



**Politecnico
di Torino**

Politecnico di Torino

Corso di Laurea Magistrale in
Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili

A. A. 2020/2021

Sessione di Laurea dicembre 2021

**Processo continuo per la
depolimerizzazione del polietilene
tereftalato: produzione di acido
tereftalico tramite idrolisi**

Progettazione, simulazione del processo e valutazione economica.

Relatori:

Alessandro Hugo Antonio Monteverde

Samir Bensaid

Debora Fino

Candidato:

Giorgio Catalano

Sommario

1	Panoramica sul riutilizzo delle plastiche	3
1.1	Gestione dei rifiuti in UE	3
1.2	Metodi per il riciclaggio.....	4
2	Riciclaggio chimico del PET.....	8
2.1	Considerazioni economiche sul riciclaggio del PET	9
3	Idrolisi termica neutra.....	11
3.1	Panoramica sui metodi di degradazione termica.....	11
3.2	Idrolisi del PET	12
3.3	Prospettive future	13
3.4	Dati di riferimento.....	16
4	Descrizione del processo.....	19
4.1	Pretrattamento – dalla bottiglia ai fiocchi	19
4.2	Sezione di reazione – dal PET al TPA.....	21
4.3	Downstream.....	22
4.3.1	Filtrazione – Filtro a tamburo rotante sottovuoto.....	22
4.3.2	Tattamento della fase solida – Essiccatore a microonde sottovuoto.....	23
4.3.3	Tattamento della fase liquida – Treno di distillazione.....	24
4.4	Tattamento acque.....	25
5	Design del reattore.....	28
5.1	Dimensionamento.....	30
5.1.1	Concetti preliminari per sistemi oscillanti.....	31
5.1.2	Procedura di dimensionamento.....	34
5.2	Sistema oscillante.....	36
5.3	Sistema di riscaldamento	37
6	Impostazione della simulazione	38
6.1	Crusher	38
6.2	Sistema di alimentazione	40
6.3	Reattore.....	42
6.4	Filtrazione ed essiccazione – Recupero del TPA.....	43

6.5	Distillazione – Recupero dell’EG.....	45
7	Valutazione economica con ASPEN PROCESS ECONOMIC ANALYZER (APEA)	47
7.1	Costi operativi e costi fissi di esercizio	49
7.2	Valutazione del Capitale fisso	51
7.3	Analisi costo del venduto	52
8	Conclusioni	54
	Appendice A - <i>Main Flowsheet</i>	56
	Appendice B – <i>Dati del reattore OPFR</i>	57
	Appendice C – <i>Dati apparecchiature</i>	58
	Riferimenti.....	60

1 Panoramica sul riutilizzo delle plastiche

1.1 Gestione dei rifiuti in UE

Il termine "plastica" si riferisce ai polimeri sintetici diffusi nella società moderna sotto forma di imballaggi, abbigliamento e attrezzature sportive, dispositivi biomedicali, componenti elettronici e altre innumerevoli applicazioni. Sfortunatamente, la maggior parte di queste materie plastiche vengono ottenute a partire da materie prime non rinnovabili, come petrolio e gas naturale, e utilizzando e tecniche di lavorazione ecologicamente devastanti. Per questo motivo, da diversi anni gli sforzi della comunità scientifica sono volti verso la ricerca di nuove tecnologie per il riciclaggio e il riutilizzo della plastica.

Per identificare il materiale di cui è fatto un articolo, per facilitare il riciclaggio o altri tipi di ritrattamento vengono utilizzati i codici di riciclaggio. Fin dalla loro introduzione, i codici di riciclaggio, costituiti da un logo di frecce che si susseguono e il codice della resina corrispondente, sono stati spesso utilizzati come indicatore di riciclabilità, ma la presenza di un codice su un prodotto in plastica non indica necessariamente che il materiale sia riciclabile, così come la sua assenza non significa che l'oggetto sia necessariamente non riciclabile. Oltre che per le resine polimeriche sono stati sviluppati codici per batterie, materiale organico, vetro, metalli, carta e plastica.



Figura 1: esempio di codice di riciclaggio.

Mentre i paesi dell'Unione Europea adottano codici definiti dalla Commissione Europea, gli altri paesi adottano codici diversi: negli Stati Uniti, per esempio, viene adottata la direttiva "ASTM D7611—Standard Practice for Coding Plastic Manufactured Articles", che conta un numero inferiore di codici, mentre il sistema di identificazione dei polimeri cinese ha sette diverse classificazioni di plastica, cinque diversi simboli per i percorsi post-consumo e 140 codici di identificazione.

Negli ultimi decenni l'utilizzo di plastica monouso è aumentato vertiginosamente in tutti i settori, e con esso la necessità di trovare modi per il riciclo della plastica sempre più efficaci ed efficienti. In media nell'Unione Europea vengono prodotti 31 kg di rifiuti di imballaggi in plastica per persona all'anno. Ciò equivale a 15,8 milioni di tonnellate di rifiuti di imballaggi in plastica

generati ogni anno. Per tutti gli Stati membri, tale importo è aumentato costantemente nell'ultimo decennio (Eurostat, 2018).

A livello globale, viene raccolto meno del 14% dei rifiuti di plastica e, di questo, meno del 9% viene riciclato e riutilizzato (MacArthur, 2017), determinando un rapido accumulo delle plastiche nell'ambiente, dove si degradano lentamente in microplastiche e rilasciano sostanze chimiche tossiche. Le microplastiche sono state trovate ovunque, nelle spiagge delle isole del Pacifico, nella neve delle Alpi, nel ghiaccio artico e nella Fossa delle Marianne. Nell'Unione Europea, rispetto al 2005, il tasso di riciclaggio dei rifiuti di imballaggio in plastica è aumentato del 18% (dal 24% nel 2005 al 42% nel 2017). Inoltre, in sette Stati membri dell'UE, più della metà dei rifiuti di imballaggio in plastica generati è stata riciclata nel 2017 (Eurostat, 2017).

La composizione media dei rifiuti plastici urbani (MPW) in Europa destinati al riciclo variano sensibilmente a seconda della regione geografica in cui vengono prodotti, ma in generale sono costituiti da plastiche dure e imballaggi. In particolare, le specie chimiche coinvolte sono principalmente polimeriche, come Polietilene (HDPE, LDPE), Polietilene tereftalato (PET), Polipropilene (PP), Polistirene (PS), Policarbonato (PC), Poliuretano (PUR), Stirene-butadiene (SB), Polifenilenossido (PPO), Polimetilmetacrilato (PMMA), Polivinilcloruro (PVC), Polivinilalcol (PVA), ecc. (N. Miskolczi, 2004).

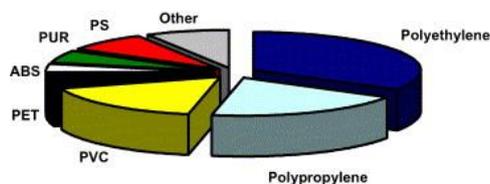


Figura 2: Composizione media dei rifiuti plastici urbani.

Gli sforzi per riciclare i rifiuti di plastica sono cresciuti in modo esorbitante negli ultimi due decenni, ma le sfide associate allo sfruttamento della plastica post-consumo come materia prima per nuovi prodotti sono, al momento, abbastanza complicate da rendere la plastica riciclata una alternativa scarsamente competitiva e poco pratica.

1.2 Metodi per il riciclaggio

Gli obiettivi per il riciclaggio dei rifiuti di imballaggio sono inclusi nel piano d'azione dell'UE per l'"economia circolare", che mira a mantenere il più a lungo possibile il valore di prodotti,

materiali e risorse reimmettendoli nel ciclo del prodotto al termine del loro utilizzo, riducendo al minimo la generazione di rifiuti. Questo processo comincia proprio all'inizio del ciclo di vita di un prodotto, in fase di progettazione. In quest'ottica, gli sforzi nella ricerca sul riciclaggio delle materie plastiche sono volti verso il recupero delle materie prime o al riutilizzo sotto forma di carburanti.

La Waste Framework Directive (WFD) è la direttiva europea di riferimento sui rifiuti e stabilisce i concetti e le definizioni di base relativi alla gestione dei rifiuti, comprese le definizioni di rifiuti, riciclaggio e recupero. Inoltre, la Direttiva introduce il principio di "chi inquina paga", la "responsabilità estesa del produttore" e la "gerarchia dei rifiuti". Tale gerarchia stabilisce un ordine di preferenza per la gestione e lo smaltimento dei rifiuti e fa riferimento a 5 passaggi, inclusi nell'articolo 4 della direttiva. Questi sono:

1. **Prevenzione:** prevenire e ridurre la produzione di rifiuti.
2. **Riutilizzo** e preparazione per il riutilizzo: dare ai prodotti una seconda vita prima che diventino rifiuti.
3. **Riciclaggio:** qualsiasi operazione di recupero mediante la quale i materiali di scarto vengono ritrattati in prodotti, materiali o sostanze per gli scopi originali o per altri scopi. Include il compostaggio e non include l'incenerimento.
4. **Recupero energetico:** incenerimento dei rifiuti, pirolisi, gassificazione e altre soluzioni finaliste. Questo è generalmente un processo di "ultima istanza" quando non è più possibile ottenere un'applicazione a valore aggiunto, ma ad esso sono associate complicazioni come il rilascio di gas pericolosi e di sostanze tossiche, i costi di raccolta e bonifica di rifiuti pericolosi indesiderati e le conseguenze ecologiche.
5. **Smaltimento:** lo smaltimento dei rifiuti in discarica, necessario per tutti quei rifiuti per i quali non è disponibile ogni altro trattamento.

Nell'ottica di tale gerarchia, in riferimento alle materie plastiche, il riciclaggio è preferibile ad altri tipi trattamento come il recupero energetico o lo smaltimento in discarica. Per comprendere meglio lo stato dell'arte del riciclaggio delle materie plastiche è opportuno introdurre le tre classificazioni del riciclaggio:

- riciclaggio primario (a circuito chiuso),

- riciclaggio secondario (meccanico),
- riciclaggio terziario (chimico).

Il riciclaggio primario (a circuito chiuso) è il processo per il quale la plastica di scarto non contaminata e la trasformazione diretta di tale materiale nello stesso "nuovo" prodotto, idealmente senza perdita di proprietà. A differenza del riutilizzo, il riciclo a ciclo chiuso non è responsabilità del singolo utente, ma avviene su scala molto più ampia, con iniziative mirate di raccolta sul territorio locale. Un esempio è la filosofia del *vuoto a rendere*, per la quale un contenitore (tipicamente bottiglie di vetro) una volta svuotato viene nuovamente reso al fornitore, così che possa essere riutilizzato. Il riciclaggio primario della plastica è stato raggiunto solo per pochi particolari prodotti, come le bottiglie in PET trasparenti, per le quali esistono già schemi di raccolta dedicati che permettono un trattamento mirato. Le difficoltà del riciclaggio primario sono costituite da molti aspetti, come la presenza di coloranti e altri contaminanti, qualità delle plastiche, miscele di diverse plastiche, ecc.

Nel riciclaggio secondario (meccanico) la natura chimica del polimero rimane invariata, ma il polimero viene in qualche modo ritrattato fisicamente per uno scopo diverso rispetto al suo uso originale. Un esempio è l'utilizzo dei trucioli di gomma di pneumatici di scarto come additivo nelle pavimentazioni in gomma o nell'arredo urbano (S.M. Al-Salem, 2009). I problemi più diffusi con il riciclaggio primario e secondario sono legati alla stabilità del polimero: poiché i polimeri subiscono manipolazioni meccaniche molto intense, questi possono degradarsi, con effetti drastici sulle proprietà meccaniche del prodotto riciclato. Il riciclaggio secondario della plastica in prodotti di qualità inferiore include la decolorazione, tipicamente in nero, ma l'applicazione è limitata alle frazioni contenenti tipi plastica non troppo diversi tra loro. La necessità di rifiuti di plastica puri e non contaminati è un ostacolo significativo quando la plastica post-consumo destinata al riciclaggio è di origine mista.

Il riciclaggio terziario (chimico) comporta la decomposizione o la depolimerizzazione per il recupero di costituenti monomerici o altre sostanze chimiche ad alto valore aggiunto utilizzando processi chimici. I trattamenti del riciclaggio terziario includono la depolimerizzazione chimica, la solvolisi, cracking catalitico e termico, pirolisi, gassificazione, idrogenazione. Il prodotto ottenuto viene quindi utilizzato come materia prima per la produzione di combustibili e polimeri.

Il riciclaggio terziario è applicabile alle frazioni per le quali il riciclaggio primario e secondario non è praticabile.

L'efficienza complessiva del riciclaggio dei rifiuti di plastica inizia con il processo di selezione e pretrattamento. Diverse materie plastiche hanno proprietà diverse e necessitano di diversi metodi di riciclaggio: la presenza di plastiche contaminate nel flusso dei rifiuti può portare a reazioni di decomposizione indesiderate che diminuiscono l'efficienza del riciclaggio e altereranno il prodotto finale peggiorandone le qualità. A tale scopo vengono utilizzati diversi processi di separazione, basati sulla differenza di densità (Gent, 2009) o di altre proprietà (Guiqing Wu, 2013).

Data l'importanza contemporanea del riciclaggio della plastica, ci sono notevoli sforzi industriali per commercializzare processi basati sulle strategie per riciclare chimicamente flussi di rifiuti misti che includono sia plastiche idrolizzabili (principalmente PET) che plastiche non idrolizzabili (come PE, PP e PS). Il riciclo chimico del PET ha raggiunto uno stato più maturo a causa della relativa facilità di depolimerizzazione rispetto alle poliolefine.

2 Riciclaggio chimico del PET

Il polietilene tereftalato (PET) è un poliestere saturo composto dalle sue materie prime costituenti: acido tereftalico (TPA) e glicole etilenico (EG). Il PET è ampiamente utilizzato nella produzione di film, bottiglie e fibre grazie alla sua eccezionale stabilità termica, trasparenza, resistenza e modellabilità.

Una bottiglia in PET trasparente può essere facilmente riciclata attraverso un semplice processo di lavaggio e rifusione e utilizzata in nuovi prodotti in PET. Tuttavia, una bottiglia contaminata o colorata non può essere riciclata allo stesso modo. Le bottiglie in PET di bassa qualità, colorate o contaminate, possono essere riciclate attraverso la scomposizione chimica del PET nei suoi monomeri, la purificazione dei monomeri e la conversione in nuovo PET. Il riciclaggio chimico del PET nei suoi monomeri tramite depolimerizzazione rientra tra le alternative di trattamento più vantaggiose, in quanto costituisce il primo passo verso il riciclaggio permanente del PET.

Il PET può essere depolimerizzato in vari modi per produrre monomeri come TPA, dimetiltereftalato (DMT) e bis-2-idrossietil tereftalato (BHET). Vari metodi di depolimerizzazione del PET, come la metanolisi in metanolo liquido o vapore, la glicolisi in EG liquido e l'idrolisi in presenza di catalizzatori alcalini, sono stati sviluppati su scala commerciale e pilota. L'agente di depolimerizzazione classifica i metodi di depolimerizzazione: metanolisi, glicolisi, idrolisi, ecc.

- La glicolisi delle bottiglie in PET, che produce BHET e i suoi rispettivi oligomeri, può essere facilmente aggiunta a un impianto di produzione di PET esistente. Tuttavia, la miscela di reazione ottenuta dalla glicolisi del PET è difficile da purificare, dato che il BHET è un solido ceroso con un alto punto di fusione e rende difficoltosa la purificazione per distillazione. La glicolisi risulta essere, quindi, un'opzione di riciclaggio limitata alle fonti di PET di storia nota e di alta qualità.
- La metanolisi del PET produce DMT ed EG, materie prime necessarie per la produzione di PET. Il vantaggio principale della metanolisi è che il DMT è più facile da purificare rispetto al BHET, quindi il processo di metanolisi può trattare una materia prima PET di qualità inferiore rispetto alla glicolisi. Essendo più tollerante alla contaminazione, la metanolisi può ridurre i costi relativi alla purificazione del PET (Scheirs, 2003). Tuttavia,

la metanolisi è più dispendiosa in termini di costi di investimento e di consumi energetici rispetto alla glicolisi.

Si può pensare alla metanolisi delle bottiglie in PET come a due reazioni: una reazione eterogenea, che costituisce lo step limitante, e una reazione omogenea. Per questo, un processo ibrido di glicolisi/metanolisi parziale può essere un'alternativa praticabile per il trattamento di bottiglie in PET di bassa qualità.

