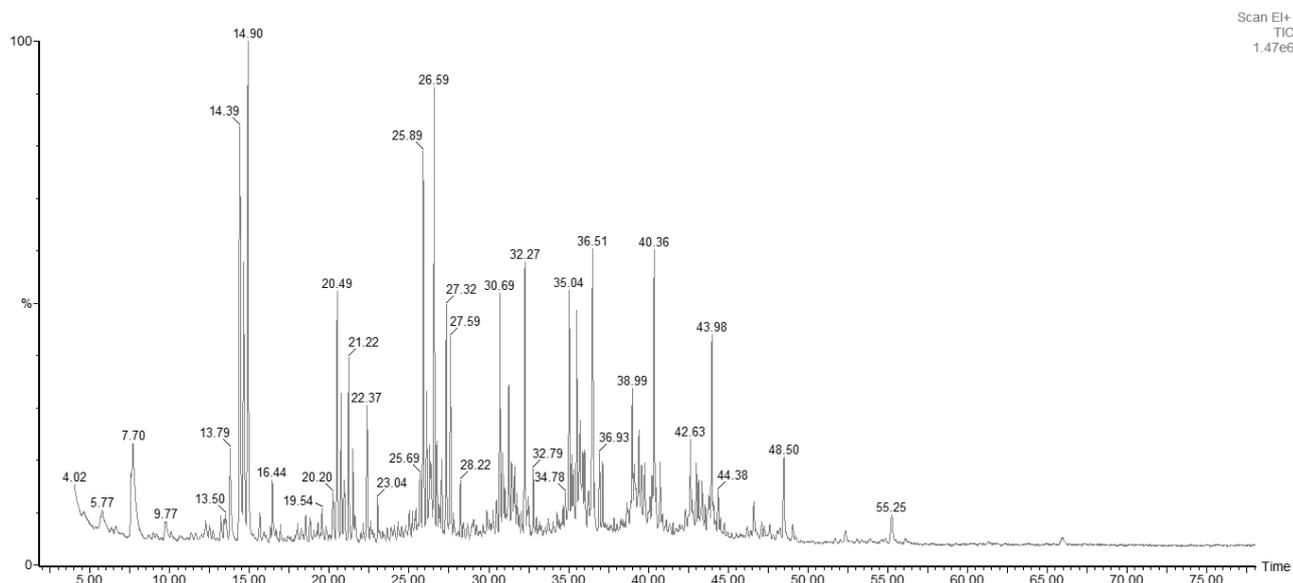


Figura 6.7 Analisi degli oli raccolti nel condensatore a 15°C (prova: 5°C/min fino a 410°C, 150 minuti di isoterma, 50 mL/min di elio)

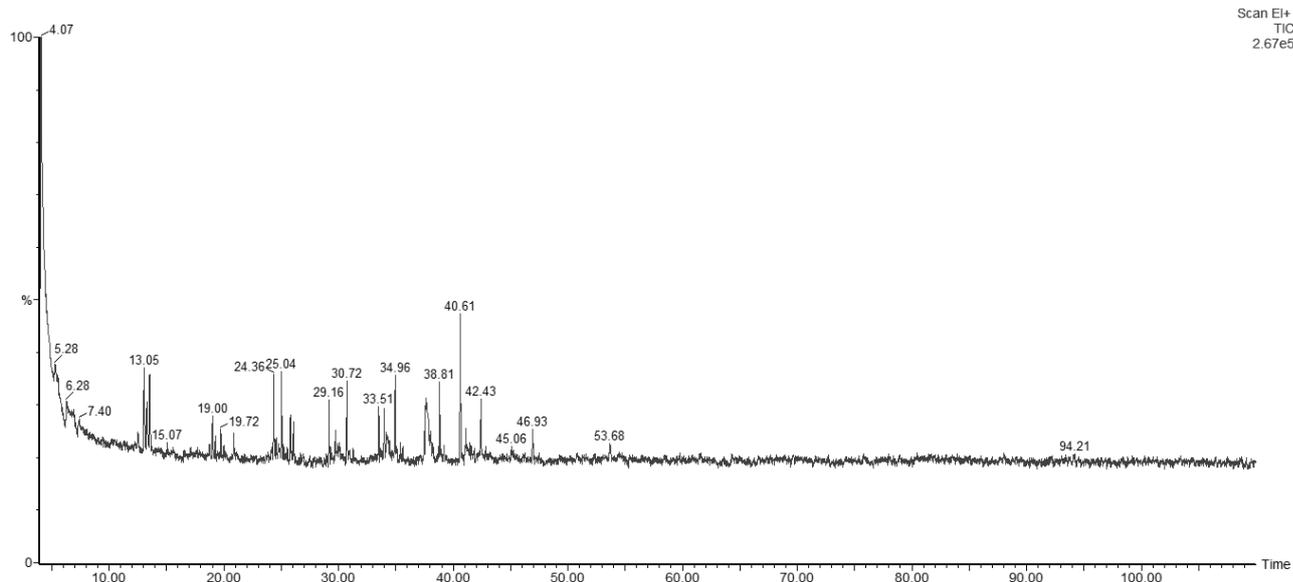


Figura 6.8 Analisi delle cere raccolte sul fondo del reattore a 260°C (prova: 5°C/min fino a 410°C, 150 minuti di isoterma, 50 mL/min di elio)

6.1.3 Risultati della terza campagna sperimentale

Nel corso della terza campagna sperimentale è stato implementato un sistema di disaccoppiamento termico atto a ottenere una decomposizione selettiva della plastica con il solo ausilio della temperatura e senza l'impiego di catalizzatori.

Dal punto di vista delle rese, ciò ha significato un aumento delle stesse al diminuire della portata di gas carrier; allo stesso tempo, la frazione di residuo prodotta si è assestata intorno a valori minori dell'1%. Di seguito vengono riportate le analisi al GC-MS degli oli e delle cere ottenuti da un test condotto a 5°C/min fino a 180°C mantenuti per 30 minuti e a 5°C/min fino a 400°C mantenuti per 60 minuti, con fondo termostato a 500°C, spirale a 390°C e portata di carrier di 30 mL/min. La temperatura reale raggiunta dal campione è di circa 445°C e al fondo del reattore (monitorata attraverso profili termici con il SiC) è di circa 360°C a stazionario.

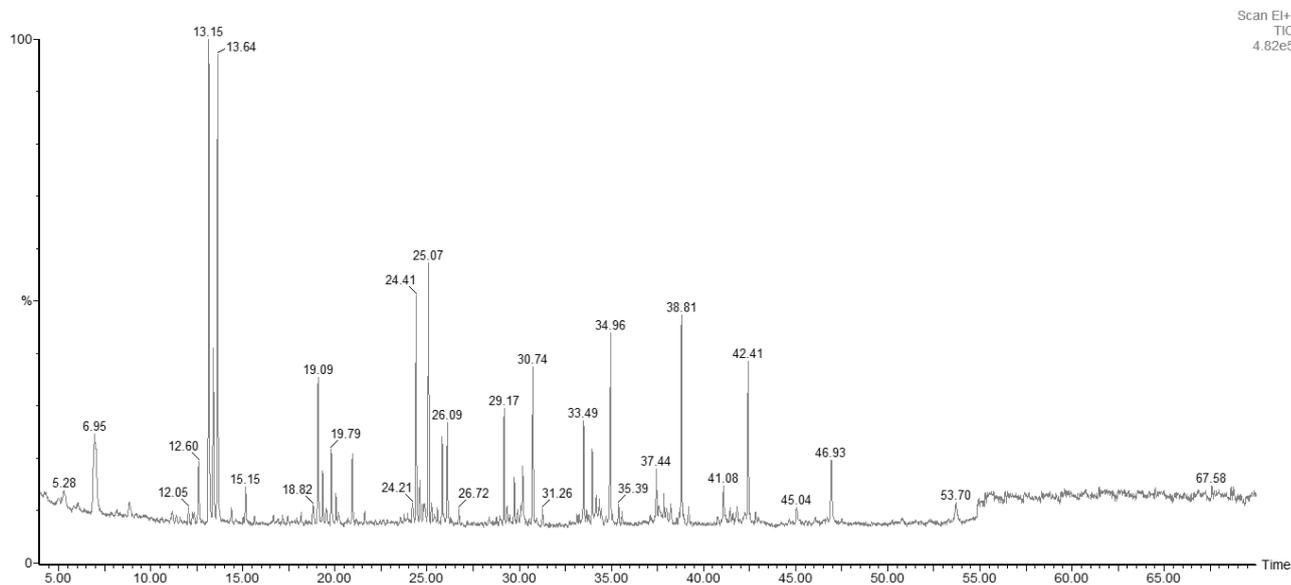


Figura 6.9 Analisi degli oli raccolti nel condensatore a 15°C (prova: 5°C/min fino a 400°C nominali, 150 minuti di isoterma, 30 mL/min di elio)

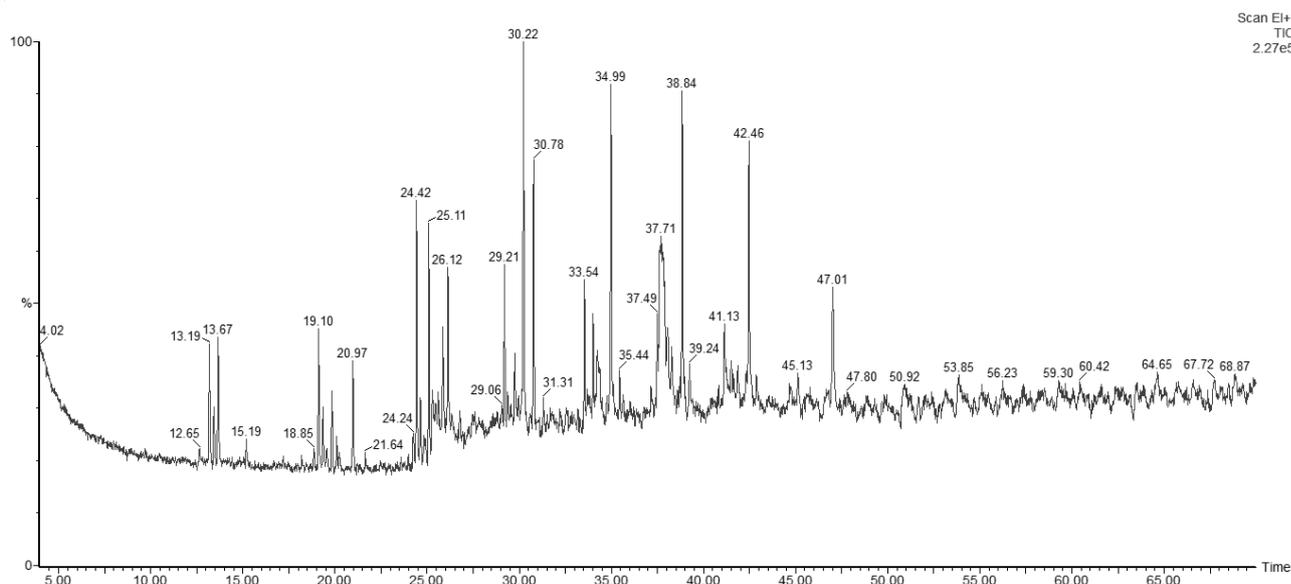


Figura 6.10 Analisi delle cere raccolte sul fondo del reattore a 360°C (prova: 5°C/min fino a 400°C nominali, 150 minuti di isoterma, 30 mL/min di elio)

Dalla Figura 6.9 e 6.10 si osserva che le cere e gli oli hanno press'a poco la stessa distribuzione; ciò che varia è essenzialmente l'abbondanza relativa dei componenti eluiti. Il picco eluito a 13 minuti ha un'altezza elevata negli oli ma non nelle cere, la cui distribuzione a campana è centrata sulle frazioni eluite a 30 minuti.

Ancora più esemplificativa risulta essere l'analisi al GC-MS degli oli e delle cere ottenuti dalla pirolisi di PP condotta nelle medesime condizioni della precedente prova (campione scaldato a 5°C/min alla temperatura nominale di 400°C con isoterma intermedia a 180°C e mantenuto in temperatura per 60 minuti, 30 mL/min di carrier); la temperatura al fondo è stata portata ai 550°C nominali (375°C effettivi) e la temperatura della spirale riscaldante avvolta intorno al tubo di uscita è stata termostata a 250°C. Come si nota dalla Figura 6.11, oli e cere mantengono inalterato il *fingerprint* indipendentemente dalle variazioni di temperatura a valle del crogiolo e nonostante la temperatura di condensazione vari di poco per quanto concerne le cere, trovandosi entrambe in due zone (il tappo del reattore e il tappo del condensatore) non soggette a riscaldamento. In particolare, si osserva come gli oli raccolti sul tappo superiore, e presumibilmente derivanti da fenomeni di evaporazione dovuti alle temperature elevate e al basso flusso di carrier, abbiano composizione identica a quella delle cere rinvenute sul tappo del condensatore, interessate da una diversa storia termica.