- Infine, per depolimerizzare le catene di PET in TPA ed EG può essere utilizzato un processo di idrolisi. L'idrolisi del PET produce gruppi terminali idrossilici e carbossilici. Nel meccanismo idrolitico, una molecola d'acqua attacca la catena e provoca una beta-scissione, creando un terminale carbossilico. Il processo può essere eseguito in condizioni neutre, acide o basiche e il prodotto depolimerizzato può essere utilizzato direttamente negli impianti di sintesi di PET a base di TPA. Uno dei principali ostacoli alla commercializzazione del processo è la purificazione del TPA riciclato, difficile a causa della sua bassa solubilità in condizioni normali: alcune impurità nei rifiuti di PET non sono solubili in acqua e non possono essere separati mediante cristallizzazione. Per questo motivo, tutti i processi di purificazione dell'acido tereftalico sono piuttosto costosi e l'idrolisi non è ancora un'opzione commercialmente diffusa, sebbene sia stata attivamente studiata negli ultimi anni.

2.1 Considerazioni economiche sul riciclaggio del PET

Secondo diverse ricerche (Scheirs, 2003) la potenziale applicazione commerciale di tali tecnologie di riciclaggio chimico non è limitata dalla mancanza di tecnologia di depolimerizzazione: sono disponibili molteplici soluzioni di trattamento che possono essere facilmente adattate alle esigenze di potenzialità, anche oltre le 20.000 tonnellate annue, e di investimenti di capitale.

La vera chiave del successo commerciale della depolimerizzazione è il business plan dell'azienda e, in particolare, la scelta della fonte di PET, il costo delle materie prime e il valore del prodotto di depolimerizzazione. Tenendo a mente che il PET destinato alla depolimerizzazione proviene, plausibilmente, dai rifiuti in plastica di origine industriale o municipale, la differenziazione e la separazione da possibili sostanze contaminanti rappresentano dei costi aggiuntivi che possono rendere l'opzione del riciclo meno competitiva rispetto ai metodi di produzione convenzionali.

Se l'investimento in un impianto di riciclaggio deve generare un ritorno economico, sono necessari incentivi economici che spingano le aziende a preferire materie prime riciclate rispetto a quelle di sintesi. L'incertezza principale nella stima del potenziale commerciale per la depolimerizzazione del PET è, infatti, il valore dell'alternativa per produrre il polimero. Se la sintesi convenzionale o il riciclaggio meccanico possono utilizzare con profitto i materiali plastici raccolti, è improbabile che le opzioni di riciclaggio chimico e, in particolare, la depolimerizzazione raggiunga una maggiore redditività.

Cornell ha effettuato un confronto economico (Scheirs, 2003) di diversi processi per il riciclaggio di bottiglie in PET: in questo studio la metanolisi in fase vapore e la glicolisi mostrano un potenziale economico migliore rispetto all'idrolisi alcalina e neutra grazie ai minori costi di purificazione. La glicolisi mostra un basso investimento di capitale, ma il costo operativo è elevato a causa della perdita di prodotto nelle operazioni di filtrazione e dei costi di smaltimento dei mezzi di filtrazione. Il processo ibrido glicolisi/metanolisi parziale sembra essere il più promettente da un punto di vista economico.

3 Idrolisi termica neutra

3.1 Panoramica sui metodi di degradazione termica

La maggior parte degli studi sulla decomposizione chimica delle materie plastiche miste si basa sull'idrolisi in condizioni subcritiche e supercritiche, che prende anche il nome di *processo idrotermico (HTP)*, e si focalizza sull'ottimizzazione della resa in prodotti oleosi (con proprietà simili a quelle della benzina o del diesel) e la caratterizzazione di questi ultimi. Fin ora i migliori risultati in termini di conversione sono stati raggiunti con diversi polimeri, tra cui Polietilene (PE) (Kai Jin, 2020), Polietilentereftalato (PET) (Han, 2019), Polipropilene (PP) (Wan-Ting Chen, 2019), Policarbonato (PC) (Hui Jin, 2020), Stirene-butadiene (SB), Polifenilenossido (PPO), Polimetilmetacrilato (PMMA), Polivinilalcol (PVA) (dos Passos, 2020).

I prodotti risultanti dall'HTP si dividono in quattro fasi: una fase oleosa, contenente i prodotti organici più leggeri (come alchili, vinili, aromatici, alcoli ed eteri), una fase acquosa, contenente tracce dei composti organici prodotti, una fase solida, contenente composti plastici non reagiti o di reforming, e una fase gassosa, contenete i monomeri più leggeri. L'obbiettivo più auspicabile dal punto di vista del profitto economico è la produzione di oli che contengono prodotti ad alto valore aggiunto e monomeri potenzialmente utili all'industria chimica o utilizzabili come combustibili sostitutivi della benzina e del diesel. Entrambi gli aspetti (la produzione di combustibili e la presenza di monomeri nei prodotti) mostrano come l'HTP possa aumentare la circolarità dell'economia della plastica. L'HTP viene quindi ottimizzato per ottenere alte rese in oli e, in tal caso, è più appropriato riferirsi al processo come *liquefazione idrotermica (HTL)*. Diversi studi riportano, in base al composto organico di partenza, rese in oli che variano dal 50% fino a valori superiori al 90%.

Un aspetto importante che deve essere considerato nel recupero dei monomeri e delle altre sostanze chimiche a valore aggiunto dalla fase oleosa è l'effettivo post-processing dei prodotti di reazione. Infatti, la presenza di additivi, pigmentazioni e impurità (come nel caso di PET o PBT colorati) mescolati con il prodotto grezzo possono rendere difficoltosa la separazione. Lo stesso problema si pone per il trattamento simultaneo di materie plastiche con altre materie prime organiche, come ad esempio i rifiuti domestici e i fanghi di depurazione contenenti microplastiche. Inoltre, sebbene su scala di laboratorio sia stata raggiunta una certa standardizzazione delle procedure operative e della metodologia di reazione, una notevole

differenza rispetto all'HTL in scala pilota è l'utilizzo di un solvente di estrazione per isolare selettivamente il bioolio dal residuo solido e dalla frazione acquosa (Watson, 2019). Tuttavia, nell'HTL su scala pilota i prodotti di reazione sono spesso separati per densità. Quindi, il trattamento idrotermico di miscele indifferenziate di materie plastiche con e senza additivi necessita di ulteriori studi per valutare il potenziale di applicazione e la profittabilità di tale tecnologia.

Considerando queste premesse, il trattamento di materie plastiche post-consumo di natura omogenea risulta essere il processo con le migliori selettività di prodotti e semplicità di gestione: se le specie chimiche di partenza appartengono a un gruppo abbastanza ristretto o, nel migliore dei casi, viene trattata un'unica specie, è possibile risalire con maggiore facilità alle reazioni chimiche in gioco e, di conseguenza, i prodotti di tali reazioni risulteranno essere più puri e saranno più semplici da identificare e separare; inoltre, se il numero di reazioni in gioco è limitato, il controllo del processo dipende da poche variabili e, pertanto, risulta essere più semplice.

Sebbene le materie plastiche post-consumo di alta qualità possano essere difficili da reperire a causa di metodologie di raccolta spesso inadeguate, la semplicità di progettazione, la purezza dei prodotti e i maggiori profitti economici di tali processi sta spingendo sempre di più la ricerca verso alternative come la depolimerizzazione mirata e l'idrolisi dei singoli polimeri.

3.2 Idrolisi del PET

I fluidi subcritici e supercritici come l'acqua e l'alcol si sono dimostrati eccellenti mezzi di reazione per la conversione rapida e selettiva di un'ampia gamma di prodotti. In particolare, l'idrolisi rientra nella categoria del riciclaggio terziario e consiste in un processo termochimico in cui viene utilizzata acqua in condizioni subcritiche o supercritiche per convertire materia organica o plastica in sostanze chimiche ad alto valore aggiunto. Nel caso del PET, il gruppo estere funzionale presente nella plastica viene idrolizzato dall'acqua in un mezzo acido, alcalino o neutro (acqua) ad alta pressione e temperatura per rompere la catena polimerica e produrre monomeri (TPA ed EG). Nel corso della reazione di idrolisi, le catene di PET vengono ridotte a oligomeri e vengono prodotti un acido carbossilico e un alcol.



Figura 3: Reazione di idrolisi diretta del PET

L'uso di acqua subcritica per il recupero dei costituenti monomerici o altre sostanze chimiche di valore ha mostrato in letteratura, rispetto ad altri metodi, diversi vantaggi in termini di prestazioni, economia del processo e basso impatto ambientale, soprattutto perché permette di lavorare anche con plastica mista o plastica contaminata da rifiuti organici, che altrimenti verrebbe incenerita. L'idrolisi neutra, rispetto all'idrolisi alcalina e acida, evita i problemi causati dall'elevata corrosività dei fluidi di processo e la formazione di quantità significative di sali inorganici difficili da smaltire. Inoltre, l'idrolisi può essere eseguita in tempi di reazione relativamente rapidi ed è selettiva anche senza l'uso di un catalizzatore. Infine, l'acqua è facile da rimuovere dalla maggior parte dei prodotti di depolimerizzazione grazie alla loro scarsa solubilità.

L'idrolisi neutra avviene a un intervallo di temperatura tra 200°C e 300 °C e a un intervallo di pressione tra 10 bar e 40 bar e può essere condotta sia in assenza di catalizzatori che in presenza di catalizzatori di esterificazione, come acetati di metalli alcalini (Sinha, 2008), per produrre TPA ed EG ad elevata purezza.

Per promuovere l'idrolisi del PET è necessario un forte eccesso di acqua, fino a un rapporto acqua:PET di 10:1. L'idrolisi è lenta rispetto alla metanolisi e alla glicolisi, perché l'acqua è un nucleofilo più debole del metanolo e dell'EG.

3.3 Prospettive future

La maggior parte degli studi precedenti si focalizza sul processo in condizioni discontinue, pertanto per futuri studi è necessaria un'indagine sullo sviluppo di sistemi di reazione ibridi, che combinano l'efficienza dei sistemi continui con la facilità di funzionamento dei sistemi batch. La maggiore difficoltà è costituita dai sistemi di alimentazione in continuo della miscela di acqua supercritica e solidi, che è necessaria per permettere l'upscaling del processo e l'applicazione industriale.

Negli ultimi anni sono stati segnalati diversi reattori continui su scala di laboratorio: Wagner et al. ha progettato un reattore verticale a doppio tubo per liquefare le microalghe e ha ottenuto maggiori rese di bioolio rispetto ai reattori batch convenzionali (Wagner, 2017). Anche un reattore a serbatoio agitato continuo (CSTR) da 190 ml è stato utilizzato per condurre l'HTL su scala di laboratorio, anche se con rese inferiori e una maggiore distribuzione di composti chimici pesanti rispetto a un reattore batch (Barreiro, 2015).

I reattori plug flow (PFR) sono i reattori HTL continui più comuni implementati su scala di laboratorio. Esistono esempi di applicazione di reattori PFR per la trasformazione dei semi di grano essiccato in bioolio, con una resa in massa fino al 39% (Mørup, 2015), o per la conversione delle microalghe in bioolio, con rese promettenti fino al 64% (Elliott, 2013).

Secondo la letteratura, le principali sfide tecniche che devono essere affrontate per lo scale-up della tecnologia HTL dalla scala di laboratorio sono le seguenti:

- La presenza di acqua sub- e supercritica può portare a gravi problemi di corrosione del reattore (Sohail Toor, 2011).
- L'aumento del contenuto di solido nell'alimentazione del reattore aumenta la resa e l'efficienza del processo, ma richiede pompe ad alta pressione che, normalmente, non possono sopportare una massa di solidi superiore a 30%.
- La formazione di derivati del char riduce la resa e può portare a problemi di intasamento e contaminazione del prodotto.
- I catalizzatori sono suscettibili ad avvelenamento da azoto e zolfo, al coke e alla sinterizzazione e le attuali tecniche di recupero e riattivazione sono ingombranti, inefficienti e costose (Duan, 2011).
- Sono necessari dati su scala pilota per valutare le reali implicazioni economiche, ambientali e sociali della tecnologia.
- Nell'acqua presente alla fine della reazione sono presenti contaminanti potenzialmente tossici che devono essere eliminati attraverso un trattamento mirato.

Inoltre, sono pochi gli studi focalizzati sulle analisi energetiche ed economiche dell'HTL: durante la depolimerizzazione in acqua sub- e supercritica si raggiungono alte pressioni e temperature, ma il costo del processo può essere ridotto con l'integrazione energetica, utilizzando la

pressione e il calore in eccesso dei prodotti per pretrattare i reagenti e fornire energia al processo. Oltre alle analisi energetiche, sono necessari ulteriori studi per determinare la cinetica delle reazioni coinvolte durante la depolimerizzazione e la gassificazione, come anche l'influenza di altri solventi, catalizzatori, e il rapporto di caricamento materiale/solvente.

3.4 Dati di riferimento

Le condizioni di reazione per il processo in esame in questo documento di basano sui risultati riportati da uno studio dell'università di Maribor, Slovenia (Valh, 2020), nel quale è stata testata l'idrolisi a diverse viscosità intrinseche del PET e in diverse condizioni di depolimerizzazione. Come affermato dagli autori, lo studio si concentra principalmente sulla purezza della frazione solida, sul recupero ad alto rendimento del TPA e all'individuazione dei composti nella miscela post-reazione.

Dal punto di vista teorico, la completa depolimerizzazione del PET conduce ai due costituenti monomerici, ovvero TPA ed EG. Considerando la massa molare dell'unità ripetitiva del PET (192,161 g/mol) e le masse molari dei segmenti (62,068 g/mol e 166,133 g/mol per EG e TPA rispettivamente), è possibile ottenere la resa massima teorica in TPA come rapporto tra la massa molare del TPA e la massa molare dell'unità ripetitiva di PET, pari all'86,45%. La resa massima teorica consente di valutare la performance del processo e viene presa come base per calcolare la resa effettiva del processo.

$$MAX Yield_{TPA} = \frac{MW_{TPA}}{MW_{[PET]}} = \frac{166,133}{192,161} = 0,8645 = 86,45\%$$

La campagna sperimentale è stata eseguita in un reattore batch ad alta pressione in acciaio inossidabile da 1 L. Il reattore è dotato di un sistema di controllo della temperatura e della pressione e di una serpentina di raffreddamento. La temperatura desiderata viene impostata dopo aver caricato il reattore con fibre di PET e acqua. Tutti gli esperimenti sono stati condotti con 25 g di fibra vergine di PET in 250 o 100 ml di acqua deionizzata, con due diversi rapporti di massa di PET:acqua, ovvero 1:4 e 1:10, a temperature da 180°C a 250°C e tempi di reazione da 0 a 30 minuti. Il tempo di reazione viene considerato a partire dal momento in cui il reattore raggiunge la temperatura desiderata.

Quando la degradazione del PET è incompleta, la fase liquida in uscita dal reattore contiene principalmente acqua, EG e glicole dietilenico, mentre la fase solida consiste principalmente in PET non reagito, oligomeri e TPA. Sebbene dalla stechiometria della reazione risultino sufficienti solo 0,18 g di acqua per grammo di PET, per portare a completamento la depolimerizzazione a TPA ed EG è necessario un rapporto PET:acqua di 1:10.

La temperatura, il rapporto PET:acqua e la pressione raggiunta nel reattore influenzano significativamente il grado di depolimerizzazione: di tutte le condizioni sperimentali testate, la conversione totale del PET è stata raggiunta con la pressione autogena di 39 bar e alla temperatura di 250°C. A temperature più basse, per ottenere solo prodotti solidi sono necessari tempi di reazione più lunghi, superiori a 30 min.

Le quantità di PET e TPA presenti in uscita dal reattore sono state determinate per filtrazione e successiva purificazione con NaOH e HCl: la fase solida estratta dal reattore, contenente TPA e PET non reagito, una volta filtrata dalla fase liquida è stata essiccata e trattata con una soluzione acquosa di NaOH, per formare un sale di acido tereftalico (il disodio tereftalato) solubile in acqua. In questo modo il TPA è stato isolato dal PET non reagito. Successivamente, la soluzione contenente il sale è stata miscelata a una soluzione acquosa di HCl per far precipitare nuovamente il TPA.