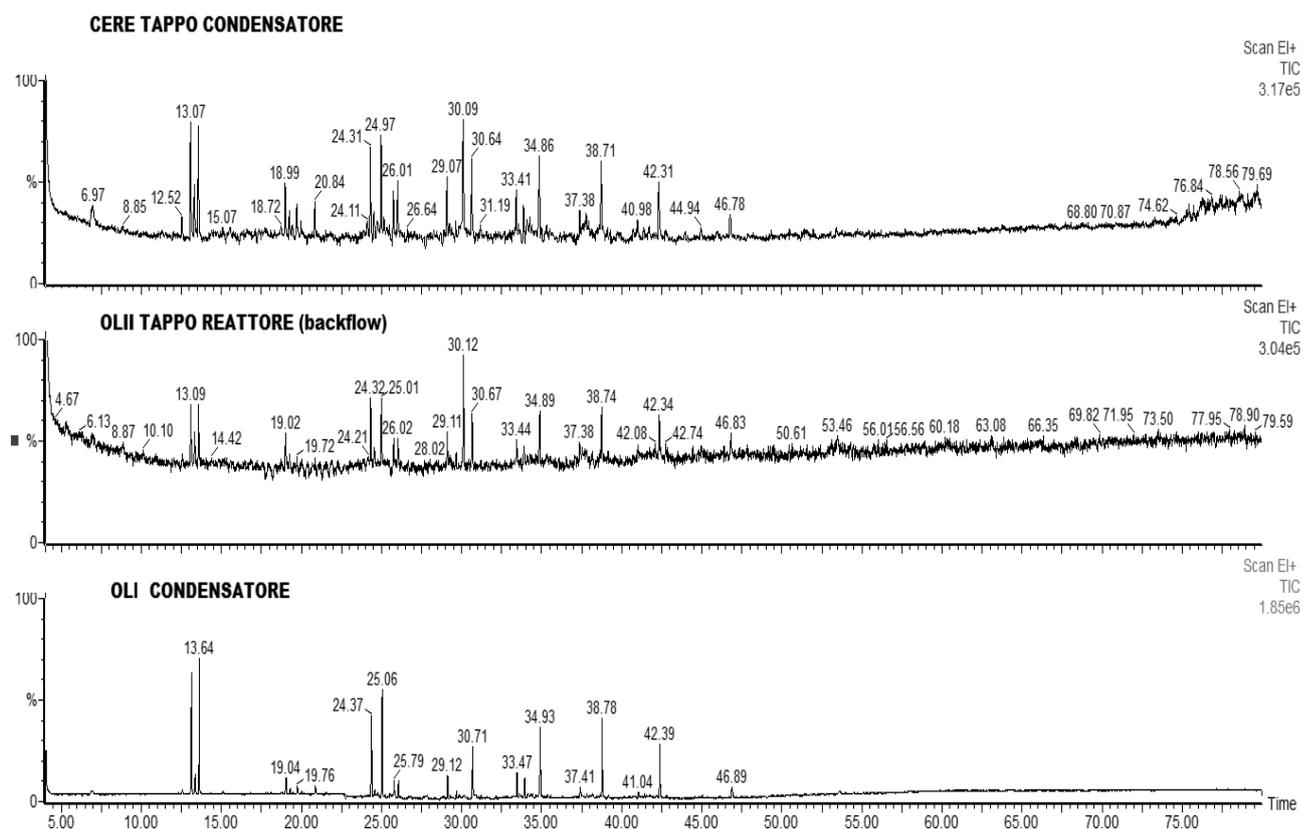


Figura 6.11 Analisi di oli e cere raccolti sul tappo superiore, sul tappo del condensatore e nello stesso in un test condotto a 30 mL/min di elio, con fondo termostato alla temperatura nominale di 550°C

Ciò porta a postulare che sia la politica termica adottata che la temperatura di condensazione concorrano a determinare la composizione di oli e cere; nel corso della prima campagna sperimentale, ad esempio, sono state raccolte cere a circa 225°C, di composizione differente rispetto a quelle raccolte a 260°C nel corso dei test della seconda campagna. Diversamente, le cere raccolte a 360°C (terza campagna sperimentale con disaccoppiamento del controllo di temperatura) hanno la medesima composizione di quelle raccolte a 260°C e a temperatura ambiente nel tappo, con differenze circoscrivibili alle abbondanze relative. Si può quindi affermare che la temperatura di condensazione non sia determinante per quanto riguarda la composizione delle fasi condensate, ma sia necessariamente accoppiata e concorrente alla storia termica; l'apposizione di un terzo elemento riscaldante, infatti, ha generato cracking secondari con conseguente spostamento della composizione di oli e cere verso frazioni più leggere. Allo stesso modo, gli oli hanno la stessa composizione in ogni condizione (a 2°C e a 15°C) in quanto prodotti di reazioni secondarie di cracking dovute alla presenza (ineliminabile) della spirale riscaldante apposta attorno al tubo di uscita.

6.2 Analisi degli oli e delle cere prodotti con il secondo impianto sperimentale

Il secondo impianto sperimentale, come già detto, è un'evoluzione del primo finalizzata a:

- Aumentare i tempi di permanenza all'interno del reattore senza diminuire eccessivamente la portata di gas carrier, onde evitare spiacevoli fenomeni di back flow
- Implementare un sistema di controllo della temperatura disaccoppiato e in grado di ridurre al minimo le interferenze tra i diversi regolatori

E' stato così adottato un reattore circa tre volte più lungo di quello precedente e con diametro identico, diviso essenzialmente in due parti:

- La parte superiore del reattore (circa un terzo del volume totale) funge da devolatilizzatore del polimero e ha un controllo termico indipendente,
- La parte inferiore del reattore si avvale di due controlli termici indipendenti, finalizzati a mantenere i prodotti in fase aeriforme fino a che non giungono nella zona di raccolta, caratterizzata da un sistema a piatti sui quali si ha la condensazione degli oli a diverse temperature; la resa in oli è manipolabile agendo sui controlli termici della parte inferiore.

La struttura interna è concepita al fine di massimizzare la resa in oli e ottenere frazioni di composizione diversa in base alle diverse temperature raggiunte all'interno del reattore. I piatti, costruiti in alluminio sono distanziati l'uno dall'altro (e mantenuti in sede da inserti cilindrici in acciaio). I regolatori di temperatura non controllano direttamente le temperature sui singoli piatti, in quanto il loro spessore esiguo (minore di un millimetro) e la loro attiguità spaziale rende impossibile o quantomeno problematico un controllo localizzato, bensì la temperatura nella zona del riempimento in alluminio sottostante il crogiolo e la zona contigua al primo piatto. La parte terminale del reattore è priva di controllo termico, con raffreddamento graduale lungo il profilo verticale, in quanto è stato osservato che un riscaldamento diretto della parete adiacente al fondo genera cracking successivi degli oli che si depositano su esso, fenomeno che si desidera evitare in quanto ostacolante la condensazione frazionata degli oli. La temperatura di ogni piatto è misurata attraverso una termocoppia di lettura sottostante ad esso, come è mostrato chiaramente in Figura. 6.12.

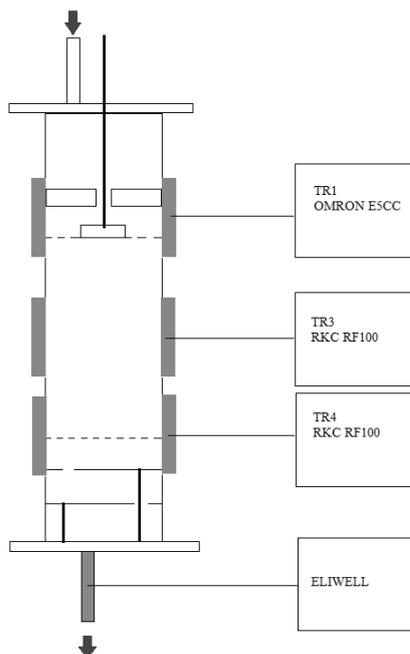


Figura 6.12 Sezione del reattore in cui è evidenziata la disposizione reciproca di piatti e termocoppie di lettura e la logica di controllo

Gli oli raccolti nel corso delle varie prove sono stati diluiti in diclorometano nei rapporti stabiliti, ed è stata effettuata una comparazione tra i prodotti raccolti nel condensatore e sui vari piatti al fine di comprendere come varia la composizione con la temperatura di condensazione e con la politica termica adottata. Nelle immagini successive (Figure 6.13 e 6.14) vengono confrontati gli oli raccolti nel condensatore (termostato a 15°C) in prove a differenti politiche termiche.

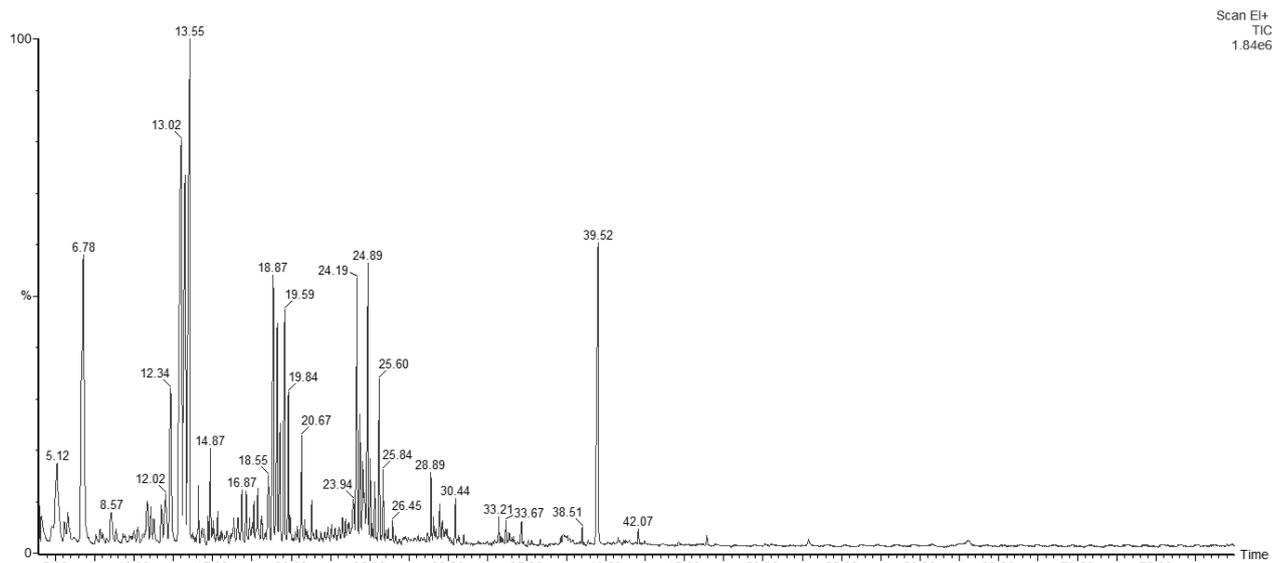


Figura 6.13 Analisi degli oli raccolti nel condensatore a 15°C (TR1: 5°C/min fino a 420°C, 150 minuti di isoterma, portata di elio pari a 50 mL/min; TR3: 350°C; TR4: 250°C)

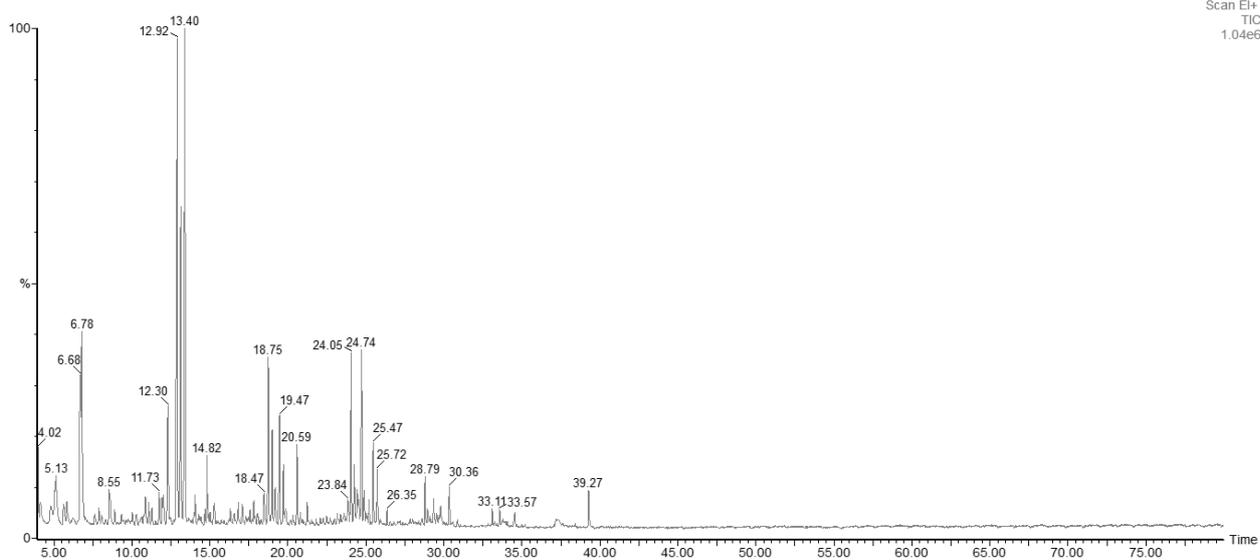


Figura 6.14 Analisi degli oli raccolti nel condensatore a 15°C (TR1:5°C/min fino a 420°C, 150 minuti di isoterma, portata di elio pari a 50 mL/min; TR3: 450°C; TR4: 350°C)

Osservando i cromatogrammi si nota immediatamente che la distribuzione è molto più ristretta che in quelli inerenti le analisi degli oli raccolti nel reattore precedentemente impiegato, e soprattutto il cromatogramma mostrato Figura 6.14 denota una maggiore regolarità nella stessa. Effettuando invece una comparazione tra i due tipi di prova, si nota che i tempi di ritenzione delle specie coincidono, caratterizzando in modo univoco il prodotto di reazione; ciò che varia è l'abbondanza relativa delle stesse. La prima prova, i cui risultati sono illustrati in Figura 6.13, è stata effettuata a profilo termico decrescente lungo l'asse del reattore; di conseguenza, oltre a ottenere rese globali minori (in quanto non vi sono fenomeni successivi di cracking alle alte temperature), gli oli tendono ad accumularsi nei piatti superiori e nel riempimento intermedio. Gli oli raccolti nel condensatore sono quindi in quantità esigua e maggiormente ricchi in componenti pesanti. La seconda prova, i cui risultati sono mostrati in Figura 6.14, è stata eseguita invece mantenendo la zona superiore del riempimento a 450°C nominali (405°C reali 2,5 cm sotto il campione) e la zona sovrastante con il primo piatto a 350°C nominali (e quindi a temperature superiori rispetto all'altra prova); i risultati denotano il medesimo *fingerprint* con abbondanza relativa differente: gli oli sono maggiormente ricchi in componenti leggeri. Ciò è facilmente spiegabile con fenomeni successivi di cracking dovuti alle maggiori temperature stabilite nelle diverse zone, in quanto i prodotti della degradazione si ritrovano ad attraversare zone più calde, ed è una prima prova del fatto che una politica termica a zone ha un'importanza nella composizione dei prodotti, diversamente da quanto sperimentato con il reattore precedente.