Le purezze della fase solida e di quella liquida sono state ottenute tramite analisi dei gruppi terminali: gli spettri ATR FT-IR sono stati registrati e confrontati con il TPA puro disponibile in commercio, valutando le bande specifiche dei gruppi carbonilico e carbossilico. Nei casi in cui la depolimerizzazione non vada a completamento, nella fase solida sono presenti alcuni oligomeri insieme al TPA precipitato. Nello spettro FT-IR di tali prodotti, è possibile riscontrare un picco tipico del legame estere (presente solo negli oligomeri) assieme a quello dell'acido carbossilico (relativo al TPA).

Dalle misurazioni FT-IR, è evidente che per ottenere la depolimerizzazione totale la reazione dovrebbe continuare per almeno altri 30 minuti dopo il tempo di preriscaldamento, quando la temperatura selezionata era di 250°C. In queste condizioni non sono stati identificati segnali per legami estere, anche dopo alcalinizzazione con soluzione di NaOH.

Questo risultato è ottenibile solo con fiocchi di PET di dimensioni molto ridotte: altri studi sull'idrolisi neutra (Colnik, 2021) riportano come, alle medesime condizioni di reazione, le rese effettive non consentano la conversione completa del PET. La differenza sostanziale con lo studio in esame (Valh, 2020) è la dimensione dei campioni sottoposti a depolimerizzazione: il questo studio viene utilizzato PET in fibre, si spessore circa 1-2mm, mentre normalmente i campioni sono composti da PET in fiocchi, di dimensione 4-8mm. Una dimensione minore

comporta una maggiore superficie di contatto e una migliore trasmissione del calore all'interno del PET, oltre che permettere una migliore miscelazione della sospensione. Aspetti come questi comportano condizioni di reazione molto più favorevoli e permettono, pertanto, la completa depolimerizzazione del campione.

Per riuscire a depolimerizzare campioni di dimensioni maggiori occorre aumentare ulteriormente la temperatura. Nonostante i risultati sperimentali mostrino come la resa aumenti con la temperatura, oltrepassare la soglia dei 250°C comporta pressioni operative proibitive ed è preferibile, pertanto, mantenersi a tale temperatura.

L'idrolisi neutra del PET è, in generale, una reazione abbastanza selettiva, ma gli additivi presenti nel PET possono portare alla formazione di piccole quantità di prodotti indesiderati. Tali composti sono, principalmente *acetaldeide*, *acido benzoico* e *1,4-diossano*. Grazie a un'analisi incrociata dei dati di letteratura (Colnik, 2021) (Valh, 2020) (Kai Jin, 2020) (dos Passos, 2020) (Hui Jin, 2020), è stato possibile proporre un modello di reazione basato sulle rese di conversione:

MASS BALANCE			
	Inlet	Outlet	
	Phase composition [g]	Phase composition [g]	Yields
Water	250,00	248,92	90,516%
1,4-dioxane	0,00	0,02	0,006%
Acetaldehyde	0,00	0,17	0,063%
Benzoic Acid	0,00	0,01	0,002%
Oligomers	0,00	0,00	0,000%
EG	0,00	5,84	2,125%
TPA	0,00	19,90	7,236%
IPA	0,00	0,14	0,051%
PET	25,00	0,00	0,000%
Total	275,00	275,00	100%

Tabella 1: Rese della reazione di depolimerizzazione del PET.

Come è possibile notare, tra i composti secondari è presente anche dell'*acido isoftalico* (IPA) in piccole quantità: anche se costituisce un'impurezza le analisi spettrali FT-IR mostrano picchi perfettamente sovrapponibili con quelli tipici del TPA di sintesi e, pertanto, confermano che la qualità del prodotto riciclato è paragonabile a quella del corrispondente sintetico (Valh, 2020).

4 Descrizione del processo

L'impianto proposto è costituito dalle seguenti sezioni:

- **Pretrattamento:** la sezione in cui viene conferita la materia prima (il PET da riciclare sotto forma di bottiglie) proveniente dai centri di raccolta, che comprende processi di lavaggio e di riduzione di dimensione;
- **Reattore principale:** la sede della reazione di depolimerizzazione, nella quale i fiocchi di PET vengono trasformati in acido tereftalico ed EG;
- **Downstream:** la sezione nella quale il materiale in uscita dal reattore viene purificato dai sottoprodotti e l'EH viene portato a specifica;
- **Trattamento acque reflue:** la sezione in cui le acque di processo contenenti inquinanti vengono purificate e rese idonee allo smaltimento o al ricircolo.

In quanto il processo è inteso per essere posto in affiancamento o in sostituzione dei processi di riciclaggio convenzionale, la valutazione tecnico-economica condotta in questo documento non comprende la sezione di pretrattamento e del trattamento acque.

Tuttavia, una descrizione dei processi di pretrattamento e trattamento acque è utile per dare un quadro completo del ciclo di riutilizzo del PET, dalla bottiglia al monomero per la sintesi.

4.1 Pretrattamento – dalla bottiglia ai fiocchi

Normalmente, un impianto di riciclaggio del PET viene rifornito di materie prime sotto forma di balle, provenienti da impianti di raccolta e smistamento dei rifiuti. Il materiale contenuto nelle balle è quindi già stato sottoposto a una selezione grossolana ed è costituito principalmente da bottiglie di PET compresse.

Le balle di bottiglie compresse vengono caricate manualmente con un muletto su un nastro trasportatore. Il nastro trasportatore inclinato viene generalmente posizionato al di sotto del livello del suolo, in modo da poter accomodare l'intera balla. Questo design permette all'operatore di avere il tempo di svolgere altre funzioni oltre a caricare l'alimentazione. Questo rappresenta il metodo più semplice ed efficiente per il carico delle materie prime.

Le balle passano attraverso un cilindro frangi balla a bassa velocità di rotazione, nel quale vengono rotte per separare le singole bottiglie. Le pale poste sulla parete interna del cilindro sono provviste di spatole che rompono le balle e permettono alle bottiglie di cadere senza rompersi. Si procede quindi con la prima fase di pulizia a secco del processo: la maggior parte dei contaminanti solidi, come sabbia e sassi, vengono rimossi con un'ispezione manuale, da parte di un operatore, e successive ispezioni automatizzate, che coinvolgono rilevazioni agli infrarossi, di colore, a raggi X e separatori magnetici, per limitare al massimo la presenza di corpi estranei. La scelta dei sistemi da installare viene fatta sulla base della tipologia di alimentazione. Bottiglie in PET del colore sbagliato e bottiglie realizzate con plastiche diverse o con altri materiali vengono rimosse, con l'aiuto dei sistemi automatici installati sulla linea. Questa operazione viene spesso svolta in combinazione con lo smistamento manuale. I materiali che non dovrebbero essere presenti vengono rimossi mediante un getto di aria compressa.

Il prelavaggio a caldo o a freddo può essere adottato per rimuovere parzialmente le etichette di carta o plastica, colla e contaminanti superficiali. Questa fase di lavaggio è essenziale affinché la linea sia in grado di accettare le bottiglie di PET di qualità inferiore, rimuovendo in maniera continua i contaminanti abrasivi e di grandi dimensioni. In questa sezione viene utilizzata l'acqua proveniente dalla sezione di lavaggio successiva alla macinazione, che verrebbe altrimenti mandata alla sezione di trattamento acque.

A questo punto, le bottiglie sono pronte per essere ridotte in fiocchi attraverso l'uso di mulini, macine o polverizzatori a disco. Le bottiglie in PET vengono quindi tagliate in pezzi più piccoli in modo da ottenere la distribuzione dimensionale richiesta dalle sezioni di lavaggio a valle. Il sistema più efficiente utilizza i mulini ad acqua, che permettono, contestualmente alla macinazione, di rimuovere ulteriori contaminanti leggeri, come sabbia e carta, e di mantenere temperature basse, per evitare il rischio di scioglimento della plastica.

I fiocchi vengono successivamente mandati all'unità di lavaggio, costituita da una vasca agitata riempita con una soluzione caustica (NaOH) che lava le impurità, scioglie le etichette e gran parte della colla. Le bottiglie non vengono immerse interamente nella soluzione di lavaggio per evitare che si riempiano. Questo rappresenta un passaggio fondamentale, in quanto la presenza di impurità influisce negativamente sulle qualità del pellet e, di conseguenza, del prodotto post reazione. La soluzione caustica viene continuamente purificata, reintegrata e riutilizzata.

Il materiale passa poi in una vasca dove viene separato per flottazione: il PET, più pesante, affonda verso il fondo della vasca, da dove viene rimosso, mentre il resto dei contaminanti rimane disciolto o in sospensione. L'obiettivo di questa sezione è quello di rimuovere tutte le poliolefine (tappi ed etichette in polipropilene e polipropilene) e altro materiale flottante e di condurre un secondo lavaggio dei fiocchi. Il successivo risciacquo a caldo rimuove dai fiocchi la maggior parte dell'NaOH inizialmente presente. In questa fase viene testato il pH, per verificare che il risciacquo sia stato eseguito correttamente. Se necessario, per garantire l'ottenimento di fiocchi di PET di alta qualità e stabilizzare il pH, può essere previsto uno stadio di risciacquo aggiuntivo e finale tramite lavaggio in un reattore agitato.

I fiocchi in uscita dal mulino passano attraverso una centrifuga, dove vengono separati dall'acqua derivante dall'ultimo processo di risciacquo, e successivamente asciugati termicamente in un letto fluidizzato. L'asciugatura termica è un trattamento condotto a temperatura più alta di quella ambiente che permette la rimozione dell'umidità superficiale, arrivando a gradi di umidità residua inferiori allo 0,6-0,7%.

A valle di questa operazione può essere prevista un'ulteriore fase di smistamento per rimuovere metalli, materiale alieno e materiale di colore diverso, sfruttando una tecnologia di smistamento automatica ad alta efficienza a garanzia della qualità dei fiocchi di PET finali.

Dopo l'asciugatura, i fiocchi vengono mandati in silos di miscelazione, che fungono da buffer tra il compartimento di pretrattamento e il reattore, dove il materiale viene mischiato e omogeneizzato per rimuovere qualsiasi disuniformità di composizione dovuta a materiale eventualmente non rimosso negli stadi precedenti. In questa fase viene anche condotta un'ulteriore rimozione dei fini.

4.2 Sezione di reazione – dal PET al TPA

I fiocchi vengono quindi uniti all'acqua ed entrano nel sistema di alimentazione del reattore. Data la natura eterogenea della corrente in entrata (liquido con solidi sospesi), l'alimentazione del reattore non può avvenire tramite una pompa tradizionale, ma è preferibile utilizzare una pompa a vite (*screw pump*), una pompa volumetrica (*positive displacement*) che utilizza una o più viti per spostare il fluido lungo il mandrino della vite e aumentarne la pressione.

La sospensione pressurizzata passa quindi attraverso un economizzatore, che preriscalda la corrente sfruttando il calore della miscela in uscita dal reattore, per poi entrare in uno scambiatore di calore, dove viene fornito il resto del calore per raggiungere la temperatura di processo. A questo punto la sospensione di acqua e PET ha raggiunto le condizioni di temperatura e pressione adeguate ed è pronta per entrare nel reattore.

La corrente attraversa il reattore, costituito da un tubo in acciaio con baffle interni mantenuto alla temperatura di reazione attraverso delle termoresistenze. La temperatura può essere letta in diversi punti attraverso l'uso di termocoppie, in modo da gestire in maniera ottimale la fornitura di calore. L'agitazione della miscela, per evitare la sedimentazione della frazione solida, è mantenuta attraverso un sistema oscillatorio costituito da due pistoni azionati in maniera asincrona. Per una descrizione più accurata del design del reattore si rimanda il lettore all'Appendice B. A questo punto, la miscela post-reazione è costituita principalmente da acqua, TPA sotto forma di polvere, una piccola parte di IPA, anch'esso in polvere, e altri componenti che verranno eliminati nella sezione di trattamento acque.

La miscela post-reazione, in uscita dal reattore, passa quindi attraverso l'economizzatore, dove cede gran parte del calore residuo alla corrente in entrata, e viene inviata ad un secondo scambiatore di calore, nel quale viene portata alla temperatura ambiente. Successivamente, la corrente attraversa il sistema di depressurizzazione, dove viene riportata alle condizioni atmosferiche.

4.3 Downstream

La miscela post-reazione viene portata alla temperatura di 90°C e alla pressione atmosferica. In questa fase contiene circa il 10% in peso di composti solidi, che devono essere separati dalla restante fase liquida. La miscela viene quindi inviata al sistema di separazione solido-liquido. Il sistema consiste in un separatore a tamburo, un filtro rotativo continuo sottovuoto.

4.3.1 Filtrazione – Filtro a tamburo rotante sottovuoto

In base alle performance richieste è stato considerato l'utilizzo di un sistema Krauss-Maffei TSF prodotto da Andritz (© ANDRITZ 2021, s.d.). La sospensione da filtrare viene alimentata in continuo all'imbocco del filtro, dove è presente un agitatore a pendolo appositamente

progettato per garantire una miscelazione omogenea del liquame e impedire la sedimentazione dei solidi.

Il guscio del tamburo del filtro è diviso in celle e coperto da una tela filtrante. Circa il 37% dell'area di filtrazione è immersa nella sospensione e il tamburo ruota fino a 4 giri al minuto. Il filtro a tamburo crea un vuoto con una pompa a tenuta liquida collegata alle celle del tamburo tramite separatori, testa di controllo e tubi del filtrato. Ciò fa sì che il liquido filtri attraverso il tessuto filtrante. I solidi contenuti nella sospensione si depositano in uno strato uniforme sulla tela filtrante, formando così una torta di filtrazione.

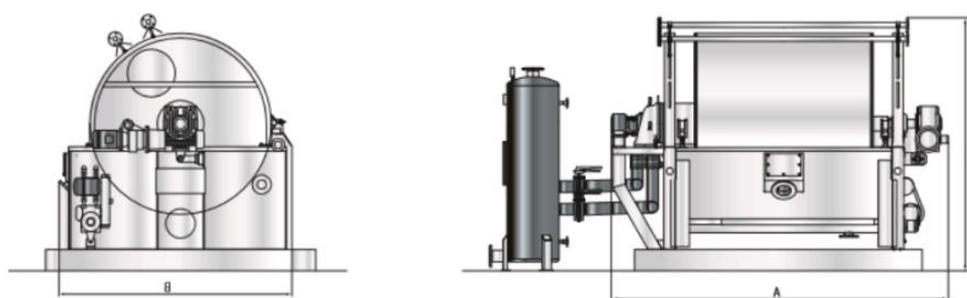


Figura 4: Schema del separatore a tamburo

Nel corso di un giro, il filtrato viene scaricato mediante pompaggio o utilizzando l'altezza barometrica. Lo strato di solidi filtrati emerge dal liquido mentre il tamburo ruota e viene rimosso dal tessuto filtrante. Quando il tamburo ruota viene nuovamente immerso nella sospensione. Il tessuto filtrante può essere pulito prima del ciclo di filtrazione successivo, con getti d'acqua, bolle o entrambi.

Per il trasporto di solidi, viene predisposto un trasportatore a nastro che invia alle polveri al sistema di asciugatura.

4.3.2 Trattamento della fase solida – Essiccatore a microonde sottovuoto

La fase solida in uscita dalla filtrazione, contenente principalmente TPA e una piccola parte di IPA, è ancora umida e va essiccata per poter essere stoccata. Il solido viene quindi depositato su un nastro e il processo di essiccazione può essere condotto in un sistema continuo a microonde, nel quale i vapori, contenenti principalmente acqua, vengono aspirati, condensati e uniti alla fase liquida verso la sezione di separazione dell'EG.

Il riscaldamento a microonde sottovuoto è un metodo di riscaldamento diretto che può ridurre drasticamente i tempi di essiccazione rispetto all'essiccazione in forno convenzionale. Invece dell'energia termica per l'essiccazione convenzionale, viene utilizzata energia elettrica per riscaldare il materiale nell'essiccazione a microonde. Nel campo elettrico rapidamente alternato generato dalle microonde, i materiali polari si orientano ripetutamente secondo la direzione del campo. I rapidi cambiamenti nel campo (a 2450 MHz, l'orientamento del campo cambia 2450 milioni di volte al secondo) causano un rapido riorientamento molecolare, con conseguente attrito e generazione di calore.



Figura 5: Esempio di un essiccatore a microonde sottovuoto.

Materiali diversi hanno proprietà diverse se esposti alle microonde, a seconda dell'entità dell'assorbimento di energia, che è caratterizzato dal fattore di perdita. I tassi di essiccazione dipendevano inoltre dall'apporto energetico specifico della massa. Date le caratteristiche dei materiali utilizzati, l'energia a microonde è particolarmente adatta per l'essiccazione di composti contenenti acqua o alcool. Cividini e Travan (Cividini, 2003) riportano un rendimento energetico del 70-75% relativo alla potenza a microonde emessa. Seyfarth et al. (Seyfarth, 2003) stimano che l'essiccazione convenzionale con calore e ventilazione richiede energia elettrica per il movimento dell'aria in quantità simile rispetto all'essiccazione a microonde sottovuoto.

La spesa energetica è stata calcolata considerando il calore necessario a vaporizzare completamente l'umidità residua e utilizzando un fattore moltiplicativo per considerare le spese energetiche accessorie, come il nastro trasportatore, la pompa da vuoto e l'efficienza energetica del generatore di microonde.

4.3.3 Trattamento della fase liquida – Treno di distillazione

L'acqua in uscita dal filtro a tamburo si trova ancora a 90°C e pressione atmosferica e contiene principalmente EG e piccole quantità di sottoprodotti della reazione di depolimerizzazione, tra i quali acetaldeide, 1,4-diossano e acido benzoico. La corrente può essere inviata ad una serie di colonna di distillazione per separare l'EG e consentirne quindi il ricircolo. Il sistema di separazione è costituito da due colonne a piatti.

La prima colonna lavora a pressione atmosferica e serve a recuperare il 99.5% in massa dell'acqua:

- La corrente di testa contiene acqua pura al 99.77%, con basse concentrazioni di acetaldeide (circa 0.2%), EG (circa 0.02%), 1,4-diossano (circa 0.02%) e tracce di acido benzoico, alla temperatura di 97°C. Data la concentrazione e le condizioni di pressione e temperatura può essere ricircolata e unita al PET in entrata alla sezione di reazione, al netto di uno spurgo per evitare l'accumulo dei prodotti secondari. La portata spurgata deve essere regolata in modo tale da contenere la stessa quantità di inquinanti che viene prodotta durante la reazione. In questo modo la quantità prodotta nella reazione è pari a quella eliminata dal ciclo.
- Dalla corrente di fondo viene recuperato il 99.1% in peso dell'EG in entrata. La corrente si trova a circa 128°C ed è costituita dall'84.5% da EG, dal 15.4% di acqua e da tracce di altri prodotti secondari. Questa corrente viene mandata alla seconda colonna per l'arricchimento in EG.

La seconda colonna lavora sottovuoto, a 0,1 bar, e con un alto rapporto di riflusso, per consentire il recupero massimo dell'EG.

- Dato l'alto rapporto di riflusso, la corrente di testa ha una portata molto bassa (circa 65 kg/h), si trova a 46°C e contiene il 95% dell'acqua contenuta nella corrente concentrata in uscita dalla prima colonna. Questa corrente viene riportata alla pressione atmosferica con l'utilizzo di una pompa e ricircolata alla prima colonna.
- La corrente di coda costituisce uno dei prodotti finali dell'impianto: contiene EG al 99.1%, acqua allo 0.084% e tracce di composti secondari. Dopo essere stata portata a temperatura ambiente è pronta per lo stoccaggio.

4.4 Trattamento acque

Il processo prevede l'utilizzo di acqua in forte eccesso: il rapporto in peso PET:Acqua all'alimentazione è di 1:10 e una piccola parte di acqua partecipa alla reazione. La separazione e il recupero dell'acqua in eccesso dalla miscela post-reazione diventa, pertanto, un punto centrale nell'ottimizzazione del processo.

Se è vero che la maggior parte dell'acqua in uscita dalle colonne si può ricircolare senza ulteriori trattamenti, è necessario spurgare circa il 38% dell'intera corrente per evitare l'accumulo di prodotti secondari, che può influire negativamente sulla reazione.

La corrente spurgata ha la stessa composizione di quella in uscita dalla testa della prima colonna: si tratta di acqua al 99.7% di acqua con piccole concentrazioni acetaldeide, 1,4-diossano e tracce di acido benzoico.

- L'1,4-diossano è un etere ciclico e un inquinante idrico problematico che ha importanti impatti sulla salute umana e sull'ambiente. Viene comunemente prodotto come sottoprodotto in molti processi industriali come la produzione di glicole etilenico, ossido di etilene e polietilene tetraftalato (Sandy T, 2001), (R. Alnaizy, 2000). L'1,4-diossano è un noto cancerogeno per gli animali e un sospetto cancerogeno per l'uomo, pertanto è classificato come composto pericoloso e inquinante prioritario (M.I. Stefan, 1998). Se non viene rimosso dagli effluenti delle acque reflue industriali, l'1,4-diossano si accumula nelle acque sotterranee e nell'acqua potabile.
- L'acetaldeide è considerata un probabile cancerogeno per l'uomo (Gruppo B2) sulla base di studi sul cancro umano e di studi sugli animali che hanno mostrato tumori nasali nei ratti e tumori laringei nei criceti (US, 2000).
- L'acido benzoico può essere trovato nei conservanti degli alimenti, collutori e cosmetici e si trova naturalmente in molte piante. Sebbene rilasciato principalmente nell'acqua e nel suolo, l'acido benzoico mostra una tossicità da bassa a moderata per gli organismi acquatici.

Considerando l'alta solubilità in acqua e la bassa tensione di vapore, è improbabile che il trattamento fisico mediante stripping con aria o adsorbimento con carbone attivo sia efficace per questi composti secondari. Le tecnologie di ossidazione avanzata offrono un'efficace purificazione dell'acqua e possono eliminare contaminanti come l'1,4-diossano e l'acetaldeide. Sebbene meno economici delle tecniche di trattamento biologico convenzionali per la rimozione completa degli inquinanti, l'ossidazione avanzata può essere utilizzata in modo conveniente per ossidare parzialmente gli inquinanti non biodegradabili in composti più semplici e biodegradabili che possono essere ulteriormente trattati biologicamente.

Tra gli inquinanti presenti nelle acque di spurgo, il componente più problematico risulta essere sicuramente l'1,4-diossano. L'ossidazione avanzata a base di O_3/H_2O_2 in colonna a bolle è una tecnologia praticabile per la rimozione di 1,4-diossano e acetaldeide e migliora la biodegradabilità dell'acqua contaminata. La cinetica dell'ossidazione dell'1,4-diossano durante il processo O_3/H_2O_2 segue un modello di tipo Langmuir-Hinshelwood. Il miglioramento del BOD/COD e il miglioramento della biodegradabilità sono direttamente correlati all'ossidazione del diossano ed esiste una relazione lineare tra l'aumento della biodegradabilità e la rimozione del diossano (J.H. Suh, 2004) (Smriti Tripathi, 2011).

Dato che il processo è concepito per essere incluso in un impianto preesistente, non è da escludere che una sezione di trattamento acque sia già presente e basterebbe, quindi adeguarla alle portate richieste. Ciò consentirebbe anche di ridurre il costo dell'acqua necessaria al processo, aumentando, in questo modo, il profitto.

5 Design del reattore

In letteratura sono presenti numerosi esempi di reazioni di depolimerizzazione, ma dato che la reazione non è commercialmente diffusa in scala industriale è difficile trovare applicazioni oltre la scala di laboratorio. Normalmente, le campagne sperimentali vengono condotte in un reattore batch, nel quale i reagenti vengono caricati e portati alla temperatura desiderata per un tempo prestabilito. Il tempo di reazione viene normalmente considerato a partire dal raggiungimento della temperatura desiderata. Esaurito il tempo di reazione, il reattore viene raffreddato, tramite camicia o immersione diretta in acqua, e viene riportato velocemente alle condizioni iniziali. Successivamente si passa al *sampling* dei prodotti e alle analisi del contenuto per la classificazione delle specie chimiche prodotte durante la reazione. Vengono quindi raccolti i dati a varie temperature, tempi di permanenza e proporzioni di carico solvente:PET.

Nel caso dell'idrolisi del PET, le campagne sperimentali vengono condotte in un range di temperatura tra i 100°C e i 300°C, con tempi di reazione dell'ordine delle decine di minuti o delle ore e con rapporti di carico solvente:PET tra 4:1 e 10:1. In tali condizioni, la pressione all'interno del reattore è pari alla pressione di saturazione del solvente, in quanto unico componente volatile presente nel reattore.

Per un processo di scala industriale, l'approccio con un reattore discontinuo non è consigliabile, a causa dei tempi morti dovuti al carico dei reagenti, allo scarico dei prodotti e alla fornitura di calore. Tuttavia, un reattore continuo presenta delle limitazioni tecniche dovute alla presenza di solidi. Nel concreto, infatti, il reattore verrebbe alimentato con una sospensione di particelle solide (il PET) ad alta pressione e alta temperatura.

Le configurazioni legate alla reattoristica tradizionale, pertanto, presentano delle criticità che non consentono l'applicazione all'idrolisi ad alta pressione: una configurazione con un reattore agitato continuo (CSTR) o un reattore a letto fluido non permettono di garantire il tempo di permanenza adeguato; un reattore a flusso a pistone (PFR) garantirebbe il giusto tempo di permanenza solo con basse velocità del fluido, che possono portare alla sedimentazione delle particelle solide.

Una configurazione molto promettente è il reattore a flusso a pistone oscillante (OPFR): si tratta di una variante del PFR con alle estremità dei pistoni azionati in maniera asincrona che

provocano una movimentazione oscillatoria. La configurazione continua si ottiene quindi sovrapponendo il flusso oscillatorio al flusso costante. In questo modo, la velocità del fluido possiede una componente di flusso netta costante, che permette di ottenere un tempo di permanenza adeguato all'interno del reattore, e una componente oscillante, che consente di mantenere sempre la condizione di turbolenza necessarie ad evitare la sedimentazione della sospensione e mantenere una miscelazione omogenea. Inoltre, l'applicazione del flusso oscillatorio migliora il trasporto di calore e di materia.

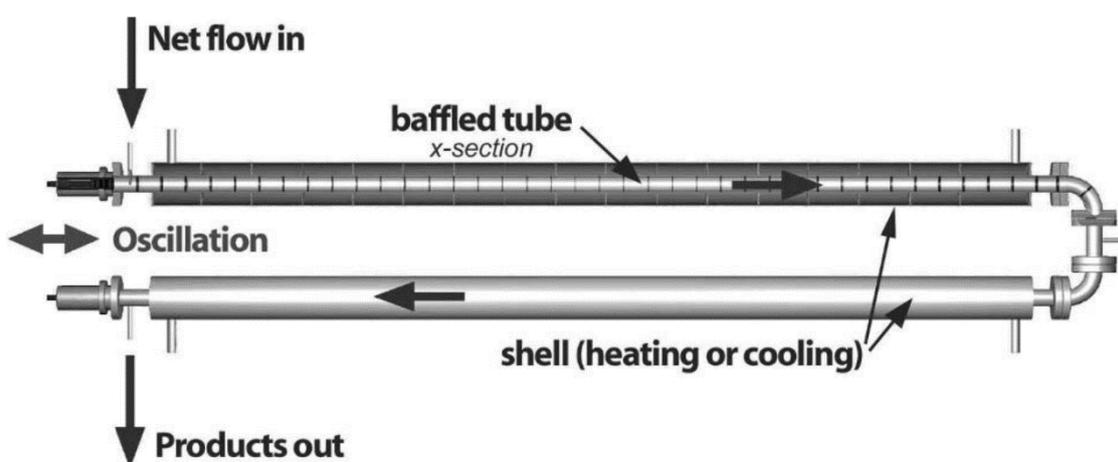


Figura 6: Schema di un reattore OPFR.

A differenza dei tradizionali reattori tubolari, in cui è richiesta un'elevata velocità superficiale per ottenere una buona miscelazione, con questa configurazione è possibile combinare il comportamento del flusso a pistone, con basse velocità nette, e la miscelazione tipica dei reattori agitati, mantenendo un alto numero di Reynolds. Talvolta, è possibile inserire dei deflettori (*baffles*) all'interno dei tubi per migliorare ulteriormente le turbolenze e la miscelazione (Anh N, 2010). Ogni zona inter-deflettore rappresenta un singolo serbatoio agitato e, in una configurazione a più passaggi, si ottiene una moltitudine di serbatoi agitati in serie anche a basse velocità di flusso.

Un esempio dell'applicazione di questo sistema è presentato in uno studio della Aarhus University (Hangøvej, Danimarca) (Anastasakis, 2018), nel quale la liquefazione idrotermica viene impiegata per la produzione di biocarburanti da biomasse e rifiuti utilizzando un sistema di oscillazione idraulica per aumentare la turbolenza nel reattore tubolare. Il reattore in questione è su scala pilota, con una capacità di alimentazione fino a 100 L/h.

Le prestazioni di un reattore a flusso a pistone tradizionale possono essere calcolate utilizzando il software Aspen Plus: i reattori PFR nelle simulazioni Aspen Plus si basano sul presupposto che la miscelazione perfetta avvenga in direzione radiale e che non si verifichi alcuna miscelazione in direzione assiale. Difatti, Aspen Plus può gestire solo la cinetica di reazione, il che significa che per il modello di reattore RPLUG è necessario specificare i dati cinetici per ogni reazione affinché la simulazione possa essere eseguita. Avendo a disposizione i dati cinetici è quindi possibile simulare il reattore OPFR come un normale plug flow.

Tuttavia, il design del sistema oscillante non è supportato dal software di simulazione e deve essere dimensionato seguendo approcci non convenzionali, come proposto da Azhari (Azhari, 2008).

5.1 Dimensionamento

Insieme alle linee guida di progettazione di base, durante il dimensionamento delle tubazioni deve essere utilizzata anche l'esperienza passata per comprendere il comportamento della sospensione.

Le miscele di solidi sospesi in liquidi devono essere mantenute in condizioni di agitazione per mantenere l'omogeneità ed evitare che, a seconda delle caratteristiche del solido, più leggero o più pesante del liquido, le particelle galleggiano o si depositano. Le condizioni di agitazione vengono mantenute nelle condutture mantenendo condizioni di flusso turbolento nel fluido. Pertanto, nelle tubazioni deve essere mantenuta una velocità del fluido sufficientemente elevata, nonostante le elevate perdite di carico. Inoltre, a velocità del fluido molto elevate le particelle solide abrasive possono causare l'erosione della tubazione e, pertanto, non sono raccomandate.

Un altro aspetto da tenere in considerazione è la dimensione delle tubazioni: piccoli diametri non sono consigliati per applicazioni con solidi sospesi a causa del fenomeno di strozzamento del flusso, soprattutto quando le velocità sono elevate.

Attualmente, non sono stati trovate in commercio soluzioni reattoristiche che supportino le condizioni di reazione ed è necessario procedere con un dimensionamento di massima per poter valutare i consumi energetici e i costi di investimento relativi al reattore. Tale dimensionamento

non deve essere inteso come una proposta di progetto dettagliata, ma è necessario per avere un'idea delle performance di un possibile reattore a flusso oscillante di scala industriale.

5.1.1 Concetti preliminari per sistemi oscillanti

Un approccio per progettare un reattore OPFR è scelta la configurazione geometrica per mantenere condizioni dinamiche simili ad un reattore CSTR, utilizzando vari gruppi adimensionali e altre correlazioni empiriche specifiche per i flussi oscillatori. Un vantaggio degli OPFR è la loro facilità di scalabilità: mantenendo costanti i parametri dinamici (Re_n , Re_o e Str) e le caratteristiche geometriche del reattore (spaziatura del deflettore e area aperta), è possibile ottenere una dispersione assiale e un comportamento di miscelazione simili al variare dei volumi del reattore. Infine, gli OPFR dimostrano prestazioni migliori rispetto ai reattori a serbatoio agitato con valori di dissipazione di potenza simili. La dissipazione di potenza è stata stimata utilizzando simulazioni basate su due modelli principali, vale a dire il flusso quasi stazionario e il modello acustico parassita (P. Bianchi, 2020).