Nei cromatogrammi successivi viene effettuato un confronto tra gli oli raccolti nei vari piatti e nel condensatore in una prova singola.

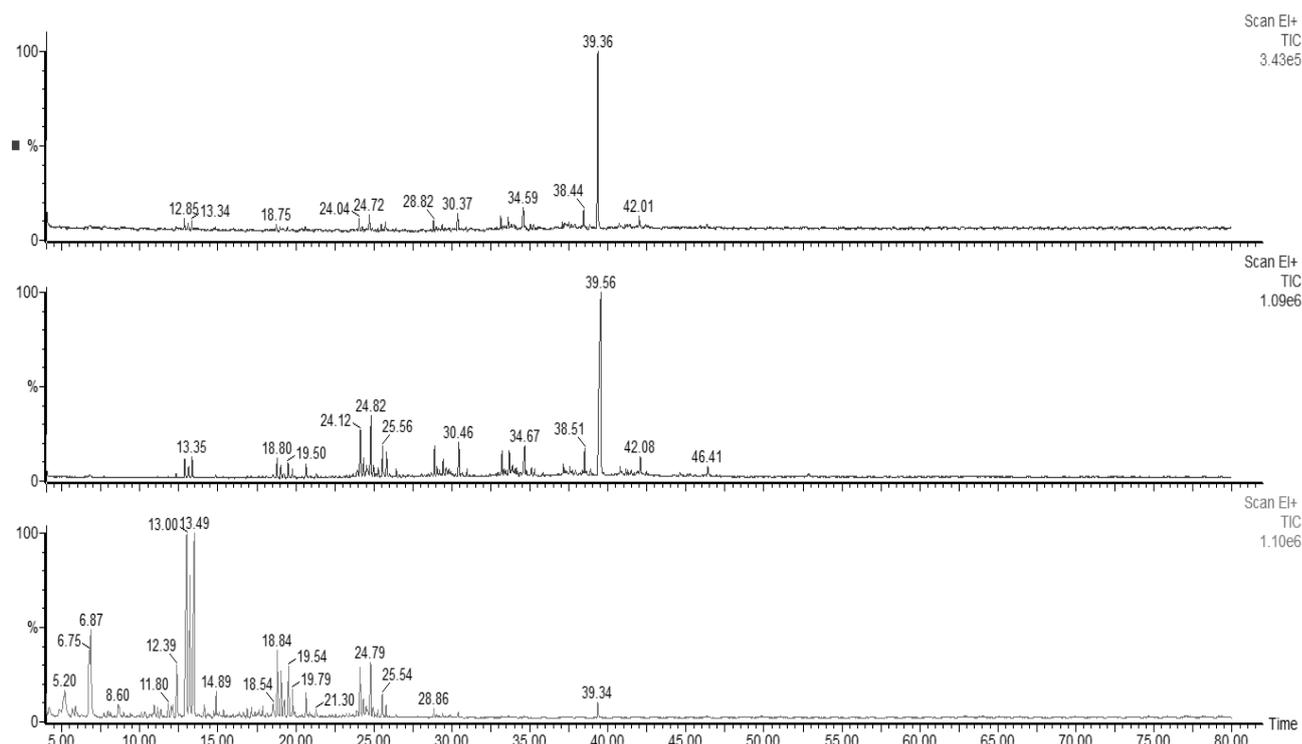


Figura 6.15 Confronto tra gli oli raccolti rispettivamente nel piatto mediano (155°C), sul fondo (129°C) e nel condensatore (15°C) (TR1: $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ fino a 420°C , 150 minuti di isoterma, portata di elio pari a $50\text{ mL}/\text{min}$; TR3: 350°C ; TR4: 250°C)

La prova, i cui risultati sono illustrati in Figura 6.15, è stata condotta a $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ fino a 180°C , con tempo di isoterma di 60 minuti alla suddetta temperatura; il campione è stato successivamente riscaldato a $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ fino a 420°C con tempo di isoterma finale di 90 minuti. Gli altri due regolatori (TR3 e TR4) sono stati impostati a 180°C durante l'isoterma intermedia corrispondente e successivamente portati a 350°C e 250°C rispettivamente. Sapendo che la degradazione inizia circa nello stesso intervallo di temperatura in base all'heating rate ($320\text{-}350^{\circ}\text{C}$), è stato fatto sì che lo stazionario venga raggiunto dai piatti poco prima che inizi tale fenomeno, in modo che le varie zone siano in temperatura quando ha inizio la condensazione degli oli. Sono stati raccolti quindi gli oli a differenti temperature, quantificabili grazie alla presenza di termocoppie di lettura sotto ogni singolo piatto. Data l'impossibilità di collocare una termocoppia al fondo, la temperatura reale dello stesso è stata quantificata nel corso dei profili termici effettuati sul reattore.

Gli oli sono stati raccolti a 237°C sul piatto superiore, a 155°C sul piatto mediano, a 129°C sul fondo e a 15°C nel condensatore. Data l'elevata temperatura rilevata sul piatto superiore le frazioni raccolte sono state esigue, a tal punto da non essere analizzate con successo. Si nota che non vi è molta differenza tra gli oli raccolti sul piatto mediano e sul fondo, nonostante vi

sia un gradiente assiale di temperatura; l'unica variazione è nell'abbondanza relativa dei componenti, che aumenta al diminuire della temperatura, com'è prevedibile. Si osserva che gli oli hanno il medesimo *fingerprint* di quelli al condensatore, fatta eccezione per i componenti più leggeri; ciò che varia sono le abbondanze relative delle specie eluite.

Di seguito vengono invece mostrate le analisi relative a una prova effettuata con profilo termico forzato (Figura 6.16).

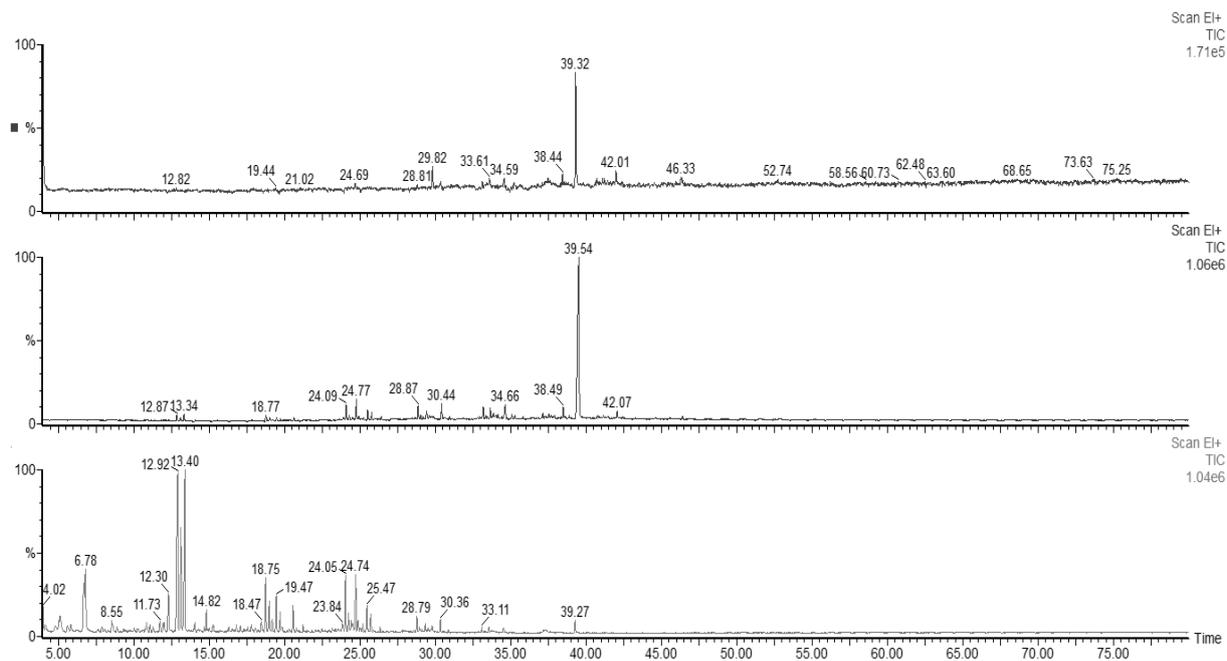


Figura 6.16 Confronto tra gli oli raccolti rispettivamente nel piatto mediano, sul fondo e nel condensatore (TR1: 5°C/min fino a 420°C, 150 minuti di isoterma, portata di elio pari a 50 mL/min; TR3: 450°C; TR4: 350°C)

La prova, i cui risultati sono illustrati in Figura 6.15, è stata condotta a 5°C/min fino a 180°C, con tempo di isoterma di 60 minuti alla suddetta temperatura; il campione è stato successivamente riscaldato a 5°C/min fino a 420°C con tempo di isoterma finale di 90 minuti. Gli altri due regolatori (TR3 e TR4) sono stati impostati a 180°C durante l'isoterma intermedia corrispondente e successivamente portati a 450°C e 350°C rispettivamente. Gli oli sono stati raccolti a 317°C sul piatto superiore, a 214°C sul piatto mediano, a 171°C sul fondo e a 15°C nel condensatore. Data l'elevata temperatura rilevata sul piatto superiore le frazioni raccolte sono state esigue, a tal punto da non essere analizzate con successo. Si nota che come nell'altra analisi non vi è molta differenza tra gli oli raccolti sul piatto mediano e sul fondo, nonostante vi sia un gradiente assiale di temperatura; l'unica variazione è nell'abbondanza relativa dei componenti, che aumenta al diminuire della temperatura, com'è prevedibile. Si osserva che gli oli hanno il medesimo *fingerprint* di quelli al condensatore,

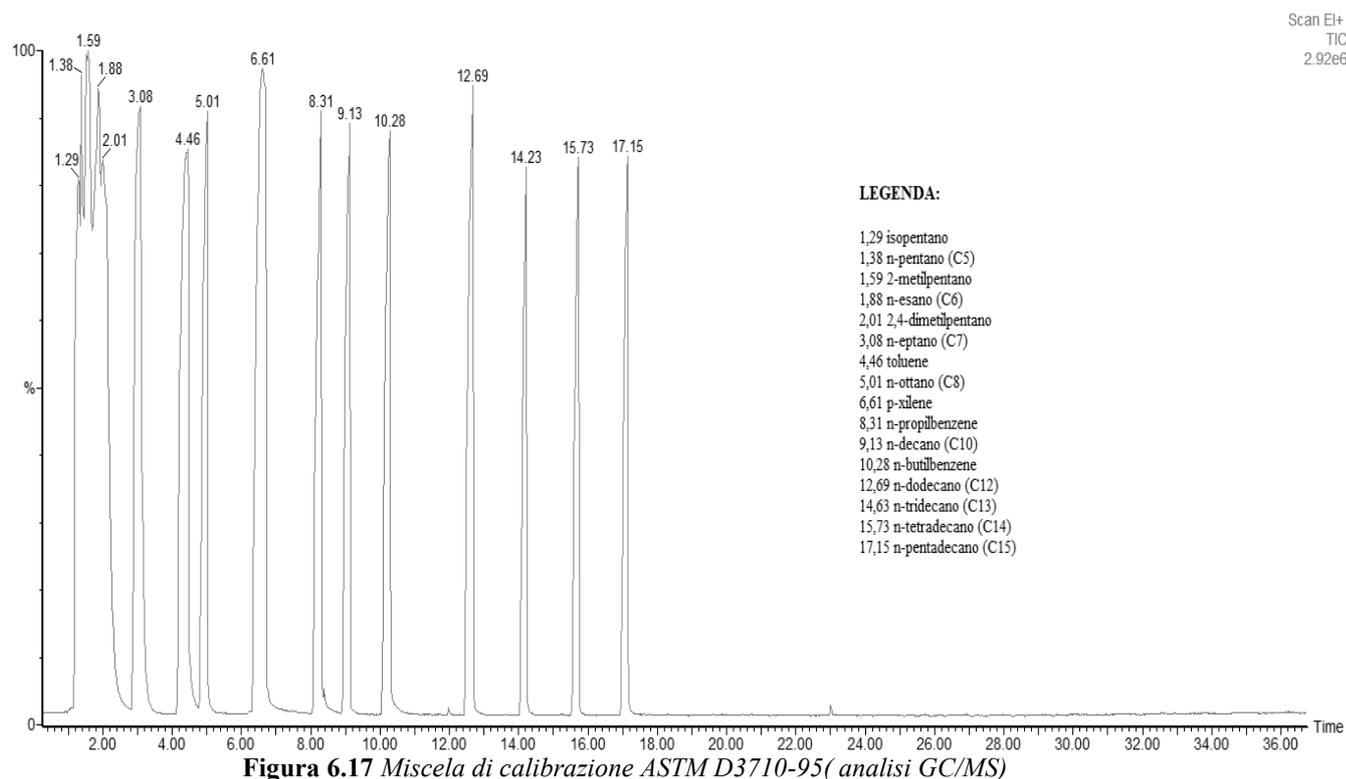
fatta eccezione per i componenti più leggeri; ciò che varia sono le abbondanze relative delle specie eluite. A livello generale non vi è praticamente alcuna differenza di composizione tra gli oli ottenuti in una prova o nell'altra, indice del fatto che la politica termica non influisce in questo caso sulle frazioni prodotte ma solo sulla resa finale.

Nel condensatore si ha una maggiore quantità di componenti leggeri, com'è intuibile in quanto quelli più pesanti si fermano all'interno del reattore. Decisiva è anche la presenza della spirale riscaldante interposta tra il fondo e il condensatore la quale, nonostante sia termostata a 250°C, ha effetto termolitico sui prodotti di reazione in transito attraverso il tubo di uscita. L'effetto è comunque benefico, in quanto gli oli prodotti nel condensatore sono spostati maggiormente verso frazioni leggere. Vi è una differenza sostanziale con gli oli e le cere raccolti con il reattore precedente, in quanto gli oli avevano una maggiore quantità di componenti eluiti e forma irregolare e le cere assumevano un andamento a campana e subivano una traslazione verso componenti più leggeri a seconda della temperatura a cui si trovava il fondo del reattore; in questo caso gli oli raccolti sul fondo e sui piatti hanno una distribuzione disomogenea, con un picco elevato al minuto 39. Secondo la regola di Kovatz, le specie escono ordinatamente in base al numero di atomi di carbonio e quindi a quei tempi di eluizione si avranno sicuramente componenti ad elevato numero di questi ultimi. In questo caso, inoltre, è evidente una certa complementarità tra gli oli raccolti all'interno del reattore e quelli raccolti nel condensatore; sembrerebbe che i piatti, più che raccogliere frazioni utili, fungano da filtro per i pesanti.

6.3 Identificazione dei picchi mediante calibrazioni con miscele standard di idrocarburi

Lo spettrometro di massa (MS) è associato a un'interfaccia utente, Mass Lab, che consente l'elaborazione dei cromatogrammi e un'identificazione di massa dei picchi. Dalla letteratura è noto che negli oli prodotti dalla pirolisi di poliolefine gli idrocarburi vengono eluiti in triplette successive alcano-alchene-diene, delle quali l'alchene rappresenta il picco più elevato e il diene il più basso. La concentrazione di dieni negli oli cresce all'aumentare della temperatura di esercizio, quindi a volte il picco del diene può essere talmente basso da essere indistinguibile dal rumore di fondo. Secondo la già citata regola di Kovatz, le triplette vengono eluite in maniera sequenziale in base al numero di atomi di carbonio; con queste premesse, l'identificazione dei picchi risulta facilitata, anche se la banca dati NIST di Mass

Lab si è rivelata spesso contraddittoria e imprecisa. Per questo motivo è stato iniettato un riferimento, ossia una miscela di idrocarburi noti in grado di identificare i picchi in base al tempo di ritenzione. Lo standard selezionato, compatibile con la colonna Rtx-5Sil M, è l'ASTM D3710-95, una miscela di calibrazione certificata ISO/IEC 17025 contenente idrocarburi con tempo di eluizione noto. In Figura 6.17 viene mostrato il cromatogramma risultante dall'iniezione dello standard.



La rampa di riscaldamento al GC è stata modificata per rispondere ai requisiti del riferimento e assicurare che i tempi di ritenzione specificati nel certificato fossero coerenti con quelli risultanti dall'analisi; la nuova programmata di temperatura consisteva nel riscaldare il forno del GC a 10°C/min da 40°C a 330°C con tempo di isoterma finale di 10 minuti. Gli oli sono stati analizzati con il metodo tradizionale e la rampa di riscaldamento sopraccitata per renderli confrontabili con lo standard; modificando la politica di riscaldamento da applicare al forno del GC, infatti, i tempi di eluizione vengono alterati. Rispetto alla rampa tradizionalmente usata (da 80°C a 280°C a 5°C/min con 40 minuti di isoterma finale) il cromatogramma risultante è più ristretto in termini di distribuzione temporale, in quanto si hanno fenomeni termolitici più intensi e rapidi; i picchi restano sempre gli stessi qualitativamente ma vengono eluiti in tempi diversi.

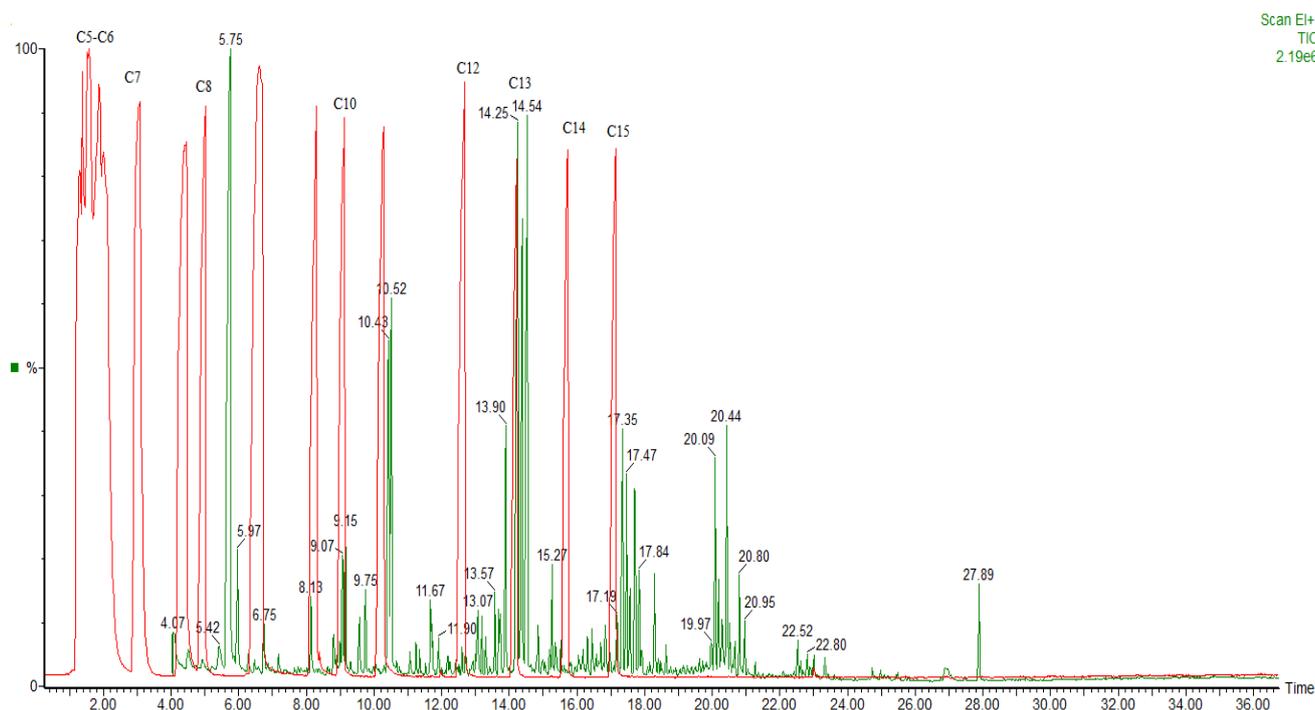


Figura 6.18 Confronto tra un olio di pirolisi di PP (condensato a 15°C) ottenuto con il secondo apparato sperimentale e lo standard ASTM D3710-95

Osservando la Figura 6.18 si possono identificare con buona approssimazione i picchi caratteristici; globalmente il cromatogramma assume una forma a campana centrata sui C13, il cui picco ha un segnale piuttosto elevato; sono presenti anche C15 e composti con numero di carbonio superiore. L'ultimo picco, eluito circa a 28 minuti, corrisponde a quello riscontrato a 39 minuti nelle altre analisi con diversa programmata termica, sembrerebbe essere un C20. Per quanto concerne invece le frazioni leggere, si nota l'assenza di n-ottano, mentre il picco eluito a 5.75 potrebbe essere un C8 insaturo (data l'altezza del picco relativo) e quello eluito a 5,79 il corrispondente C8 saturo. Vi sono anche C10 insaturi, mentre i picchi eluiti a 10 minuti sono C11 insaturi (in accordo con la libreria NIST).

In Tabella 6.1 vengono riassunti i principali picchi identificati con il rispettivo tempo di eluizione.

Si nota inoltre che, a parte una minima frazione di p-xilene, non sono presenti aromatici; ciò è facilmente spiegabile, in accordo con la letteratura, per le basse temperature di esercizio.

Tabella 6.1 Identificazione delle specie associate ai picchi principali

Tempi di ritenzione (min)	Specie
5	C8 saturi
8	P-Xilene
9	C10 saturi
10	C11 insaturi
11	C11 saturi
13	C13 insaturi
17	C15 insaturi
20	C17
27	C25

Gli oli di pirolisi ottenuti hanno quindi un range C8-C25, compatibile con impieghi futuri; le frazioni con numero di atomi di carbonio maggiore di 20, infatti, hanno scarso interesse commerciale, in quanto già gli stessi C20 (eicosano) e C25 (pentacosano) si trovano allo stato solido se puri a T e P ambiente e risultano essere eccessivamente pesanti. Effettuando un confronto tra un olio di pirolisi raccolto nel condensatore del precedente impianto e l'olio analizzato in Figura 6.17, si osserva un affinamento della distribuzione, con eliminazione dei composti con numero di carboni superiore al 20 e solamente un picco relativo a un C25.

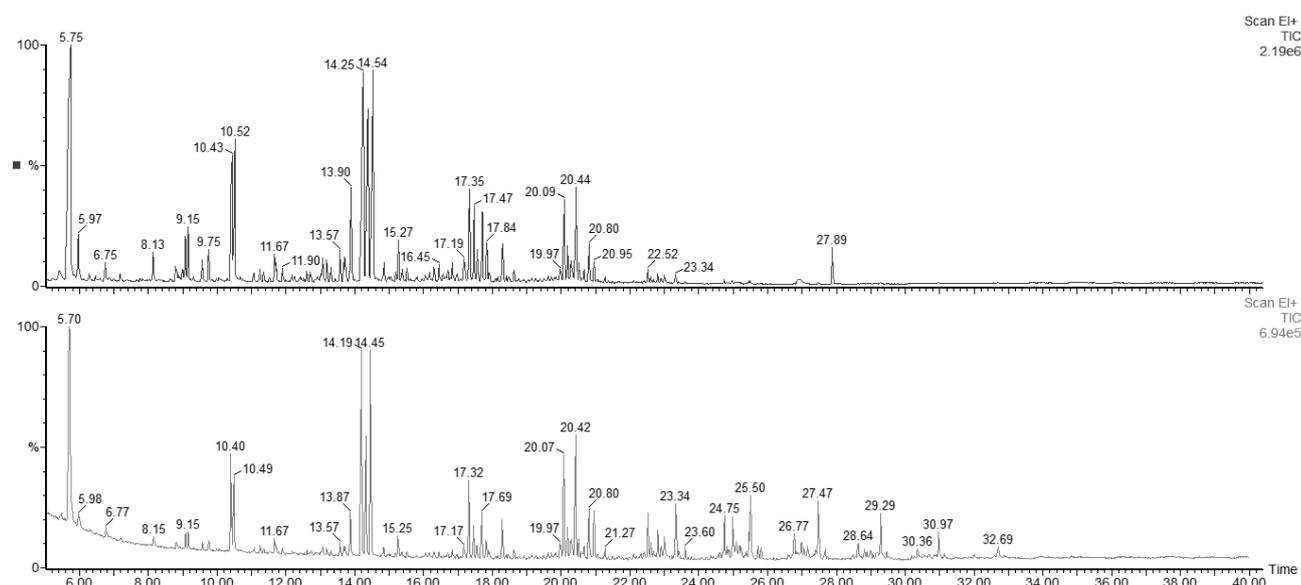


Figura 6.18 Confronto tra due oli raccolti nel condensatore (15°C) dell'impianto attuale (sopra) e precedente (sotto)

6.4 Conclusioni

L'analisi di oli e cere di PP con tecniche GC-MS ha evidenziato che la composizione non viene particolarmente influenzata dalla temperatura di condensazione o dei parametri di operabilità tipici della pirolisi (temperatura finale di isoterma, velocità di riscaldamento e tempo finale di permanenza in isoterma), bensì dai fenomeni termolitici che interessano i prodotti della pirolisi nel transito lungo il reattore. Si è visto infatti, nel reattore precedente, che le cere si sono spostate verso composti più leggeri solo con l'inserimento di una fascia riscaldante al fondo, la quale ha indotto fenomeni successivi di cracking in grado di dare luogo alla formazione di prodotti a minore numero di atomi di carbonio. Gli oli raccolti nel condensatore, invece, sono rimasti tali e quali indipendentemente dalle condizioni di esercizio, e hanno subito modifiche costituzionali soltanto con la messa in esercizio di un nuovo reattore, di lunghezza superiore (e quindi con tempi di permanenza maggiori) e con un disaccoppiamento efficace del controllo termico in grado di generare zone a temperatura diversa. Aumentando la temperatura a livello del riempimento centrale, quindi in corrispondenza della zona inferiore rispetto al crogiolo, si ha avuto un incremento nella resa in oli e gli stessi hanno assunto una forma regolare, all'interno di un range C8-C25, come visto in letteratura.

Capitolo 7

Analisi calorimetriche

Questo capitolo è incentrato sulla descrizione delle analisi del polipropilene effettuate con tecniche di calorimetria a scansione differenziale, finalizzate a delineare un bilancio entalpico di massima.

7.1 La calorimetria a scansione differenziale

La calorimetria a scansione differenziale è una tecnica sperimentale che misura la quantità di calore scambiata dal campione in esame con l'ambiente in funzione della temperatura e del tempo in condizioni di atmosfera e pressione controllata. Lo scopo principale di questa tecnica è la caratterizzazione delle transizioni di fase e reattive subite alle varie temperature.

In una DSC il campione, caricato in quantità comprese tra 5 e 15 mg all'interno di un crogiolo di alluminio chiuso, viene sottoposto a un ciclo termico in atmosfera controllata (ossidante o riducente). Esistono diverse tecniche per la misura del calore scambiato; tra queste è stata impiegata quella a flusso di calore, che sfrutta la differenza di temperatura tra il campione e il riferimento. Di seguito viene riportata l'equazione del flusso di calore:

$$\frac{dH}{dt} = Cp \frac{dT}{dt} + f(T, t) \quad (8.1)$$

Dove dH/dt rappresenta il segnale della DSC, Cp è la capacità termica del campione, dT/dt è l'heating rate applicato alla cella e l'ultima parte rappresenta i fenomeni di natura cinetica che dipendono anche dal tempo di permanenza a quella temperatura; quest'ultimo contributo rimane sempre diverso da zero, mentre se si lavora in isoterma la prima parte si annulla, in quanto il flusso di calore trasferito diventa nullo. I test tradizionali consistono in rampe a velocità costante o isoterme, oppure combinazioni delle due.