Lo scale-up del reattore a flusso oscillatorio può essere condotto mantenendo due rapporti geometrici costanti come la spaziatura dei deflettori (L) e la frazione di area aperta del deflettore (S), espressa come il rapporto tra il diametro dell'apertura del baffle (d_o) e il diametro interno del tubo (D), come indicato nelle seguenti equazioni:

$$L = 1.5 * D \quad S = \frac{d_o^2}{D^2}$$

La spaziatura tra i baffle si può impostare in base al diametro utilizzando un fattore moltiplicativo, ma può cambiare notevolmente in base alla forma geometrica. Si consiglia un valore di S nell'intervallo tra 0,2-0,4. Solitamente $S = 0,25$, in modo che il diametro della sezione di passaggio sia metà del diametro del tubo. I numeri adimensionali utilizzati sono calcolati come mostrato di seguito:

$$Re_n = \frac{\rho u D}{\mu} \quad Re_o = \frac{\rho \chi_o \omega D}{\mu} \quad Str = \frac{D}{4\pi \chi_o} \quad \psi = \frac{Re_o}{Re_n}$$

con Re_n e Re_o i numeri di Reynolds riferiti, rispettivamente, alla componente netta e oscillante del flusso, Str il numero di Strouhal, ψ il rapporto di velocità, ρ densità del fluido, μ viscosità

dinamica, u velocità superficiale, ω frequenza angolare dell'oscillazione, χ_0 ampiezza dell'oscillazione (center-to-peak).

L'intensità della miscelazione all'interno dell'OPFR può essere misurata dal numero di Reynolds oscillatorio. È simile al numero di Reynolds del flusso netto, Re_n , in condizioni stazionarie, tranne per il fatto che la velocità superficiale (u) è sostituita dalla velocità oscillatoria angolare massima ($\omega \chi_0$). Il numero di Strouhal, una funzione di χ_0 , è una misura dell'effettiva propagazione del vortice. Se è troppo alto, i vortici verranno propagati nella successiva cavità del deflettore, riducendo così il numero di potenziali serbatoi in serie. Viene introdotto un rapporto di velocità, ψ , per descrivere l'interazione tra flussi oscillatori e netti. È il rapporto tra Re_o oscillatorio e Re_n flusso netto e si semplifica al rapporto tra velocità oscillatoria massima e velocità superficiale. Inoltre, la spaziatura del deflettore, L , e l'area della sezione trasversale aperta, S , controllano la forma e la dimensione dei vortici generati all'interno della cavità del deflettore.

Il trasferimento di massa radiale viene promosso rispetto a quello assiale grazie alla morfologia dei baffle, rendendo l'OPFR molto più performante rispetto a un reattore PFR tradizionale. Allo stesso modo, il trasferimento di calore è migliorato negli OPFR rispetto ai tubi convenzionali, specialmente a basse portate, grazie alla migliore miscelazione radiale. Questo miglioramento dipende fortemente da Re_o , ma non dal valore Str. Il coefficiente di scambio termico aumenta con le condizioni oscillatorie e raggiunge un plateau a circa $Re_o = 1300$. Quando si considera il trasferimento di calore, la frequenza di oscillazione ha un impatto maggiore dell'ampiezza (P. Bianchi, 2020).

I reattori a flusso standard richiedono un numero di Reynolds a flusso netto (Re_n) superiore a 4000 per ottenere un regime di flusso turbolento. Tuttavia, questo può essere ottenuto a Re_n molto più bassi in un OPFR, a causa della turbolenza oscillatoria aggiuntiva, quantificata dal numero di Reynolds oscillatorio (Re_o). Ciò consente una drastica riduzione della lunghezza del reattore. Il comportamento del flusso a pistone relativo ai vortici può essere ottenuto con rapporti di velocità (ψ) compresi tra 2 e 10, a seconda della geometria del deflettore. Di solito, sono necessari valori di Re_o e Str maggiori di 100 e 0,5, rispettivamente, per realizzare pienamente i benefici degli OPFR (P. Bianchi, 2020).

È stato dimostrato che il design del deflettore elicoidale mostra alti gradi di flusso a pistone in una gamma molto più ampia di condizioni di oscillazione rispetto ad altri design grazie agli effetti combinati della formazione di vortici e di un flusso vorticoso. Safaa et al. propongono una formula ottenere il numero di baffle nel caso di geometria elicoidale durante lo scale up: la formula si basa sui numeri adimensionali, compreso il numero di Strouhal, e ciò permette di tener conto anche dell'aspetto fluidodinamico legato agli eddy (Safaa, 2016).

$$N = 10Str^{-0.3}\psi^{-0.1}\psi + 0.85Re_n^{0.6}$$

In un reattore a flusso oscillatorio continuo, la dissipazione di potenza è dovuta sia dal flusso stazionario che dai componenti del flusso oscillatorio. La caduta di pressione dovuta al flusso netto attraverso un tubo con deflettore può essere ottenuta dall'equazione standard per il flusso attraverso un orifizio modificata per tenere conto della somma del numero totale di deflettori identici:

$$\Delta P_{nb} = \frac{N\rho u^2}{2C_0\left(\frac{1}{S^2} - 1\right)}$$

con N numero totale di baffle, C_0 coefficiente standard di scarico della sezione di passaggio. Il coefficiente di scarico è un numero adimensionale utilizzato per caratterizzare il comportamento del flusso e della perdita di carico di ugelli e orifizi. Per un approccio più conservativo, non conoscendo le caratteristiche dei baffle, è stato ipotizzato il valore di C_0 più basso trovato in letteratura (0.05). Alla perdita di carico localizzata dei baffle bisogna aggiungere la perdita distribuita intrinseca della tubazione, grazie all'equazione di Hagen-Poiseuille. La legge di Hagen-Poiseuille fornisce le perdite di carico in un fluido incomprimibile e newtoniano in flusso laminare che scorre attraverso un lungo tubo cilindrico di sezione trasversale costante.

$$Q = \frac{\pi PR^4}{8L\eta}$$

Q : Blood Flow L : Vessel Length
 P : Pressure Gradient η : Viscosity
 R : Vessel Radius

La sede della reazione è costituita da una tubazione che deve sostenere una pressione di 40 bar e una temperatura fino a 250°C, pertanto, utilizzando il codice “Process Piping” per la sicurezza delle tubazioni in pressione (ASME B31.3), è stata scelta la Pipe specification 103, adatta per pressioni fino a 600 psig (41,4 bar) e temperature fino a 500°F (260°C). Il materiale scelto è l'acciaio al carbonio ASTM A53, adatto ad applicazioni meccaniche sotto pressione e per usi ordinari nelle linee vapore, acqua, gas e aria. È adatto per le operazioni di formatura che comportano l'avvolgimento, la piegatura e la flangiatura. Nel caso in esame, le estremità flangiate permettono di assemblare e disassemblare semplicemente il reattore per motivi di manutenzione.

Impostando il massimo livello di corrosione sopportabile dalle tubazioni, è possibile avere una stima del costo dei tubi. L'applicazione dei baffle è stata presa in considerazione nel calcolo del costo finale, in prima approssimazione, incrementando il costo dei tubi del 30%.

5.1.2 Procedura di dimensionamento

Le condizioni di funzionamento di un PFR si possono ottenere fissando la velocità superficiale per ottenere una portata desiderata e fissando così il tempo di permanenza. La procedura è quindi quella di scegliere le condizioni oscillatorie tali che Re_o sia maggiore di Re_n , cioè che $\psi > 1$, in modo che il flusso sia sempre completamente invertito e assicurando così che le oscillazioni dettino il regime di miscelazione.

Il numero di Reynolds della portata netta è fissato dalla velocità superficiale media dovuta al fluido pompato attraverso il tubo (a sua volta, dettata dalla portata volumetrica), mentre il numero di Reynolds oscillatorio è dettato dall'intensità delle oscillazioni e dall'ampiezza. L'ottimizzazione del rapporto di velocità è possibile regolando Re_o , ma nel caso il valore di Re_n sia troppo basso (ovvero significativamente al di sotto di $Re_n = 50$) non è possibile ottenere condizioni di miscelazione ottimali.

Allo stesso modo, quando Re_n è tanto grande da ricadere nel regime turbolento (>2100), la configurazione oscillante non è più necessaria. Idealmente, Re_n dovrebbe essere compreso tra 50 e 1000 per garantire le condizioni operative ottimali. È quindi opportuno utilizzare una metodologia di progettazione del reattore OPFR che specifichi Re_n e ψ come variabili primarie.

I parametri di processo su cui si basa tutto il dimensionamento sono la portata volumetrica in entrata al reattore, fissata dai parametri di produttività richiesti, e il tempo di residenza richiesto per portare la reazione a completamento. Una volta fissati la portata volumetrica e il tempo di residenza viene determinato il volume di reazione, che corrisponde al volume interno dei tubi.

Per ottenere le condizioni fluidodinamiche adatte all'OPFR, è necessario suddividere la portata, in modo da diminuire la velocità netta del fluido. Una volta scelto il numero di split e la lunghezza dei tubi, è possibile ottenere la sezione di passaggio del tubo e di conseguenza, il diametro interno. In questa fase è consigliabile impostare il numero di split e la lunghezza dei tubi per ottenere che il diametro interno sia il più piccolo possibile, in modo da minimizzare anche gli spessori necessari per sostenere la pressione e diminuire il costo. Contestualmente, la sezione influisce anche sulla velocità superficiale della corrente: la velocità è direttamente collegata al numero di Reynolds netto, che determina il livello di turbolenza legata al flusso netto e che, pertanto, non deve superare il valore di 2100 per garantire condizioni di flusso laminari.

Una volta scelto il diametro interno dei tubi, è necessario selezionare la configurazione che garantisce di sostenere la pressione e il livello di corrosione necessari. Per questo scopo si utilizza la normativa ASME B31.3. Grazie alle informazioni sugli spessori e sul peso, è possibile stimare il diametro esterno e una prima stima del costo di acquisto dei tubi.

A questo punto è possibile calcolare il numero di Reynolds oscillatorio (Re_o) e il numero di Strouhal (Str), impostando la frequenza (ω) e l'ampiezza (χ_o) di oscillazione. In questa fase l'ampiezza di oscillazione e la frequenza devono essere scelte in modo da far rientrare tali numeri adimensionali nel range ottimale. In base alle informazioni raccolte, per delle condizioni di flusso ottimali Str dovrebbe essere minore di 0.37, mentre il Re_o va valutato in modo che il rapporto delle velocità (ψ) sia compreso tra 3 e 10.

Grazie ai numeri adimensionali è possibile stabilire il numero di baffle e le perdite di carico associate, oltre che la richiesta energetica dovuta all'oscillazione, grazie alle formule riportate nel capitolo seguente. Maggiori dettagli sulle caratteristiche dei tubi sono disponibili nell'Appendice B.

5.2 Sistema oscillante

Il reattore OPFR continuo è una variante del PFR molto recente e attualmente non è disponibile alcun metodo di progettazione generale per il sistema di oscillazione (Stonestreet, 2002). Contrariamente ai classici sistemi di miscelazione oscillanti a piastre perforate, nell'OPFR l'oscillazione del fluido è applicata tramite un pistone o un diaframma. La modalità di funzionamento è solitamente tale che l'effetto delle oscillazioni domina le condizioni di flusso: ciò si ottiene impostando che la velocità oscillatoria massima sia almeno doppia di quella basata sulla velocità del fluido netto attraverso il tubo. Ciò significa che il flusso è sempre in completa inversione, ed è questa inversione periodica che provoca le turbolenze necessarie a mantenere la miscelazione.

Due pistoni identici posti all'inizio e alla fine del reattore producono un flusso oscillante dipendente dalla frequenza e dall'ampiezza dell'oscillazione. I due pistoni operano esattamente sfasati di 180° e in questo modo l'intero volume di fluido racchiuso nel reattore viene fatto oscillare per un volume pari a quello totale del pistone. I pistoni possono essere azionati utilizzando sistemi elettromeccanici alternativi, attuatori pneumatici o unità servo-idrauliche.

Questa configurazione è particolarmente adatta ai sistemi di reazione che richiedono un tempo di permanenza dell'ordine dei minuti e delle ore e dove è necessario mantenere un'efficace operazione di miscelazione e flusso a pistone. La miscelazione è quindi indipendente dalla velocità di produzione.

La potenza complessiva per unità di volume per il flusso netto e oscillatorio attraverso il tubo con deflettore può essere calcolata considerando la densità del fluido (ρ), la frequenza angolare di oscillazione (ω), l'ampiezza dell'oscillazione (χ_0) e la lunghezza della miscelazione parassita (ℓ) nelle seguenti equazioni:

$$\varepsilon_v = \frac{3m_t \rho \omega^3 \chi_0^2}{Sz}$$

Per garantire che le configurazioni selezionate non richiedano una quantità di energia eccessiva per ottenere la miscelazione e la portata richieste, è stata valutata la densità di potenza per diverse dimensioni dei tubi. Al fine di fornire informazioni circa il consumo elettrico e le perdite

di carico relative al sistema di oscillazione, alcuni dettagli relativi ai numeri adimensionali sono riportati nell'Appendice B.

. Proporre un design per il sistema oscillante non rientra tra gli obiettivi di questa tesi, pertanto sono necessarie ulteriori ricerche nel caso si voglia procedere alla progettazione di un impianto pilota.

5.3 Sistema di riscaldamento

Il reattore può essere mantenuto alla temperatura di reazione utilizzando un'unità di riscaldamento elettrico, con cui il riscaldamento viene realizzato da un cavo riscaldante posizionato direttamente all'esterno delle tubazioni. L'applicazione di un'unità di riscaldamento elettrico stazionario non è ancora ampiamente utilizzata a causa dei problemi relativi all'approvvigionamento dell'energia: normalmente il calore a 250°C può essere fornito da utility convenzionale come oli ad alta temperatura generati da fornaci a combustibile. Questi sistemi sono molto flessibili in termini di capacità di produzione, ma la si affidano a combustibile fossile e non permettono di mantenere la temperatura dell'unità servita perfettamente costante. Al contrario, il riscaldamento elettrico permette di fornire il calore indipendentemente dalla temperatura di esercizio e l'approvvigionamento dell'energia elettrica necessaria può essere coadiuvato da fonti di energia alternative e rinnovabili, diminuendo in questo modo la *carbon footprint* dell'impianto.

I tubi del reattore possono essere avvolti nel cavo riscaldante e ogni tubo può essere collegato a una termocoppia per controllare la temperatura in uscita. Il calore necessario per la reazione è indicato nel paper di riferimento (Valh, 2020) e il fabbisogno del reattore può essere calcolato considerando l'efficienza intrinseca dell'unità di riscaldamento e del trasporto di calore. I dati relativi al consumo elettrico sono disponibili nell'Appendice B.

6 Impostazione della simulazione

La simulazione è stata impostata a partire dal template “*Chemical simulation with Metric Units*”, per creare un foglio di lavoro allo stato stazionario. Successivamente sono stati impostati i componenti della simulazione.

Component ID	Type	Component name	Alias
PET	Polymer	POLY(ETHYLENE-TEREPHTHALATE)	PET
SEG-EG	Segment	ETHYLENE-GLYCOL-R	C2H4O2-R
SEG-TPA	Segment	TEREPHTHALATE-R	C8H4O2-R
TPA	Solid	TEREPHTHALIC-ACID	C8H6O4-D3
IPA	Solid	ISOPHTHALIC-ACID	C8H6O4-D1
EG	Conventional	ETHYLENE-GLYCOL	C2H6O2
WATER	Conventional	WATER	H2O
ACETA-01	Conventional	ACETALDEHYDE	C2H4O-1
1:4-D-01	Conventional	1,4-DIOXANE	C4H8O2-2
BENZO-01	Conventional	BENZOIC-ACID	C7H6O2

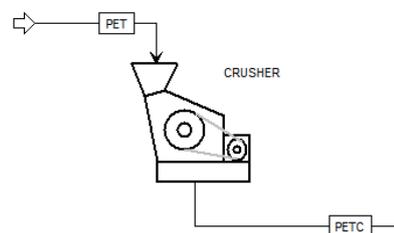
Figura 7: Selezione dei componenti per la simulazione.

Il PET è stato impostato come polimero e nella tab di caratterizzazione è stata impostata la selezione minima di attributi. Il polimero è stato definito come copolimero, costituito dalle unità ripetitive impostate come segmenti. Il metodo termodinamico scelto per la simulazione è l’*NRTL*.