Nella tecnologia a flusso di calore le asimmetrie intrinseche alla cella vengono approssimate allo zero, quindi le capacità e le dimensioni dei crogioli di campione e riferimento vengono eguagliate.

Per quanto concerne la calibrazione della cella le assunzioni della tecnologia a flusso di calore, che computa la differenza di temperatura tra campione e riferimento, non prevedono interventi sulla forma della linea di base, ma solo sull'eliminazione della pendenza e dell'offset. Il test viene condotto a cella vuota e la curva ottenuta viene impiegata per eseguire il raddrizzamento della linea di base. In condizioni ideali una cella dovrebbe convertire esattamente i segnali acquisiti in calore, ma tipicamente esiste un fattore di proporzionalità fra segnale e flusso di calore detto costante di cella (prossimo all'unità). Dalla misura del calore latente di fusione di un materiale puro (di solito l'Indio, che fonde a $156,6^{\circ}\text{C}$), calcolata come l'area sottesa al picco di fusione, confrontata con il valore teorico (per l'Indio pari a $28,71\text{ J/g}$) si ottiene il valore della costante di cella (compresa tra 0,7 e 1,3 per una cella nuova).

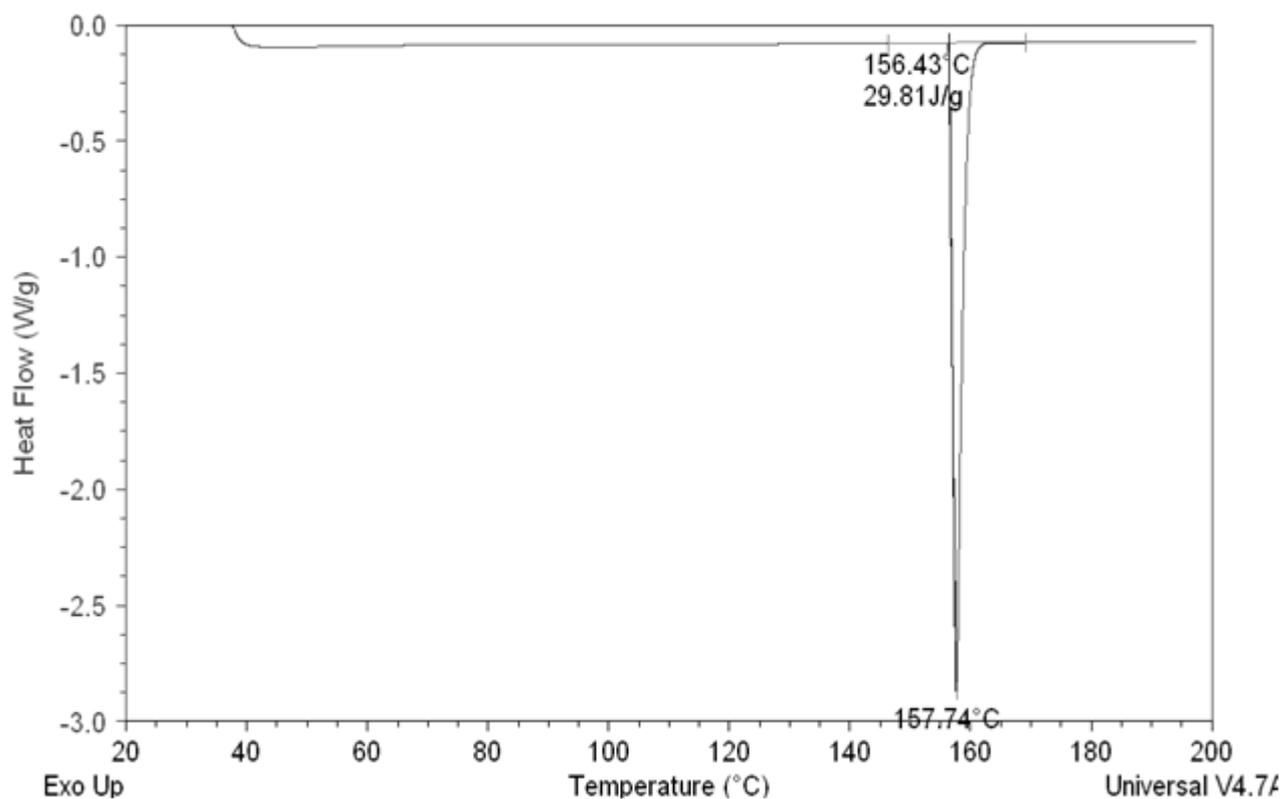


Figura 7.1 Esempio di test preliminare effettuato con indio

La massa del campione deve essere un giusto compromesso tra la sensibilità e la risoluzione che si vogliono ottenere: masse molto piccole minimizzano i gradienti termici all'interno del campione, ma riducono la quantità di calore coinvolta nella transizione, mentre masse molto grandi rendono evidenti anche le transizioni meno energetiche, ma introducono forti ritardi nella trasmissione del segnale. Il sensore DSC si trova al di sotto del portacampione in alluminio, quindi è fondamentale che l'area di contatto sia massimizzata. Nel caso di un campione solido (come il polipropilene) esso viene frammentato in piccole scaglie.

7.2 Risultati ottenuti

Sono stati effettuati diverse prove in elio cercando di mantenere press'a poco le condizioni di esercizio tenute all'interno del secondo reattore; il campione è stato riscaldato a $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ fino a 420°C con tempo di isoterma finale di 90 minuti. E' stato eliminato il tempo di isoterma intermedio, in quanto come si è visto non influenza particolarmente la resa finale e serve solo per mantenere un profilo armonico e facilitare la fusione. In questo caso l'isoterma alla temperatura di fusione non è stata impostata, in quanto avrebbe reso non integrabile il picco di fusione. Il flusso di elio attraverso la DSC è stato mantenuto costante a $40\text{ mL}/\text{min}$.

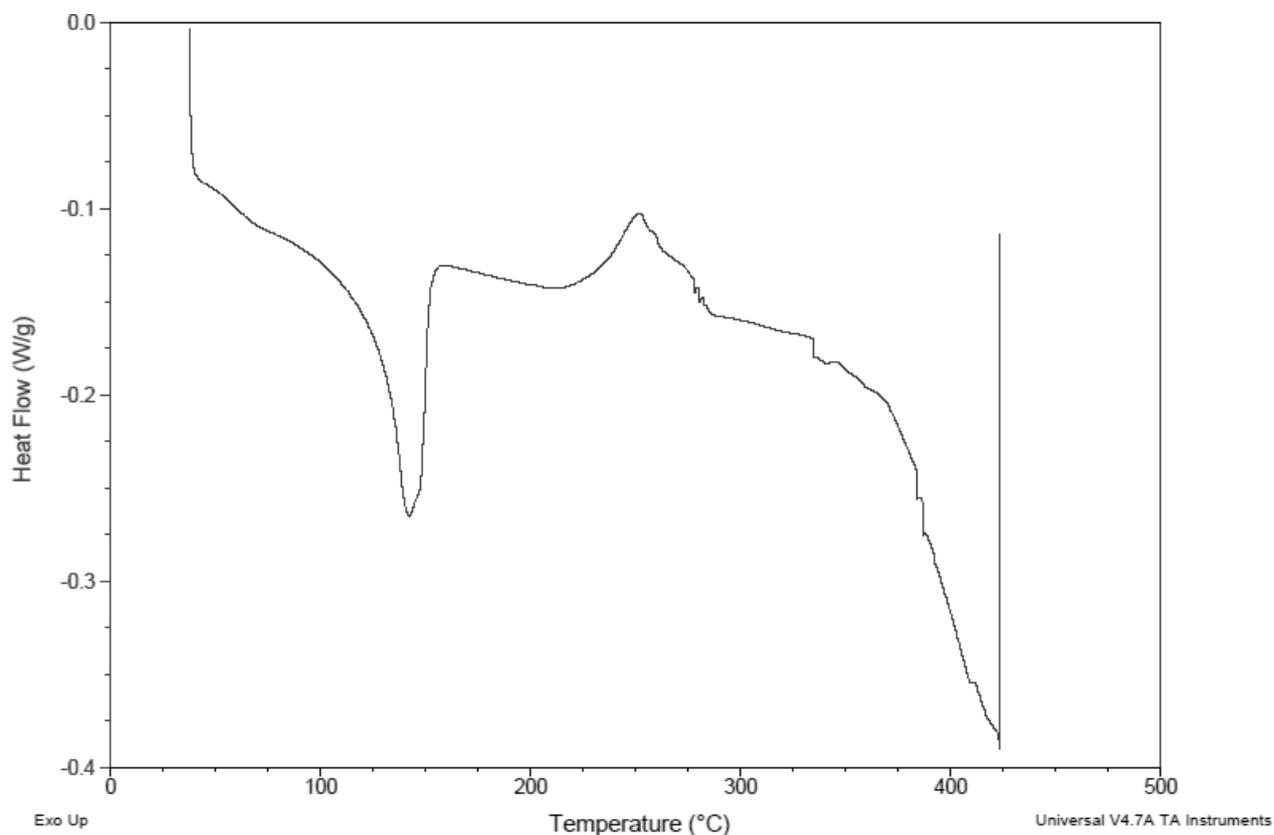


Figura 7.2 Analisi DSC di PP in elio a $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ fino a 420°C , 90 minuti di isoterma

Come si nota dal tracciato riportato in Figura 7.2, il picco di fusione è ben delineato e anche la degradazione, che ha inizio al di sopra dei 300°C. Quello che viene evidenziato è che la decomposizione termica in flusso di elio è completamente endotermica, in quanto avviene in atmosfera non ossidante e quindi non vi sono fenomeni esotermici (ossidazioni). La pirolisi è quindi un processo di natura inequivocabilmente endotermica. Osservando la medesima prova effettuata in flusso d'aria (Figura 7.3), si nota che solamente la fusione è endotermica (come facilmente prevedibile), mentre la volatilizzazione del polipropilene risulta esotermica, a causa dei fenomeni ossidativi dovuti all'ossigeno contenuto nell'aria. Se da una parte questo risulta un vantaggio, in quanto il calore può essere recuperato per preriscaldare i gas in ingresso, la decomposizione termica in atmosfera ossidante perde in selettività, con formazione di CO, CO₂, NO_x e acqua. È da rilevare un marcato picco esotermico a bassa temperatura, presumibilmente legato a sostanze volatili presenti nella matrice.

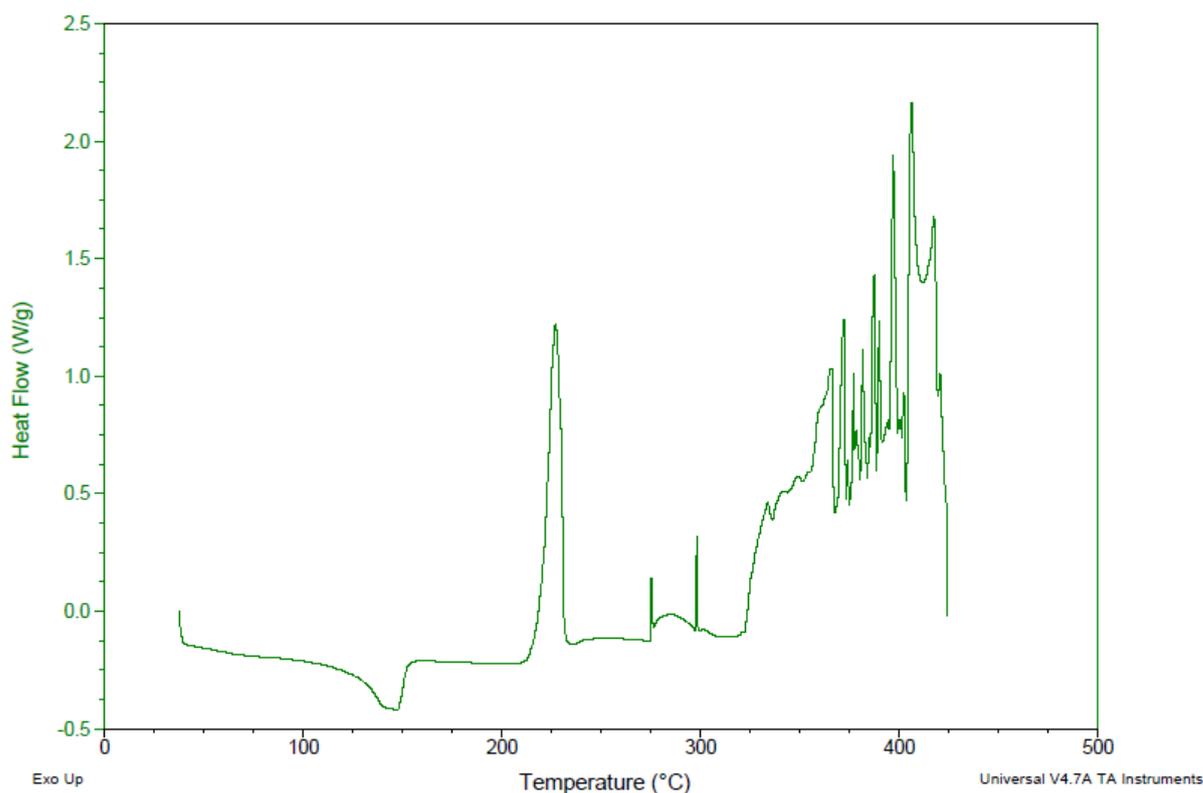


Figura 7.3 Analisi DSC di PP in aria a 5°C/min fino a 420°C, 90 minuti di isoterma

7.3 Bilancio energetico di massima

Le analisi effettuate in DSC sono state finalizzate al computo della quantità di calore necessaria per ottenere la fusione e la volatilizzazione totale del polipropilene. Dal punto di vista strettamente teorico, un polipropilene isotattico con il 100% di cristallinità fonde a circa 180°C, con un calore di fusione pari a 165 J/g e decompone a partire da 350°C (Brandrup *et al.*, 2003). I tracciati ottenuti con le analisi DSC sono stati integrati al fine di ottenere risultati quantitativi sull'esotermia ed endotermia delle transizioni di fase che avvengono nel processo di pirolisi. Di seguito vengono mostrati i risultati per le analisi in elio e aria.