Riscontrando problemi nell’impostare la solubilità del PET, la caratterizzazione dei solidi è stata possibile specificando la stream class *MIXCISLD*, che simula i solidi convenzionali anche senza specificare una distribuzione di dimensione delle particelle. Il *Main Flowsheet* della simulazione si trova nell’Appendice A.

6.1 Crusher

Nell’ottica di un processo integrato in impianto di riciclaggio preesistente, che produce chips di grandezza tra gli 8 mm e i 4 mm, è necessario ridurre ulteriormente la dimensione delle particelle solide. Per fare ciò è possibile implementare un sistema di mulini a secco. Per prima cosa, è necessario impostare una distribuzione delle dimensioni delle particelle di PET in entrata al processo.



In Aspen Plus, la distribuzione delle dimensioni delle particelle (PSD) descrive la quantità di particelle in un campione di materiale distribuita rispetto alle dimensioni. La distribuzione della dimensione delle particelle in Aspen Plus ha dieci intervalli di dimensione predefiniti e l'utente può modificarla variando il numero di intervalli o gli intervalli di dimensioni per ogni intervallo. Basta quindi definire una mesh PSD, ovvero una griglia con alcuni intervalli dimensionali su cui una distribuzione dimensioni delle particelle viene impostata. La mesh verrà presa come fondamento per tutte le correnti appartenenti ad un determinato substream: nella simulazione fatta in questo studio, per la substream CISOLID, contenente in fase solida tutti i componenti ottenibili (PET, TPA e IPA), è stata impostata la seguente mesh:

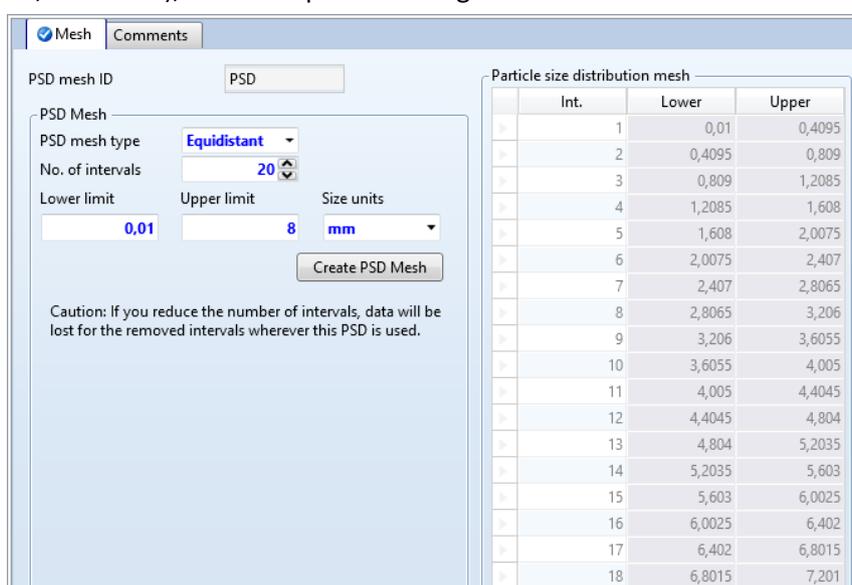


Figura 8: Mesh di riferimento per le distribuzioni di particelle solide.

Mentre la PSD può essere impostata tramite risultati sperimentali, con le frazioni in peso elencate dall'utente, sono state utilizzate le funzioni di distribuzione integrate in Aspen Plus. Riguardo alla distribuzione, non essendo in grado di fornirne una specifica la simulazione è stata diretta utilizzando una di queste funzioni integrate. Per usare le funzioni di distribuzione, all'utente non rimane che specificare i parametri della funzione che descrivono, in generale, la media (o un dato di riferimento) e il grado di dispersione attorno a tale media o valore di riferimento.

Per semplicità tutte le PSD sono state ipotizzate come distribuzioni *Normal*: in tale distribuzione si hanno due parametri, uno per la dimensione media (D_{50}), in corrispondenza della quale la frazione di massa cumulativa è pari al 50%, e un altro per la deviazione standard, che descrive il profilo della distribuzione stessa (stretto o largo). In base alle performance del crusher preso in considerazione per la valutazione della fattibilità del processo, la distribuzione delle dimensioni prima e dopo la size reduction è la seguente:

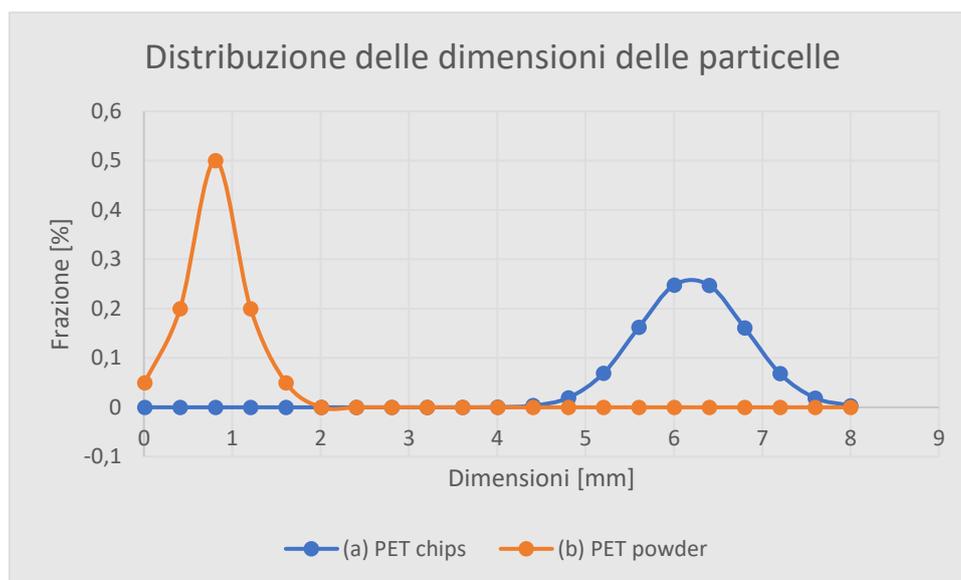


Figura 9: Distribuzione di dimensione delle particelle della corrente (a) prima de crusher e (b) in uscita dal crusher.

6.2 Sistema di alimentazione

Il PET in uscita dal *crusher* viene unito all'acqua di ricircolo (*REC*) e all'acqua di make-up (*FRESH-WAT*) utilizzando un'*hopper* per formare la sospensione che verrà inviata tramite la pompa a vite. L'*hopper* e la pompa (*P1*) vengono simulati con i modelli base *Mixer* e *Pump* rispettivamente: mentre il mixer non necessita di ulteriori specifiche, la pompa (*P1*) è stata impostata fissando la *Discharge pressure* a una pressione di 40 bar, necessaria a mantenere la miscela allo stato liquido quando vengono raggiunte le condizioni operative e a vincere le perdite di carico nel reattore e negli scambiatori.

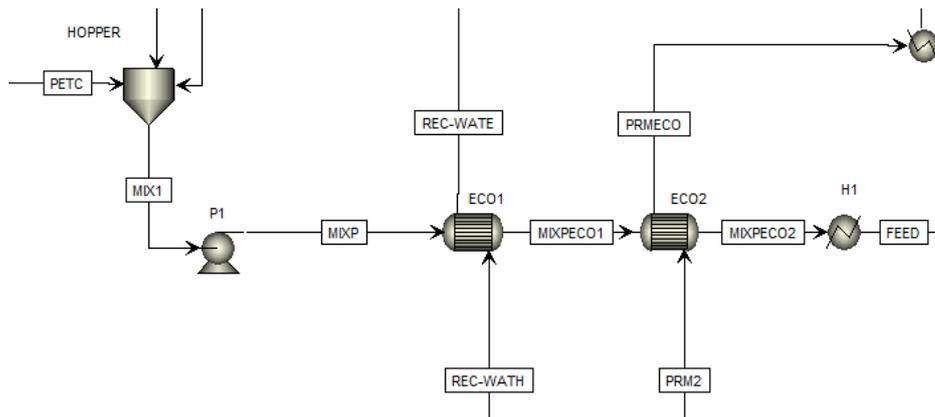


Figura 10: Sezione di alimentazione del reattore.

Il calore viene fornito da tre unità di scambio termico, tra cui due *HeatX* e un'*Heater*:

"Heater": è il modello di scambiatore di calore di base che esegue semplici calcoli del bilancio energetico; richiede solo un flusso di processo. È possibile utilizzare il modello "Heater" per rappresentare riscaldatori, refrigeratori, valvole, pompe e compressori (nel caso non sia necessario ottenere i risultati relativi al lavoro). È inoltre possibile utilizzare tale modello per impostare la condizione termodinamica di un flusso. Quando l'utente specifica le condizioni di uscita, "Heater" determina le condizioni termiche e di fase di una miscela con uno o più flussi di ingresso.

"HeatX": è il modello fondamentale di scambiatore di calore utilizzato per un design rigoroso; calcola il bilancio energetico, le perdite di carico, l'area dello scambiatore, le velocità dei fluidi e richiede due flussi di processo: caldo e freddo. "HeatX" può modellare un'ampia varietà di scambiatori di calore ed eseguire attività relative al trasferimento di calore, restituendo i risultati di calcolo chiave da visualizzare all'interno di Aspen Plus. "HeatX" può eseguire anche un'analisi completa della zona con coefficiente di scambio termico e stima della caduta di pressione per flussi monofase e bifase. Per calcoli rigorosi sul trasferimento di calore e sulle perdite di carico, è necessario fornire la geometria dello scambiatore. Se la geometria dello scambiatore è sconosciuta o irrilevante, "HeatX" può eseguire calcoli di valutazione semplificati tramite metodi shortcut. "HeatX" utilizza un rigoroso programma di scambiatori di calore (*Aspen Exchanger Design and Rating - EDR*) per eseguire questi calcoli. I programmi disponibili includono "Shell&Tube", "AirCooled" e "Plate".

I primi scambiatori assolvono alla funzione di *economizer* (*ECO1* e *ECO2*), sfruttando, rispettivamente, il calore della corrente in uscita dalla prima colonna di distillazione (*REC-WATH*), contenente prevalentemente acqua a 97°C, e la corrente in uscita dal reattore (*PRM2*), contenente la miscela post-reazione a 250°C. Entrambi gli *economizer* sono stati dimensionati grazie al software di dimensionamento rigoroso *Aspen Exchanger Design and Rating (EDR)* seguendo il metodo di dimensionamento interattivo. Entrambi gli scambiatori sono stati dimensionati come *shell&tubes*, nonostante la loro applicazione non sia indicata nel caso di correnti con solidi sospesi. La valutazione consente di ottenere informazioni indicative sull'area di scambio e le perdite di carico. Durante la valutazione economica, conoscere queste informazioni consente la valutazione di uno scambiatore di calore più adatto, come uno scambiatore a piastre, dalle performance equivalenti.

Il resto del calore necessario a raggiungere le condizioni di reazione viene fornito da un unità *Heater (H1)*, alimentata con utility olio caldo a 280°C.

6.3 Reattore

Il reattore viene simulato con il modello *RYield*: è un modello che simula le reazioni chimiche con resa specificata, che può essere usato quando la stechiometria e la cinetica della reazione sono sconosciute o non importanti, ma la distribuzione della resa è nota. In mancanza di informazioni cinetiche, il modello si limita a convertire il materiale in entrata secondo la distribuzione di resa indicata, rispettando contestualmente il bilancio atomico. Tuttavia, i risultati relative all'entalpia di reazione e al fabbisogno termico non corrispondono alle condizioni reali, in quanto il modello non riesce a gestire reazioni complesse, come l'idrolisi in fase eterogenea, con così poche informazioni. Inoltre, il modello non consente di impostare relazioni di equilibrio e, pertanto, di calcolare accuratamente la composizione di uscita considerando la presenza di prodotti secondari tra i reagenti dovuta al ricircolo.

Per rimanere in linea con i risultati del paper di riferimento (Valh, 2020), il reattore viene alimentato esclusivamente con acqua e PET, privando la corrente in entrata dei prodotti secondari provenienti dal ricircolo. Questa operazione viene impostata tramite un *bypass*, utilizzando un modello *Sep* semplice, che esclude dalla corrente i componenti, quali acetaldeide, acido benzoico, 1,4-diossano ed EG, e li convoglia direttamente nella corrente in uscita dal reattore. Tale operazione comporta variazioni delle condizioni di temperatura, pressione e

frazione di vapore di tali componenti, che portano a un errore nel calcolo delle condizioni di uscita del reattore. È necessario quindi forzare tali condizioni, note dalla letteratura, utilizzando un modello *Heater* (*PNORMAL1*) con temperatura e pressione in uscita fissate.

La corrente di bypass e la corrente in uscita dal reattore vengono riunite tramite un mixer, semplice, che comporta nuove variazioni delle condizioni di temperatura, pressione e frazione di vapore di tali componenti. Il nuovo errore nel calcolo delle condizioni di uscita viene quindi corretto da una seconda unità *Heater* (*PNORMAL2*).

In mancanza di dati sull'effettiva granulometria del prodotto in uscita dal reattore, la PSD viene calcolata con il modello *Mass distribution equivalent growth*.

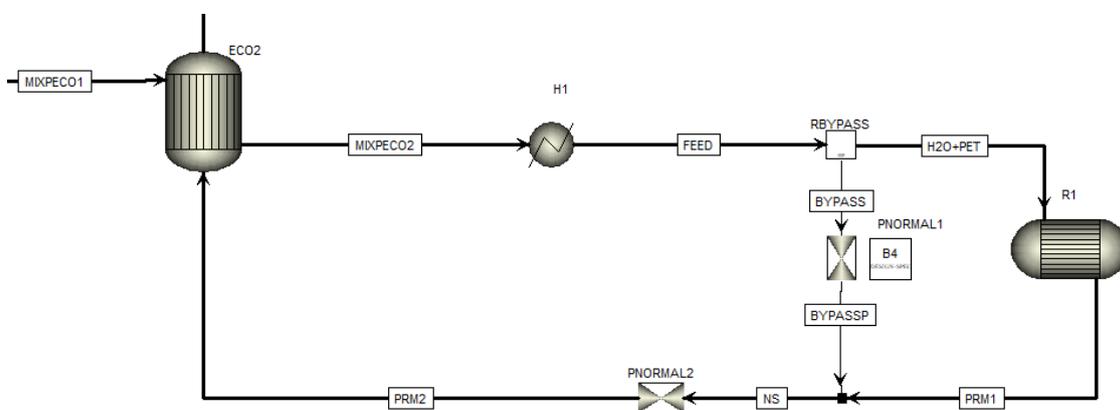


Figura 11: Schema della sezione di reazione.

6.4 Filtrazione ed essiccazione – Recupero del TPA

La miscela in uscita dall'economizzatore (*PRMECO*) viene portata alla temperatura e alla pressione operative del filtro, rispettivamente 90°C e 1 bar, tramite uno scambiatore *Heater* (*C1*) e un *Pressure changer* (*V1*). La separazione della fase solida viene eseguita con un modulo *Filter* in modalità *Simulation* impostato con condizioni di esercizio compatibili con le reali impostazioni e performance di un filtro a tamburo Andritz (Krauss-Maffei vacuum drum filter TSF) (© ANDRITZ 2021, s.d.). In particolare, il modello di filtrazione *Brownell* consente di impostare le dimensioni

del filtro (lunghezza e diametro), la velocità di rotazione e l'angolo di filtrazione (o in alternativa il livello di immersione), oltre che il grado di umidità della torta.

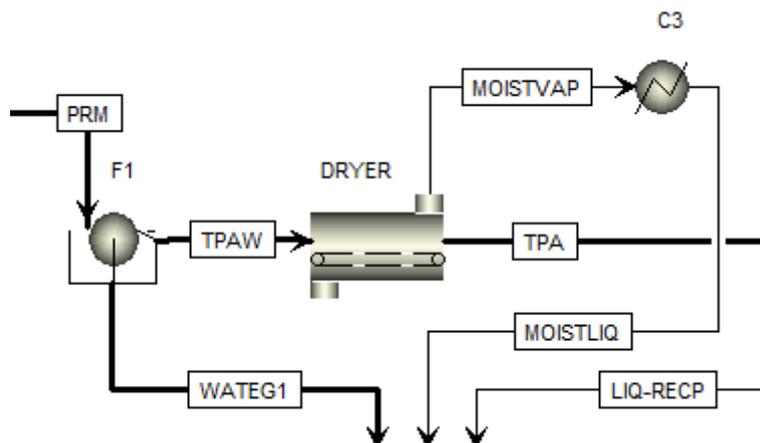


Figura 12: Schema del sistema di filtrazione

Il filtrato, contenente principalmente acqua ed EG, viene inviato al treno di colonne di distillazione per il recupero dell'EG e dell'acqua da mandare al ricircolo. La fase solida passa invece attraverso un modulo *Dryer* impostato come *Contact dryer*. Sebbene nella situazione reale si previsto un dryer a microonde sottovuoto, secondo la letteratura (come spiegato nella "Descrizione del processo") le spese energetiche secondarie sono paragonabili ai dryer tradizionali. Tra i parametri che è necessario impostare sono presenti la lunghezza, fissata a 10 m secondo la disponibilità dei modelli sul mercato, e il calore somministrato, pari all'energia necessaria per vaporizzare completamente l'umidità residua proveniente dal filtro.