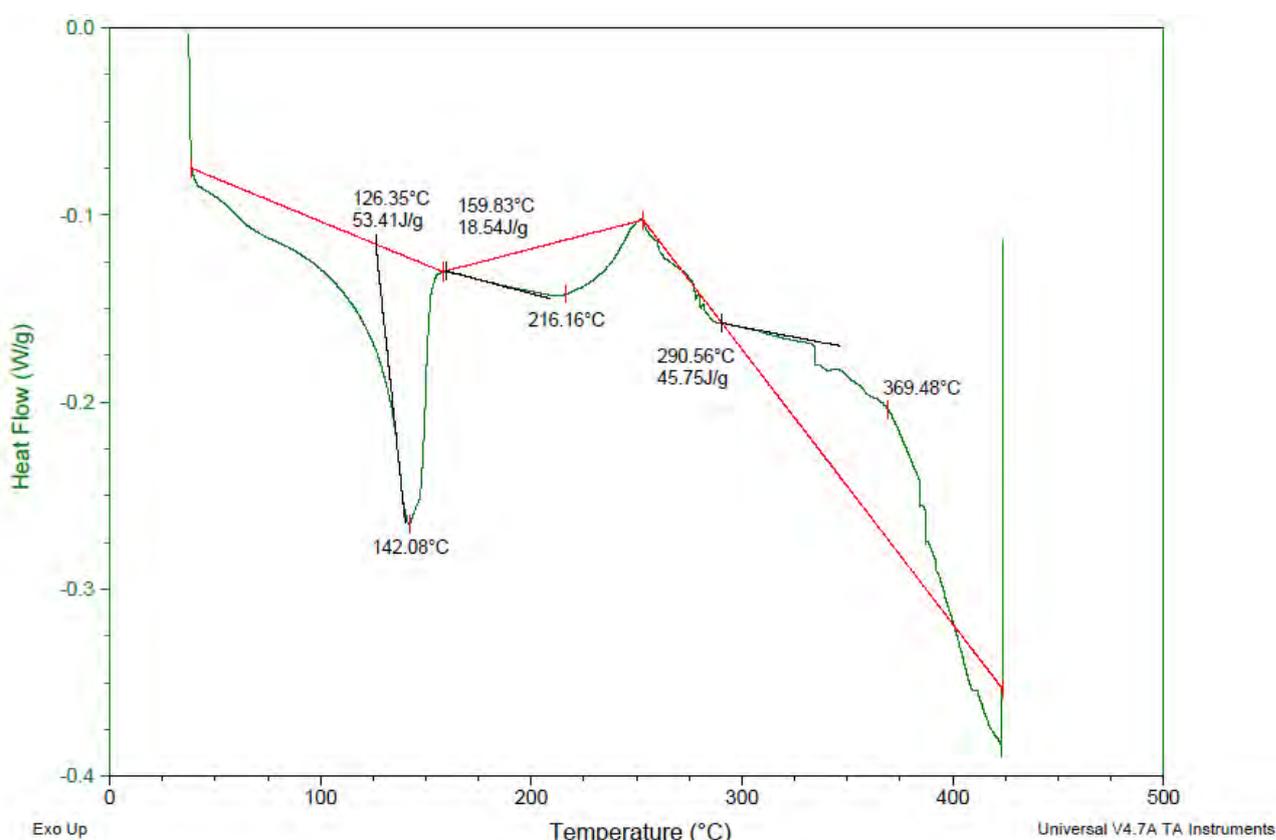


Figura 7.4 Analisi integrale del tracciato della DSC in flusso di elio

Come si può osservare dal grafico in figura, il polipropilene TIPPLEN R659 fonde a temperature inferiori (142°C) e il calore di fusione (53,14 J/g) è inferiore ai dati teorici. Questo è spiegabile con il fatto che le prove sperimentali sono state effettuate con un copolimero casuale con grado di cristallinità sicuramente inferiore a quello teorico e di conseguenza il calore di fusione necessario è minore. Si nota inoltre che la degradazione in DSC inizia prima dei 300°C, con un repentino aumento del flusso di calore assorbito oltre i 370°C. Globalmente il bilancio entalpico fornisce un $\Delta H > 0$; a fronte di una fusione

necessariamente endotermica, si ha un ΔH di reazione positivo che rende la pirolisi in flusso di elio un processo con un fabbisogno energetico pari a 117 J/g. Considerando che la quantità di campione pirolizzata nei vari test è pari a 1 g, la quantità di energia termica richiesta è di 117 J.

Le analisi DSC effettuate in flusso d'aria hanno dato risultati differenti per quanto concerne il bilancio entalpico globale, come si può osservare in Figura 7.5. A fronte di una fusione con una quantità di calore assorbito pari a 55,18 J/g (valore simile a quello calcolato in elio, a meno dell'errore sperimentale), vi sono diversi picchi esotermici, il primo dei quali indica la prima ossidazione del polimero (226,9°C) ed è seguito da degradazioni ossidative successive.

La temperatura di fusione si discosta leggermente da quella ottenuta dall'analisi in elio e anche dal valore segnato sulla scheda tecnica (143°C), sicuramente per qualche errore di tipo sperimentale. Globalmente il ΔH è negativo ed è pari a -801,11 J.

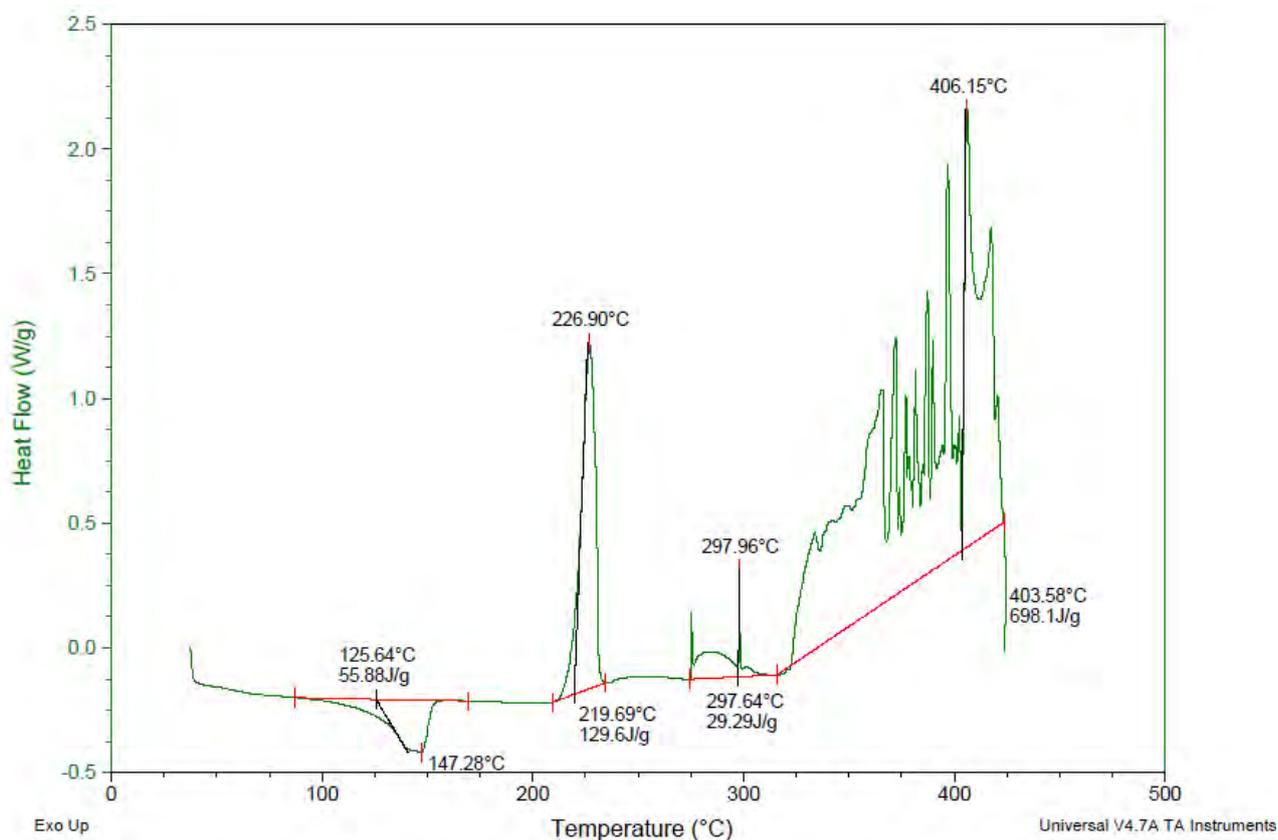


Figura 7.4 Analisi integrale del tracciato della DSC in flusso di aria

Queste analisi hanno valore preliminare. La discordanza fra i calore di fusione misurati e riportati in letteratura va certamente chiarita. Inoltre la presenza di tratti isotermi sia nelle

misure in inerte che in atmosfera ossidante vanifica il calcolo dei ΔH attraverso gli integrali. Queste misure andranno certamente approfondite in modo più rigoroso.

Dal punto di vista energetico sarebbe indubbiamente più vantaggioso bruciare la plastica, ma l'unico ricavato sarebbe il calore, mentre con la pirolisi si possono ottenere combustibili più versatili, a fronte di un costo energetico

La pirolisi, tuttavia, oltre a essere caratterizzata da un'endotermia modesta, presenta il vantaggio di una maggiore selettività, in quanto si ottengono solamente composti di C e H.

La sostenibilità dei processi di decomposizione termica selettiva va discusso considerando il potere calorifico dei prodotti gassosi, verificando se la loro combustione potrebbe sostenere la richiesta di energia del processo di decomposizione, che come abbiamo visto è endotermico.

Conclusioni

Il riciclo chimico per via non-catalitica del polipropilene era già stato indagato da tesi precedenti. L'utilizzo di nuove configurazioni di reattore in questo lavoro di tesi ha portato a interessanti sviluppi, mettendo in luce il ruolo fondamentale della politica termica nella manipolazione del processo stesso di pirolisi. In particolare si è dedotto che tra i parametri di operabilità caratterizzanti la pirolisi, quali *heating rate*, temperatura finale di isoterma, tempo di permanenza in isoterma del campione e tempi di residenza dei prodotti della decomposizione nel reattore, quello che incide in misura maggiore sulla produzione privilegiata di oli rispetto ai prodotti gassosi è il tempo di residenza dei prodotti volatili. Aumentando quest'ultimo le rese in oli crescono a discapito della produzione di gas incondensabili. Il tempo di residenza all'interno del reattore è manipolabile diminuendo la portata di gas carrier in transito attraverso lo stesso oppure aumentando lo sviluppo longitudinale del tubo di reazione, a parità di portata di carrier flussata. Si è optato per la seconda soluzione, in quanto diminuendo eccessivamente le portate di gas in transito attraverso il reattore si erano verificati fenomeni di *backflow* con formazione di condense sul tappo superiore del reattore, antecedente il campione. Nel primo apparato sperimentale (più corto) una diminuzione della portata di elio da 50 a 30 mL/min ha portato a un aumento nella produzione netta di oli dal 54 al 64% circa e a una concomitante e indesiderata produzione di residuo solido sul fondo del reattore, aumentata fino al 10% in peso nel caso si utilizzi una singola zona riscaldata, che non riesce a mantenere le temperature al fondo adeguatamente alte. L'introduzione di un controllo autonomo della temperatura al fondo del reattore ha determinato un sensibile aumento della stessa con conseguente diminuzione della deposizione di residuo ceroso; tuttavia a ciò non è corrisposto un aumento nella resa in oli raccolti nel condensatore, segno che eventuali depositi sono stati preferenzialmente convertiti in prodotti gassosi piuttosto che liquidi. Un altro problema insito nel doppio controllo termico in un reattore dalle ridotte dimensioni longitudinali è l'eccessiva influenza reciproca tra i regolatori dovuta alla vicinanza tra gli elementi riscaldanti e alla non trascurabile conducibilità termica dell'acciaio.

Per ovviare a questi impedimenti è stato concepito e messo in esercizio un reattore di pari diametro e maggiori dimensioni longitudinali (quasi quattro volte più lungo del precedente),

per mezzo del quale si sono realizzati due obiettivi fondamentali: il disaccoppiamento del controllo termico finalizzato a manipolare la reazione di pirolisi in modo selettivo agendo sulla sola temperatura e l'aumento dei tempi di permanenza interni con conseguente incremento della produzione di oli. E' stato quindi realizzato un sistema *stepwise* in un unico tubo di reazione: la parte superiore, dotata di un controllo di temperatura indipendente, è adibita alla sola conversione del campione e i prodotti della degradazione vengono convogliati nella zona di mantenimento e raccolta frazionata degli oli, caratterizzata da un doppio controllo termico in grado di manipolare la resa globale in oli e la distribuzione degli stessi. A parità di portata di carrier (50 mL/min) la resa globale è aumentata (70-80% in peso), in quanto si è scoperto che un incremento della temperatura oltre i 400°C nella sezione a valle del crogiolo mantiene i gas caldi e favorisce cracking successivi che portano alla produzione privilegiata di oli rispetto ai gas, anche se salendo eccessivamente di temperatura (sopra i 445°C) la resa globale in oli ha una deflessione. La distribuzione degli oli sui piatti del sistema di raccolta frazionata è invece condizionata dalla politica termica imposta subito a monte di questo: aumentando la temperatura a monte dei piatti, la distribuzione degli oli tende a spingersi verso il basso (aumentando nel condensatore e al fondo e diminuendo sui piatti superiori) e quindi verso la produzione di leggeri, ma ciò non influisce sulla resa globale, che a parità degli altri parametri si mantiene costante. Va rimarcato che in pressoché tutte le configurazioni la conversione del polimero è stata totale.