In prima approssimazione, il fabbisogno energetico del dryer può essere calcolato come l'energia termica richiesta dalla vaporizzazione, moltiplicata per l'efficienza energetica del sistema a microonde e per un fattore moltiplicativo che tenga conto delle spese enrgetiche secondarie, come il nastro trasportatore e il sistema di aspirazione dei vapori. Tali vapori (*MOISTVAP*) possono essere condensati grazie a un raffreddatore ad aria (*C3*) e uniti al filtrato (*WATEG1*) inviato al treno di distillazione.

Il solido in uscita (*TPA*) deve essere raffreddato a temperatura ambiente con uno scambiatore di calore ad aria (*C5*) e può essere stoccato.

6.5 Distillazione – Recupero dell'EG

Il filtrato (*WATEG1*) viene unito alla corrente in uscita dal dryer (*MOISTLIQ*) e alla corrente di testa della colonna di arricchimento dell'EG (*COL2*) e viene inviata alla prima colonna (*COL1*).

La colonna *COL1* ha la funzione di separare la maggiore quantità di acqua possibile del filtrato (*WATEG2*) per consentirne il riciclo (*REC-WATH*). Si tratta di un modulo *RadFrac* in modalità *Rate-Based* da 15 stadi a pressione atmosferica con condensatore totale e ribollitore parziale e con un *Reflux ratio* e un *Distillate to feed ratio* ottimizzati per ottenere la massima purezza dell'acqua (99.77% in peso) nella corrente di testa (*REC-WATH*) e la maggiore concentrazione di EG (84.55% in peso) nella corrente di coda (*WATEG3*).

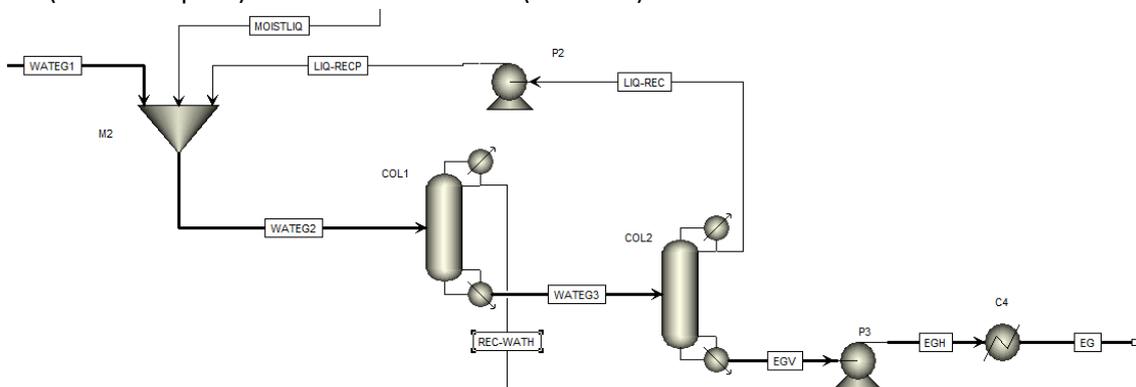


Figura 13: Schema del sistema di distillazione.

La colonna di arricchimento (*COL2*) ha lo scopo di portare a specifica la corrente di EG (>99% in peso) proveniente dal fondo. Per fare ciò è stato impostato un modulo *RadFrac* in modalità *Rate-Based* da 8 stadi sottovuoto (0.1 bar) con condensatore totale e ribollitore parziale e con un *Reflux ratio* ottimizzato per ottenere la massima purezza dell'EG (99.1% in peso) nella corrente di coda (*EGV*). Il rapporto di riflusso è stato impostato pari a 10, in modo da spingere la separazione, pur mantenendo un diametro della colonna accettabile. La corrente di testa, di portata piuttosto bassa a causa del rapporto di riflusso elevato e contenente principalmente acqua, viene riportata alla pressione atmosferica da una pompa (*P2*) e unita alla corrente del filtrato (*WATEG2*). La corrente in uscita dalla coda viene riportata alla pressione atmosferica da una pompa (*P3*) e alla temperatura ambiente da uno scambiatore ad acqua (*C4*) per poter essere stoccata.

Le colonne sono state dimensionate impostando i *Column Internals* come piatti *Bubble-Cap* e diametro costante pari al diametro consigliato. In questo modo è stato possibile stimare la geometria dei piatti e le perdite di carico, oltre che il fabbisogno energetico dei ribollitori e dei condensatori.

7 Valutazione economica con ASPEN PROCESS ECONOMIC ANALYZER (APEA)

Aspen Process Economic Analyzer (APEA) è un software di stima dei costi che fornisce stime CAPEX e stime OPEX basate su modelli per il confronto e lo screening di più schemi di processo. Le caratteristiche principali includono apparecchiature interattive per determinare i costi operativi e l'analisi degli investimenti e la generazione automatica di diagrammi di flusso a blocchi e di processo. Le opzioni di determinazione dei costi includono la selezione della base per la stima dei costi, la definizione dei prezzi di alimentazione e del flusso di prodotti e la definizione delle utenze in termini di prezzi e l'associazione con parti di apparecchiature, come una pompa, un compressore, un condensatore, un ribollitore e un riscaldatore.

Aspen Capital Cost Estimator utilizza i modelli di apparecchiature contenuti nell'Icarus Evaluation Engine (IEE) - una base di conoscenza di dati, metodi e modelli di progettazione, costi e pianificazione - per generare progetti preliminari di apparecchiature e simulare procedure di costi del fornitore per sviluppare Ingegneria dettagliata - Preventivi Procurement-Costruzione (EPC). I modelli volumetrici generano un computo della quantità con costi per i materiali sfusi senza utilizzare fattori o input dell'utente. I modelli volumetrici producono anche le quantità di tubi, valvole, calcestruzzo, acciaio e strumenti identificati dall'attrezzatura o dall'area associata. I componenti di ogni linea di tubi e loop strumentali sono quantificati e costano, consentendo di visualizzare e regolare le attività di costruzione. I modelli di elementi di lavoro Aspen Capital Cost Estimator producono le ore uomo richieste per mestiere e attività necessarie per installare i bulk generati da Aspen Capital Cost Estimator, nonché le apparecchiature progettate da Aspen Capital Cost Estimator, simulando attività di costruzione di progettazione dettagliata. Infine, i modelli di ingegneria in Aspen Capital Cost Estimator producono ore di lavoro per disciplina e prodotto di lavoro di ingegneria.

All'inizio della vita di un progetto, quando sono disponibili dettagli di progettazione meccanica limitati, è sufficiente inserire una bozza approssimativa dell'ambito per produrre la stima iniziale dei costi e della pianificazione. Man mano che un maggior numero di informazioni diventa disponibile è possibile inserire i dettagli del progetto e generare e analizzare nuovi report.

Normalmente, il flusso di lavoro per la valutazione economica viene organizzato nel modo seguente:

1. Si crea uno scenario di progetto e si definiscono proprietà come base nazionale, unità di misura e valuta.
2. Si definiscono le basi di progettazione (regole generali di progettazione meccanica), i tassi salariali e la produttività, la definizione e l'allocazione del codice dei conti, l'indicizzazione dei materiali e delle ore lavorative, il noleggio delle attrezzature e le impostazioni del programma di esecuzione del progetto.
3. Si definisce il sistema di distribuzione dell'alimentazione (se lo si desidera).
4. Si definisce il sistema di controllo del processo (se desiderato) collegandolo ad aree e sottostazioni.
5. Si aggiungono appaltatori, si definiscono le responsabilità (se lo si desidera) collegandole ad aree e sottostazioni.
6. Si esegue una valutazione degli articoli, per produrre costi diretti per un singolo componente o eseguire una valutazione del progetto per produrre i risultati di costo necessari per preparare i report di progetto.
7. Si visualizza il report.

Tale è stato l'approccio per la valutazione economica del processo. È necessario sottolineare che ci sono forti incertezze legate alla scarsità di dati di letteratura: riguardo alla valutazione del reattore, non è presente, tra i moduli base, un modello di reattore che consenta una simulazione accurata, mentre per la pompa a vite della sezione di alimentazione, il crusher e il vacuum dryer, le performance richieste sono fuori dal range di valutazione del simulatore e non restituiscono, pertanto valori attendibili.

Per ottenere un risultato abbastanza accurato la valutazione del reattore è stata divisa in due parti: la prima parte è relativa alle sole tubazioni, per le quali sono stati presi in esame il numero dei tubi, lo spessore, la geometria dei baffle, il fabbisogno energetico della reazione e l'efficienza del sistema di riscaldamento; la seconda parte della valutazione è relativa al sistema oscillante, per cui è stato valutato il costo ISBL, tramite *metodo delle curve di costo*, in similitudine con i criteri applicati per gli oscillatori, considerando le perdite di carico concentrate e distribuite

dovute ai tubi e ai baffle. Lo stesso metodo è stato usato per valutare le apparecchiature fuori range di cui sopra.

7.1 Costi operativi e costi fissi di esercizio

I costi operativi sono stati valutati a partire dai prezzi unitari delle materie prime e delle utility. Il prezzo di riferimento è il *minimum selling price (MSP)* (Singh, 2021).

Stream ID	Cost €/hr	Mass €/kg
FRESHWAT	23,15	0,2919
PET	1005,1	0,5874

Tabella 2: Portate dei reagenti e presso MSP.

Utility ID	Block type	Duty kW _{th}	Usage kg/hr	Cost €/hr
AIR				
C3	Air Cooler	34,09	24547,3	0,000
COL1	Col. Condenser	11821,10	8511170,0	0,000
COL2	Col. Condenser	520,07	374452,0	0,000
Cooling Water				
C2	Exchanger	402,41	69394,6	0,273
C4	Exchanger	25,06	4320,9	0,017
Hot Oil				
H1	Exchanger	2089,74	83589,6	23,434
Medium Pressure Steam				
COL1	Col. Reboiler	11998,80	21229,0	84,577
COL2	Col. Reboiler	511,13	904,3	3,603
Electricity		kW _{el}		
COL2-reflux pump	Centr. Pump	0,25		0,0172
P2	Centr. Pump	0,09		0,0062
COL1-reflux pump	Centr. Pump	5,59		0,3856
P3	Centr. Pump	0,09		0,0062
F1	Rotary Drum	2,24		0,1545
C3	Air Cooler	1,49		0,1028
DRYER	Vacuum Dryer	52,85		4,6027
R1	Reactor	1136,96		99,005
Total				216,18

Tabella 3: Consumi termici specifici delle apparecchiature.

Un calcolo separato è stato fatto per il fabbisogno termico del reattore: i dati in possesso sul processo di idrolisi si riferiscono al consumo specifico per chilogrammo di PET, ma tengono conto anche dell'energia necessaria per portare i reagenti dalla temperatura ambiente alle condizioni di reazione.

Al calore totale è stato quindi sottratto il calore necessario al riscaldamento, ottenuto dalla simulazione in Aspen, fornito dagli economizzatori *ECO1* e *ECO2* e dallo scambiatore *H1*. Per il sistema di riscaldamento è stata ipotizzata un'efficienza elettrica 70%.

Energy needed	4,3	kWh _{el} /kg _{PET}
PET mass flow	1711	kg/h
Tot Power needed	5659,99	kWh _{th}
Duty _{th} ECO1	324,10	kWh _{th}
Duty _{th} ECO2	2383	kWh _{th}
Duty _{th} H1	2090	kWh _{th}
Reaction Heat	1122,40	kWh _{el}
Cost of electricity	0,0871	€/kWh
Cost	97,737	€/h

Tabella 4: Calcolo del calore di reazione.

Per calcolare l'intero fabbisogno energetico del reattore è stato aggiunto il consumo del sistema oscillante, attraverso le formule riportate al capitolo 5.2. Infine, sono stati valutati i costi operativi legati alla manutenzione e al personale di servizio. Sulla base del consumo delle materie prime in un periodo operativo da 8000 ore all'anno è stato stimato il totale dei costi operativi per circa 12.2M€/y. Dalla valutazione sono escluse le spese per il sistema di depressurizzazione post-reazione e del trattamento acque. Si considera un ammortamento lineare sull'intera vita dell'impianto, pari a 20 anni.

OPERATIVE COSTS

Total Raw Materials Cost	€/y	8.226.000
Total Utilities Cost	€/y	1.729.473
TOTAL OPERATIVE COSTS	€/y	9.955.473

FIXED COSTS

Maintenance Cost	€/y	77.400
Operating Labor Cost	€/y	760.000

Operating Labor		
Operators per Shift		3
Unit Cost	€/Operator/H	20
Total Operating Labor Cost	€/y	480.000
Supervision		
Supervisors per Shift		1
Unit Cost	€/Supervisor/H	35
Total Supervision Cost	€/y	280.000
Operating Charges	€/y	190.000
Plant Overhead	€/y	418.700
Depreciation	€/y	787.890
TOTAL FIXED COSTS	€/y	2.234.000
Total costs	€/y	12.189.473

Tabella 5: Dettaglio dei costi operativi e costi fissi

7.2 Valutazione del Capitale fisso

Il costo dell'impianto **ISBL** (inside battery limits) include il costo l'acquisto e l'installazione di tutte le apparecchiature di processo che compongono il nuovo impianto. Il software più utilizzato per la stima dei costi degli impianti chimici è la suite di strumenti concessi in licenza da Aspen Technology Inc. basata sulla tecnologia Aspen ICARUS™ di Aspen Technology. Di seguito vengono riportati costi delle apparecchiature stimati con Aspen ICARUS™:

Block Name	Block Type	Total Direct Cost €	Equipment Cost €	Equipment Weight Kg	Installed Weight Kg
CRUSHER	Hammer mill	174.266 €	26.116 €	13000	21000
P1	Slurry pump	219.780 €	33.000 €	800	10000
ECO1	Plate heat exchanger	70.043 €	14.062 €	1361	5887
COL2	Column consenser	212.977 €	106.622 €	22317	34119
COL2	Column condense drum	86.775 €	14.062 €	1225	4299
COL2	Column reboiler	64.169 €	11.036 €	544	3572
COL2	Column reflux pump	25.543 €	4.094 €	95	1108
COL2	Column tower	261.304 €	94.785 €	8618	21043
H1	Plate heat exchanger	139.285 €	33.286 €	4717	19103
P2	Centrifugal pump	24.208 €	3.649 €	77	977
DRYER	Vacuum Dryer	280.528 €	177.822 €	0	1872
C4	S&T heat exchanger	46.191 €	7.565 €	209	2149
ECO2	Plate heat exchanger	111.339 €	26.967 €	3175	13686
C1	Plate heat exchanger	211.197 €	106.711 €	18144	30956
R1	Tubes	42.648 €	21.324 €	23400	15874
R1	Oscillating agitator	233.440 €	35.051 €	5600	70000
COL1	Column consenser	678.180 €	457.816 €	100698	128298
COL1	Column condense drum	95.853 €	15.842 €	1451	5972
COL1	Column reboiler	168.922 €	66.750 €	10070	19989
COL1	Column reflux pump	35.600 €	5.340 €	145	2043
COL1	Column tower	550.999 €	279.282 €	33611	60111
C2	S&T heat exchanger	61.855 €	9.968 €	726	4310
P3	Centrifugal pump	24.297 €	3.649 €	77	994
HOPPER	Open-top agitated tank	106.800 €	39.071 €	1814	6277
F1	Drum vacuum filter	131.809 €	78.943 €	2404	4488
C3	S&T heat exchanger	63.991 €	28.836 €	1996	3913
Total		4.121.998 €	1.701.699 €		

Tabella 6: Dettaglio dei costi delle apparecchiature (ISBL).