Per quanto riguarda l'analisi dei composti prodotti nel primo impianto sperimentale, contrariamente a quanto visto in letteratura, gli oli raccolti nel condensatore hanno mantenuto il medesimo *fingerprint* indipendentemente dalla variazione dei parametri di operabilità del processo di pirolisi (*heating rate*, tempo di permanenza di isoterma, temperatura finale di isoterma, tempo di permanenza dei gas nel reattore) e dalla temperatura di condensazione (2-15°C). La distribuzione delle frazioni del residuo solido ceroso raccolto sul fondo del reattore, invece, è stata spostata verso i leggeri; si è cercato di spiegare ciò con l'aumento della temperatura di circa 100°C al fondo dovuto al controllo termico indipendente ad essa applicato, tuttavia questa idea è stata smentita nel corso dell'esercizio del nuovo reattore, in quanto gli oli raccolti a temperature analoghe nella zona (non riscaldata direttamente) di condensazione presentavano cromatogrammi totalmente diversi da quelli ottenuti per gli oli prodotti con il vecchio apparato sperimentale. Oltretutto le diverse temperature monitorate sui piatti (237°C sul piatto mediano e 135°C al fondo, ad esempio), distanziati tra loro solo 6 cm

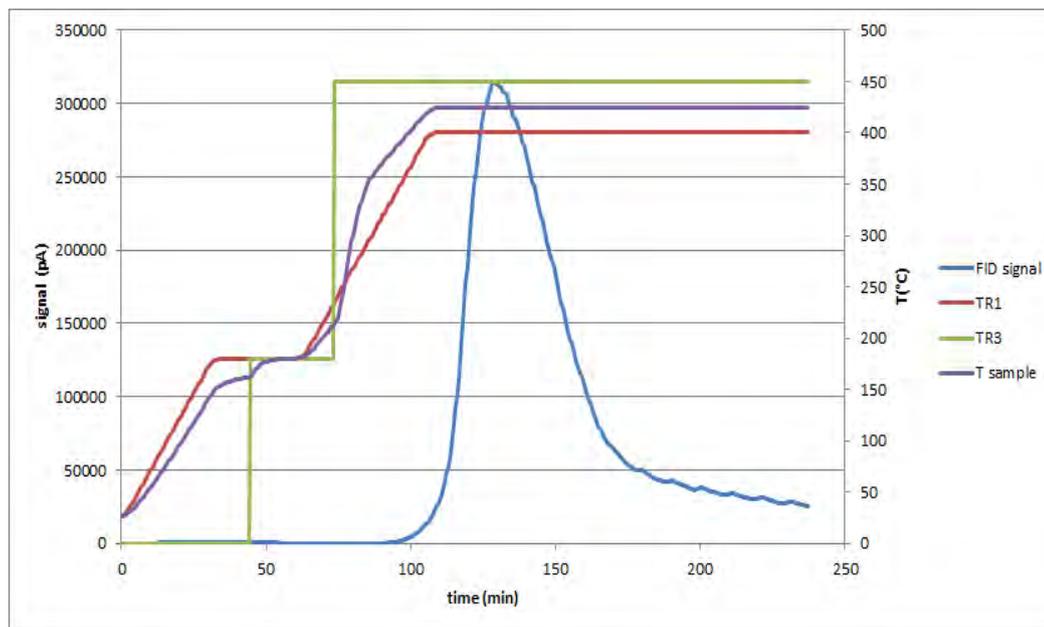
in una zona di raffreddamento non vincolato, non hanno avuto effetti sulla composizione, che è rimasta identica a meno di differenze circoscrivibili alle abbondanze relative dei componenti. Gli oli raccolti nel condensatore hanno mantenuto il medesimo *fingerprint* di quelli del reattore precedente, a meno delle frazioni pesanti: si nota infatti che queste ultime tendono a condensare dentro al reattore: il range finale degli oli è C8-C25. La distribuzione di composizione degli oli è in accordo con quella illustrata dalla letteratura ed è caratterizzata da un'elevata quantità di insaturi, sintomo di prevalenza della reazione di β -scissione su quella di *hydrogen chain transfer*.

In accordo con le scarse quantità di oli raccolte sul piatto superiore e sulla difficoltà nell'ottenere frazioni diverse e utili in un sistema di condensazione frazionata, quest'ultimo si è rivelato essere sovradimensionato per gli scopi; il piatto superiore potrebbe essere tranquillamente eliminato con risultati identici per quanto riguarda la separazione di frazioni pesanti e leggere. Il sistema di condensazione frazionata comunque si è rivelato utile ai fini della raccolta dei componenti pesanti, con alleggerimento finale degli oli di pirolisi raccolti nel condensatore.

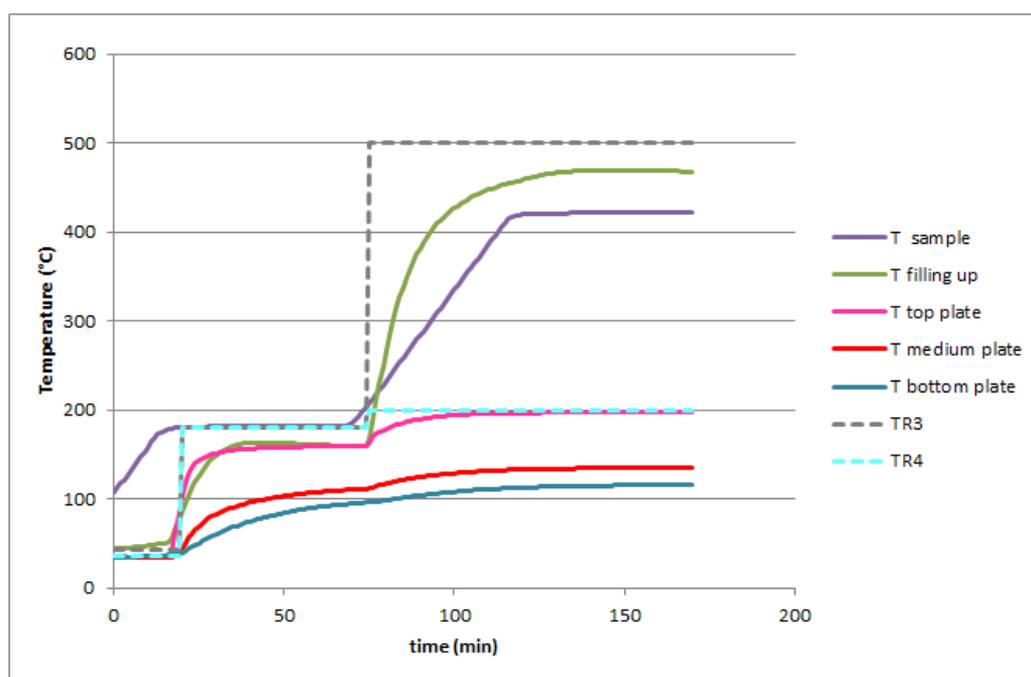
In conclusione riteniamo di poter affermare che la pirolisi non-catalitica di polipropilene rappresenta una valida alternativa di riciclo chimico delle materie plastiche; è passibile di sviluppi futuri, in quanto fornisce un'ottima resa in frazioni liquide utilizzabili come *fuels*, elevabili al rango di benzine o gasoli tramite successive separazioni o trattamenti. E' inoltre un processo *green*, privo di emissioni di CO₂, NO_x ed è caratterizzato da un'elevata selettività in termini di idrocarburi, che compensa l'endotermia del processo; un'applicazione alla scala industriale sarebbe possibile utilizzando un inerte di basso costo, come il vapore, e sfruttando il potere calorifico dei gas emessi (20% del totale) per sostenere l'endotermia della reazione.

Appendice A

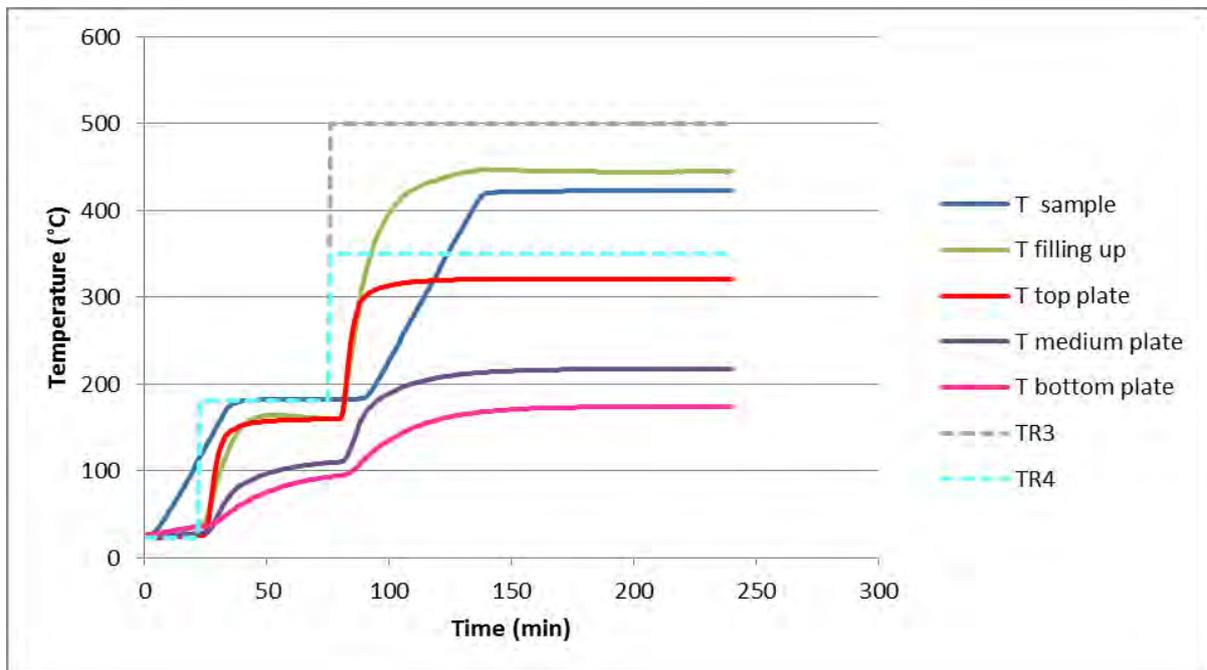
A.1 PROFILI TERMICI DISACCOPIAMENTO CAPITOLO 4 CON SEGNALE FID



A.2 Profili Termici Capitolo 5: TR1: 420°C, TR3: 500°C, TR4: 200°C



Profili Termici Capitolo 5: TR1: 420°C, TR3: 500°C, TR4: 350°C



Appendice B

B.1 Programma Matlab usato per elaborazione dati del GC 6890

```

function analisi_Openlab
% programma per analizzare misure fatte col GC6890 ed elaborate tramite
% matlab e Openlab. L'accoppiamento con le T avviene prendendo i valori dal
% file .dat generato da matlab (pc pyro)
%
clear all
close all
% ===== directory dei dati
dir = 'C:\Documents and Settings\canu_lab\My
Documents\Dropbox\CreLab\Singoli Progetti\FRANCESCA\Matlab\';

% ===== lettura dati
prova = '11_11_14';
f1 = (strcat(prova, '_FID.txt')); % acquisizione dati da FID
f2 = (strcat(prova, '_TCD.txt')); % acquisizione dati da TCD
f3 = (strcat(prova, '.dat')); % acquisizione temperatura

% read GC file.Area
% estrae le info generali sul FID
fid1 = fopen([dir f1]);
tline = fgetl(fid1); % 1st line
tline= fgetl(fid1); % 2nd line
dum=strread(tline,'%s','delimiter','\t');
Nrec = str2num(cell2mat(dum(3))); % N of gc data
tline = fgetl(fid1); % 3rd line (columns headings)
dum=strread(tline,'%s','delimiter','\t');
Ncol = length(dum);

Nc = Ncol-10; % Numero di specie; assume che le prime 9 colonne siano
sempre tali e le specie siano dalla 10a in avanti
NomiFID = dum(11:end);

% ciclo su tutte le analisi
for i = 1:Nrec
    tline = fgetl(fid1); % first data row
    dum=strread(tline,'%s','delimiter','\t');
    d=strread(char(dum(1)),'%d','delimiter','/'); % date d/m/y
    h=strread(char(dum(2)),'%s','delimiter',' '); % time h/m/s
    t=strread(char(h(1)),'%d','delimiter','.');

    if length(h)>1
        if strcmp(h(2),'PM') && t(1)~=12
            t(1) = t(1)+12;
        end
        if strcmp(h(2),'AM') && t(1)==12
            t(1) = 0;
        end
    end
    tGC(i) = datenum([d(3),d(2),d(1),t]); % time as serial
number

```

```

    tGC(i) = tGC(i)+(60/1440); % correzione
dell'ora: openlab sincronizza con un'ora in anticipo. in termini seriali 2h
= 120/1440

    for j=1:Nc, AreasFID(i,j) = str2num(cell2mat(dum(10+j)));
    end
end
tGCm = min(tGC);
tGCM = max(tGC);
% plot(tGC-tGC(1)) % per verifica del vettore tempo tGC
[tGC,ix] = sort(tGC); % riordina le analisi GC, nel caso non
fossero tutte successive
AreasFID = AreasFID(ix,:);

% %estrae le info su TCD
fid2 = fopen([dir f2]);
tline = fgetl(fid2); % 1st line
tline = fgetl(fid2); % 2nd line
dum=stread(tline,'%s','delimiter','\t');
Nrec = str2num(cell2mat(dum(3))); % N of gc data
tline = fgetl(fid2); % 3rd line (columns headings)
dum=stread(tline,'%s','delimiter','\t');
Ncol = length(dum);
Nc = Ncol-10; % Numero di specie;assume che le prime 9 colonne siano
sempre tali e le specie siano dalla 10a in avanti
NomiTCD = dum(11:end);

% ciclo su tutte le analisi
for i = 1:Nrec
    tline = fgetl(fid2); % first data row
    dum=stread(tline,'%s','delimiter','\t');
    d=stread(char(dum(1)),'%d','delimiter','/'); % date d/m/y
    h=stread(char(dum(2)),'%s','delimiter',' '); % time h/m/s
    t=stread(char(h(1)),'%d','delimiter','.');

    if length(h)>1
        if strcmp(h(2),'PM') && t(1)~=12
            t(1) = t(1)+12;
        end
        if strcmp(h(2),'AM') && t(1)==12
            t(1) = 0;
        end
    end
    tGC(i) =datenum([d(3),d(2),d(1),t]); % time as serial
number
    tGC(i) = tGC(i)+(60/1440); % correzione
dell'ora: openlab sincronizza con un'ora in anticipo. in termini seriali 2h
= 120/1440

    for j=1:Nc, AreasTCD(i,j) = str2num(cell2mat(dum(10+j)));
    end
end
tGCm = min(tGC);
tGCM = max(tGC);
% plot(tGC-tGC(1)) % per verifica del vettore tempo tGC
[tGC,ix] = sort(tGC); % riordina le analisi GC, nel caso non
fossero tutte successive
AreasTCD = AreasTCD(ix,:);

```

```

% ricerca delle T corrispondenti
fid3 = fopen([dir f3]);
ant = 0.0; % ant*1440 = minuti prima dell'acquisizione del primo segnale GC
post = 0.0; %post*1440 = minuti dopo l'ultima acquisizione del GC
i=0;
j=0;
while 1
    tline = fgetl(fid3);
    dum = strread(tline,'%s','delimiter',' ');
    % dum = strread(tline,'%s','delimiter','\t');
    d = strread(char(dum(1)),'%d','delimiter','/'); % date d/m/y
    t = strread(char(dum(2)),'%d','delimiter','.'); % time hh.mm.ss
    t = datenum([d(3),d(2),d(1),t]); % time as serial
number
    t=t-(1.5/1440);
    if t>tGCm-ant % da circa 10 min prima del primo tempo di analisi
        i = i + 1;
        tT(i)= t; % vettore del tempo della T durante la prova
        Tm(i) = str2num(cell2mat(dum(6))); % T della 6a colonna
corrispondente a T media
        Ts(i) = str2num(cell2mat(dum(10))); % T della 10a colonna
corrispondente a T sample
        Tb(i) = str2num(cell2mat(dum(11))); % T della 11a colonna
corrispondente a T bottom
        if t>tGCM+post % fino a circa 10 min dopo l'ultimo tempo di
analisi
            break
        end
    end
end
% interpolazione dati per determinare l'accoppiamento (TGC,Areas)
tGC = (tGC-tT(1))*1440; % t dall'inizio prova, in minuti
tT = (tT-tT(1))*1440; % tempo in minuti
TGCm = interp1(tT,Tm,tGC); % interpolazione delle T
TGCs = interp1(tT,Ts,tGC);
TGCb = interp1(tT,Tb,tGC);

% ===== GRAFICI
figure(1)
[h_axes, A_lines, T_lines] = plotyy(tGC,AreasFID,tT,Ts);
legend([NomiFID;'T']);

set(gca,'Box','off');
set(0,'DefaultAxesColorOrder',jet(17));
set(get(h_axes(1),'XLabel'),'String','Time [min]');
set(get(h_axes(1),'YLabel'),'String','Areas');
set(get(h_axes(2),'YLabel'),'String','Temperature [°C]');
set(h_axes(1),'YTick',0:0.1:1.1);
% set(h_axes(1),'Ylim',[0 1.1]);
set(h_axes(2),'YTick',20:20:500);
set(h_axes(2),'Ylim',[20 500]);
set(A_lines,'linestyle','--','linewidth',1.5,'marker','x');
set(T_lines,'linestyle','-','linewidth',2);
title('Analisi gas FID')
grid on

figure(3)
[h_axes, A_lines, T_lines] = plotyy(tGC,AreasTCD,tT,Ts);

```

```

legend([NomiTCD;'T']);

set(gca,'Box','off');
set(get(h_axes(1),'XLabel'),'String','Time [min]');
set(get(h_axes(1),'YLabel'),'String','Areas');
set(get(h_axes(2),'YLabel'),'String','Temperature [°C]');
set(h_axes(1),'YTick',0:0.1:1.1);
% set(h_axes(1),'Ylim',[0 1.1]);
set(h_axes(2),'YTick',20:20:500);
set(h_axes(2),'Ylim',[20 500]);
set(A_lines,'linestyle','--','linewidth',1.5,'marker','o');
set(T_lines,'linestyle','-','linewidth',2);
title('Analisi gas TCD')
grid on

figure (2)
plot(TGCs,AreasTCD,'linestyle','--','LineWidth',1.5,'marker','x')
legend([NomiTCD]);

figure (4)
plot(TGCs,AreasFID,'linestyle','--','LineWidth',1.5,'marker','x')
legend([NomiFID]);
%%%%%%%%%%%%%%
for ins = 1:Nc

    figure(2+ins)
    cm1 = colormap(jet);

    if length(AreasTCD)>20
        numcolor = length(AreasTCD)/2;
        style = '--';
        punto = 'v';
    else
        numcolor = length(AreasTCD);
        style = '-';
        punto = 'v';
    end

    for kcolor = 1:numcolor
        perc_avanz = kcolor/numcolor;
        icol = ceil(perc_avanz*(length(cm1)-1))+1;
        if kcolor == 1
            lA=TGCs(length(TGCs)/numcolor*(kcolor-
1)+1:length(TGCs)/numcolor*kcolor);
            lB=AreasTCD(length(TGCs)/numcolor*(kcolor-
1)+1:length(TGCs)/numcolor*kcolor,ins);
        else
            lA=TGCs(length(TGCs)/numcolor*(kcolor-
1):length(TGCs)/numcolor*kcolor);
            lB=AreasTCD(length(TGCs)/numcolor*(kcolor-
1):length(TGCs)/numcolor*kcolor,ins);
        end
        title('A=A(T)');

plot(lA,lB,'linestyle',style,'Color',cm1(icol,:), 'LineWidth',1.5,'marker',p
unto), hold on
end

xlabel('Temperature [°C]')

```

```

        ylabel(strcat('Area picchi TCD',NomiTCD(ins)))

%     axis([0 500 0 1])
    fmt='%4.2f h';
    colorbar('YTick',[1 icol/2 icol]...
        , 'YTickLabel',{sprintf(fmt,0),sprintf(fmt,(tGC(end)-
tGC(1))/120),sprintf(fmt,(tGC(end)-tGC(1))/60)})
        grid on
end

% save dei grafici
for i = 1:ins+2
    figure(i)
    print('-dpng','-noui',['.\fig\' num2str(prova) '_' num2str(i)] )
end

%GRAFICI FID A vs T
for ins = 1:Nc

    figure(4+ins)
    cm1 = colormap(jet);

    if length(AreasFID)>20
        numcolor = length(AreasFID)/2;
        style = '--';
        punto = 'v';
    else
        numcolor = length(AreasFID);
        style = '-';
        punto = 'v';
    end

    for kcolor = 1:numcolor
        perc_avanz = kcolor/numcolor;
        icol = ceil(perc_avanz*(length(cm1)-1))+1;
        if kcolor == 1
            lA=TGCs(length(TGCs)/numcolor*(kcolor-
1)+1:length(TGCs)/numcolor*kcolor);
            lB=AreasFID(length(TGCs)/numcolor*(kcolor-
1)+1:length(TGCs)/numcolor*kcolor,ins);
        else
            lA=TGCs(length(TGCs)/numcolor*(kcolor-
1):length(TGCs)/numcolor*kcolor);
            lB=AreasFID(length(TGCs)/numcolor*(kcolor-
1):length(TGCs)/numcolor*kcolor,ins);
        end
        title('A=A(T)');

plot(lA,lB,'linestyle',style,'Color',cm1(icol,:), 'LineWidth',1.5,'marker',p
unto), hold on
    end

    xlabel('Temperature [°C]')
    ylabel(strcat('Area picchi FID',NomiFID(ins)))

%     axis([0 500 0 1])
    fmt='%4.2f h';

```

```
    colorbar('YTick',[1 icol/2 icol]...
    , 'YTickLabel',{sprintf(fmt,0),sprintf(fmt,(tGC(end)-
tGC(1))/120),sprintf(fmt,(tGC(end)-tGC(1))/60)})
    grid on
end

% save dei grafici
for i = 1:ins+2
    figure(i)
    print('-dpng','-noui',['.\fig\' num2str(prova) '_' num2str(i)] )
end
```

B.2 Programma Matlab usato per ridurre il numero di dati

```
function Riduzione_segnales

% il primo dato del vettore NON viene considerato se il vettore ?:
% (1,2,3,4,5,6,7)' il primo numero (intal caso 1) non viene riportato, deve
% essere fatto manualmente. Il vettore richiamato ? dal file di testo
"serie_dati.txt"

Fa0 = load('24giugno.txt','ascii');

CA = [
    ];

% il ciclo for prende un numero ogni 150 volori del vettore, corrisponde ad
% un valore ogni 30 secondi

    for j = 150:150:71519 %cambiare a seconda del numero del vettore

Ca = Fa0(j);
CA = [CA Ca];

    end

format long
disp(CA');

end
```

TECHNICAL DATA SHEET

POLYPROPYLENE TIPPLEN R 659

RANDOM COPOLYMER FOR EXTRUSION

TIPULIN / TIPOLEN / TIPPLEN / TATREN / BRALEN

The joint product portfolio of TVK and SLOVNAFT provides infinite opportunities

DESCRIPTION

TIPPLEN R 659 is a random copolymer polypropylene for extrusion. This grade is formulated with a new generation nucleating agent, so the product shows excellent optical properties (transparency and gloss).

APPLICATIONS

TIPPLEN R 659 is recommended for blow moulded bottles for detergents, toiletries and flat mineral water, where the higher gas-permeability than PVC and PET is no problem. This grade is well suited for extruded sheet for stationery folder and thermoforming articles.

TIPPLEN R 659 is suitable for food contact. The product complies with Food Contact Regulations.

PROPERTIES

	Test method	Unit	Typical value
MFR (230 °C /2.16 kg)	ISO 1133-1	g/10 min	2
Flexural Modulus *	ISO 178	MPa	1150
Modulus of Elasticity in Tension *	ISO 527-1,2	MPa	1050
Tensile Strength at Yield *	ISO 527-1,2	MPa	29
Tensile Strain at Yield *	ISO 527-1,2	%	12
Izod Impact Strength (notched, 23 °C) *	ISO 180/A	kJ/m ²	24
HDT (0.45 MPa) *	ISO 75-1,2	°C	78
Rockwell Hardness *	ISO 2039/2	R scale	78

* Typical properties, not to be used as specifications. Average mechanical property values of several measurements carried out on standard injection-moulded test specimens prepared in accordance with ISO 1133-2.

PROCESSING

TIPPLEN R 659 can be used in conventional extrusion machines.
Recommended processing temperature 185 – 230 °C.

Riferimenti bibliografici

Achilias D.S., C. Roupakias, P. Megalokonomos, A.A. Lappas, E.V. Antonakou (2007). Chemical recycling of plastic wastes made from polyethylene and polypropylene. *Journal of Hazardous Materials* 149 (2007) 536-542

Aguado J., D. Serrano, Feedstock Recycling of Plastic Wastes, *RSC Clean Technology monographs*, The Royal Society of Chemistry (1999)

Al-Salem S.M., P. Lettieri, J. Baeyens (2009). Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review. *Waste Management* 29 (2009) 2625-2643

Beyler Craig L. and Marcelo M. Hirschler. Thermal Decomposition of Polymers. *SPFE Handbook of Fire Protection Engineering, Section One, Chapter 7, 110-131. NFPA (2008).*

Bockhorn H., A. Hornung, U. Hornung, D. Schawaller (1998). Kinetic study on the thermal degradation of polypropylene and polyethylene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 48 (1999) 93-109

Brandurp J., E. H. Immergut, E. A. Grulke. Isotactic Polypropylene. *Polymer Handbook*, 4th Edition, Wiley (2003)

Cozzani Valerio, Cristiano Nicoletta, Mauro Rovatti, Leonardo Tognotti (1997). Influence of gas phase reaction on the product yields obtained in the pyrolysis of polyethylene. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997, 36, 342-348

Della Zassa M., M. Favero, P. Canu (2010). Two-step selective thermal depolymerization of polyethylene. Feasibility and effect of devolatilization heating policy. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 87 (2010) 248-255

Horvat N., Flora T.T. Ng (1998) Tertiary polymer recycling: study of polyethylene thermolysis as a first step to synthetic diesel fuel. *Fuel* 78 (1999) 459-470

Kim Seung-Soo, Seungdo Kim (2003) Pyrolysis characteristics of polystyrene and polypropylene in a stirred batch reactor. *Chemical Engineering Journal* 98 (2004) 53-60

Luda Maria Paola, Riccardo Dall'Anese (2014) On the microstructure of polypropylenes by pyrolysis GC-MS. *Polymer Degradation and Stability* 110 (2014) 35-43

McCaffrey W.C., M.R. Kamal & D.G. Cooper (1994). Thermolysis of polyethylene. *Polymer Degradation and Stability* 47 (1995) 133-139

Serrano D.P., J. Aguado, J.M. Escola, J.M. Rodriguez, G. San Miguel (2004). An investigation into the catalytic cracking of LDPE using Py-GC/MS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 74 (2005) 370-378

Wang H., D. Chen, G. Yuan, X. Ma, X. Dai (2012). Morphological characteristics of waste polyethylene/polypropylene plastics during pyrolysis and representative morphological signal characterizing pyrolysis stage. *Waste Management* 33 (2013) 327-339.

Williams Paul T., Elizabeth A. Williams (1998). Fluidised bed pyrolysis of low density polyethylene to produce petrochemical feedstock. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 51 (1999) 107-126