A seguire, si riporta il sommario del capitale fisso, che comprende i costi di ingegneria, dei materiali, per la manodopera, e i costi indiretti per la costruzione dell'impianto.

PROJECT CAPITAL SUMMARY	Total Cost	Design, Eng, Procurement	Construction Material	Construction Manhours	Construction Manpower	Construction Indirects
Purchased Equipment ISBL	4.121.998 €		4.121.998 €			
Equipment Setting	29.256 €			1.115 €	28.141 €	
Piping	1.072.077 €		791.051 €	10.557 €	270.469 €	
Civil	154.544 €		88.410 €	2.628 €	63.506 €	
Steel	38.151 €		32.540 €	207 €	5.404 €	
Instrumentation	968.447 €		883.806 €	3.254 €	81.387 €	
Electrical	288.113 €		241.632 €	1.779 €	44.702 €	
Insulation	225.801 €		121.820 €	3.915 €	100.065 €	
Paint	68.072 €		19.724 €	1.982 €	46.366 €	
Other	3.266.000 €	1837.700 €	406.400 €			1.021.900 €
G and A Overheads	180.978 €		131.120 €		19.201 €	30.657 €
Contract Fee	383.385 €	134.152 €	90.036 €		61.310 €	97.888 €
Contingencies	1.518.242 €	354.933 €	826.530 €		129.699 €	207.080 €
Total Fixed Capital Cost	12.315.067 €					
Adjusted Total Fixed Capital Cost	15.757.860 €					

7.3 Analisi costo del venduto

Il costo del venduto viene valutato come somma dei costi fissi totali e dei costi variabili totali e viene confrontato con il prezzo MSP trovato in letteratura (Singh, 2021), tra 0.89€/kg e 1.33€/kg in base alla purezza. Tenendo fisso il prezzo dell'EG prodotto (0.85€/kg), è possibile stimare il prezzo MSP del TPA, considerando il NPV (*Net Present Value*) nullo al termine della vita dell'impianto.

Total production cost	-12189473	€/y
EG MSP	0,8544	€/kg
EG sales	2744960	€/y
minimum TPA sales	9444513	€/y
TPA flow	10996604,72	kg/y
TPA MSP (calculated)	0,8589	€/kg

Tabella 7: Calcolo del prezzo MSP del TPA.

Il risultato è promettente, in quanto l'economia del processo permette di impostare un prezzo MSP concorrenziale rispetto ai prezzi disponibili sul mercato. In base al risultato ottenuto, è possibile fare delle proiezioni sulle *revenue* al variare del prezzo di vendita.

TPA price €/kg	Total sales €/y	Revenue €/y	Notes
0,8589	12.189.473 €	€	<i>Calculated MSP</i>
0,86	12.202.040 €	12.567 €	
0,87	12.312.006 €	122.533 €	
0,88	12.421.972 €	232.499 €	
0,89	12.531.938 €	342.465 €	<i>Literature MSP</i>
0,9	12.641.904 €	452.431 €	
0,95	13.191.734 €	1.002.261 €	
1	13.741.565 €	1.552.092 €	
1,05	14.291.395 €	2.101.922 €	
1,1	14.841.225 €	2.651.752 €	
1,15	15.391.055 €	3.201.582 €	
1,2	15.940.886 €	3.751.413 €	
1,25	16.490.716 €	4.301.243 €	
1,3	17.040.546 €	4.851.073 €	
1,35	17.590.376 €	5.400.903 €	
1,4	18.140.207 €	5.950.734 €	
1,45	18.690.037 €	6.500.564 €	
1,5	19.239.867 €	7.050.394 €	

Tabella 8: Proiezioni Revenue al variare del prezzo di vendita del TPA.

8 Conclusioni

Negli ultimi decenni l'utilizzo di plastica monouso è aumentato vertiginosamente in tutti i settori e con esso la necessità di trovare modi sempre più efficaci ed efficienti per il riciclo. In media nell'Unione Europea vengono prodotti 31 kg di rifiuti di imballaggi in plastica per persona all'anno. Ciò equivale a 15,8 milioni di tonnellate di rifiuti in plastica generati ogni anno. Per tutti gli Stati membri, tale valore è aumentato costantemente nell'ultimo decennio.

Il riciclaggio del PET, in quanto una delle materie plastiche più comunemente utilizzate, è stato preso in considerazione in quanto la circolarità dell'economia dei suoi costituenti principali, EG e TPA, derivanti dal riciclaggio può essere migliorata a beneficio dell'ambiente. Trovare fonti di approvvigionamento alternative ai processi petrolchimici, come il riciclo terziario, consente di diminuire il loro sfruttamento e costituisce un passo verso la *carbon neutrality* dei processi produttivi.

Il riciclaggio chimico del PET fornisce preziose materie prime per sintetizzare vari prodotti chimici, tra cui PET, poliestere insaturo, schiuma di poliuretano, indurente epossidico, resina vinilestere, plastificante oligomero, coloranti azoici, resina alchidica, ecc. Il riciclaggio chimico del PET viene eseguito con metodi diversi, come l'alcolisi, l'ammonolisi, l'idrolisi dell'aminolisi e la glicolisi. Diversi fattori come la resa del prodotto finale, il tasso di conversione e le condizioni operative della reazione influiscono sulla scelta di un metodo appropriato per il riciclaggio. Sebbene ogni approccio al riciclaggio chimico offra vantaggi, è possibile riscontrare diversi lati negativi: l'uso di catalizzatori accelera la velocità di degradazione del PET, ma i processi sono spesso costosi e di difficile gestione; i vari tipi di solvolisi devono essere eseguiti in condizioni di temperatura e pressione moderate, ma comportano l'uso di solventi chimici, acidi o basi.

L'idrolisi neutra è riconosciuta come l'unico metodo di depolimerizzazione che produce acido tereftalico (TPA) puro ed etilen-glicole (EG), che possono essere impiegati per sintetizzare nuovamente il PET. Alcuni dei principali ostacoli alla commercializzazione del processo sono:

- la difficoltà nel realizzare un processo continuo, dato che la miscela reagente è una sospensione di particelle solide ad alta temperatura e pressione;
- la purificazione del TPA riciclato, difficile a causa della sua bassa solubilità in condizioni normali.

Per questi motivi, tutti i processi di purificazione dell'acido tereftalico sono piuttosto costosi e l'idrolisi non è ancora un'opzione diffusa su scala industriale, sebbene sia stata attivamente studiata negli ultimi anni.

Partendo dai dati di letteratura, è stato condotto uno studio tecnico-economico di un impianto a idrolisi neutra, che sfrutta acqua ad alta temperatura e pressione per depolimerizzare completamente il PET. Lo studio si è focalizzato anche sulla proposta di un design per un reattore a flusso a pistone oscillante (OPFR), che combina l'efficienza del sistema *plug flow* (PFR) in regime laminare con l'azione di miscelazione di un reattore agitato (CSTR) ad alti numeri di Reynolds. La scelta di questo design permette di superare i limiti posti dalla corrente alimentata, che può comportare complicazioni nel sistema di alimentazione. Il processo, sulla carta, consente di raggiungere rese in TPA prossime alla resa massima teorica, calcolata in base alla stechiometria della reazione di idrolisi, ad una purezza del 99,3% in massa.

Il processo produce EG come prodotto secondario ad una purezza del 99,1% in massa, grazie all'implementazione di un treno di distillazione sottovuoto.

Il processo è stato progettato e simulato con il software di simulazione di processo Aspen Plus, grazie al quale è stato condotto il bilancio di massa, il dimensionamento delle apparecchiature e l'analisi economica. Impostando i dati di produttività, è stata condotta l'analisi del costo del venduto, con risultati in linea con il *minimum selling price* (MSP) ottenuto dalla letteratura. Inoltre, sono rese disponibili le proiezioni delle *revenue* al variare del prezzo di vendita.

I risultati delle simulazioni mostrano che è possibile ottenere un prodotto finale di qualità paragonabile al TPA di sintesi e pongono le basi per ulteriori studi di fattibilità e upscaling.

Appendice B – Dati del reattore OPFR

Di seguito vengono riportate le specifiche del reattore. È necessario sottolineare che questi dati fanno parte di un dimensionamento di massima e possono essere presi come dati di partenza per un dimensionamento più accurato. Si consiglia uno studio accurato della geometria dei baffle e della loro implicazione sul profilo fluidodinamico del reattore. Nei seguenti dati non sono comprese informazioni sulle effettive specifiche tecniche del sistema di movimentazione oscillatoria, in quanto non costituiscono oggetto di questa tesi, ma solo una selezione dei principali numeri adimensionali necessari per lo scale-up.

Reactor

Reaction conditions

Residence Time	30 min
	0,5 h
Temperature	250 °C
	482 °F
Pressure	42,45 bar
	4,245 Mpa
	615,6852 psi
Mass density	798,328 kg/m ³
Viscosity	0,0001088 Pa*s
Flowrate (one tube)	0,121061 m ³ /h
Split (number of tubes)	195

Pipes Calculated values

Reaction volume (1 pipe)	0,06053 m ³
Pipe length	4 ft
	1,2192 m
Calculated ID	251,43 mm
	9,898 in
Pipe section	0,0496 m ²
Pipe volume	0,0605 m ³
n of Pipes	195
Total length	4 ft
	237,744 m

Pipes Rounded values

n of Pipes	195
ID	10 in
	25,4 cm
Pipe length	4 ft
	1,2192 m
Pipe cross section	0,0506 m ²
Pipe volume	0,0618 m ³
Pipe thickness	1,509 cm
OD	28,418 cm
Specific Weight	95,98 kg/m
Total length	237,744 m
Total volume	12,046 m ³
Total weight	22,818 ton
Fluid velocity	0,00066 m/s
Baffle number (mt)	62
Baffle spacing (L)	1,966 cm
Baffle spacing coeff (L/D)	0,0774

Baffle data

Open fraction (S)	0,25
Open area diameter (d0)	12,7 cm
Discharge coefficient (C0)	0,05

Tube data

Eps (absolute roughness)	0,05 mm
Friction factor (Moody)	0,097923

Pressure drops

Baffle Pressure drops	0,014534 Pa
	1,45E-07 bar
Distr. Pressure drops	8,26E-05 Pa
	8,26E-10 bar
TOT net flow Pressure drops	1,46E-07 bar

Power dissipation oscillatory system

Total power dissipation	1208,42 W/m ³
	14,56 kW _{el}

Material Price

ASTM A53 Grade B Galvanized	700 \$/ton
Tube length	20 ft
Cut in	5 parts

Purchase costs

Purchase cost (per tube)	409,57 \$
Purchase cost (total)	23.960 \$
	21.324 €

Adimensional numbers

Ren	1237,4
Reo	117153,6
Str	0,5053
ψ	94,68

Oscillation system

Oscill. Amplitude (X0)	0,01 m
Ang. Frequency (w)	6,283185
Eddy mixing length (ℓ)	0,1 mm
ID	0,254 m
Frequency	1 Hz
Osc. flowrate	0,003184 m ³ /s

Tabella 9: Riassunto dati OPFR.

Appendice C – *Dati apparecchiature*

In questa sezione vengono riportati i dati delle apparecchiature non dimensionabili tramite Aspen Plus.

Vacuum drum filter TSF (andritz.com)

Model	TSF 26.2
Filter area	28,8m ²
Active area	10,66m ²
Drum diameter	2.620mm
Drum width	3.500mm
Number of cells	20
A	5.000mm
B	4.100mm
C	4.000mm
Drive	4,4kW
Rotation speed	0,1rpm
Average particle size	1-300µm
Filtration capacity	100-2.000l/m ² h
Solids throughput	up to 1.500kg/m ² h
Pressure operation	up to 70mbar
Operating temperature	up to 95°C

Simulation results

Filtration capacity	1.846,8l/m ² h
Solids throughput	128,687kg/m ² h
Pressure drops	1,23E-05bar
Max cake thickness	9,55mm
Cake porosity	0,45
Cake mass fraction	0,96
Filtration resistance	2,00E+06m/kg
Av. Particle diameter	0,937mm

Tabella 10: Dati del filtro a tamburo rotante.

Reversible Hammer mill	min	max
Inlet size	4	8mm
Outlet size	1	2mm
Power consumption		160kW
Nominal mass flow		1000kg/h
		0,556kg/s
Installed Weigth		10500kg

Tabella 11: Dati del crusher.

Screw Pump

GEHO® ZPR Weir Group (global.weir)	
Design standards	Hydraulic Institute 6, ISO 9001, ISO 14001, OHSAS 18001
Size range/-dimensions	ZPR 250-ZPR 600 / Total assembly weight from 2,000 kg to 10,000 kg
Pressure class	10 45 bar
Power consumption	10 132 kW
Temperature range	-40 90 °C
Capacity	10 180 m ³ /h
Materials	CS (carbon steel)

Tabella 13: Dati della pompa a vite della sezione di alimentazione

Vacuum Dryer

Length	10	m
Pressure	up to 70	mbar
Exhaust gas temp	108	°C
Exhaust gas dew point	107,132	°C
Exhaust superheat	0,866	°C
Calculated duty	44,8186	kW _{th}

Tabella 12: Dati del vacuum dryer.

Riferimenti

- © ANDRITZ 2021. (s.d.). *Krauss-Maffei vacuum drum filter TSF*. Tratto da <https://www.andritz.com/products-en/group/separation/disc-drum-filters/krauss-maffei-tsf-vacuum-drum-filter>
- (2017). Tratto da Eurostat: <https://ec.europa.eu/eurostat/en/web/products-eurostat-news/-/ddn-20191105-2>
- (2018). Tratto da Eurostat: <https://ec.europa.eu/eurostat/en/web/products-eurostat-news/-/edn-20180422-1>
- Anastasakis, e. a. (2018). Continuous Hydrothermal Liquefaction of Biomass in a Novel Pilot Plant with Heat Recovery and Hydraulic Oscillation. *Energies* 2018, 11, 2695.
- Anh N, e. a. (2010). Development and evaluation of novel designs of continuous mesoscale. *Chemical Engineering Journal*, 212–219.
- Azhari, e. a. (2008). PRELIMINARY DESIGN OF OSCILLATORY FLOW BIODIESEL REACTOR FOR CONTINUOUS BIODIESEL PRODUCTION FROM JATROPHA TRIGLYCERIDES. *Journal of Engineering Science and Technology*, 138-145.
- Barreiro, e. a. (2015). Hydrothermal Liquefaction of Microalgae in a Continuous Stirred-Tank Reactor. *Energy Fuels*, 6422–6432.
- Cividini, T. (2003). Microwave heating in vacuum-press drying of timber: practical investigation. *Proceedings of 8th International IUFRO Wood Drying Conference*, 150-155.
- Colnik, e. a. (2021). Sub- and supercritical water for chemical recycling of polyethylene terephthalate waste. *Chemical Engineering Science*.
- dos Passos, e. a. (2020). Screening of common synthetic polymers for depolymerization by subcritical hydrothermal liquefaction. *Process Safety and Environmental Protection* 139, 371–379.
- Duan, S. (2011). Hydrothermal Liquefaction of a Microalga with Heterogeneous Catalysts. *Industrial and Engineering Chemical Research*, 52–61.
- Elliott, e. a. (2013). Process development for hydrothermal liquefaction of algae feedstocks in a continuous-flow reactor. *Algal Research Volume 2*, 445-454.
- Gent, e. a. (2009). Recycling of plastic waste by density separation: prospects for optimization. *Waste Management & Research*, 175-187.
- Guiqing Wu, e. a. (2013). Triboelectrostatic separation for granular plastic waste recycling: A review. *Waste Management* 33, 585-597.
- Han, M. (2019). 5 - Depolymerization of PET Bottle via Methanolysis and Hydrolysis. *Recycling of Polyethylene Terephthalate Bottles*, 85-108.
- Hui Jin, e. a. (2020). Hydrothermal Liquefaction of Polycarbonate (PC) Plastics in Sub-/Supercritical Water and Reaction Pathway Exploration. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* , 7039–7050.
- J.H. Suh, M. M. (2004). A study on the relationship between biodegradability enhancement and oxidation of 1,4-dioxane using ozone and hydrogen peroxide. *Water Research*, 2596-2604.
- Kai Jin, e. a. (2020). Conversion of polyethylene waste into clean fuels and waxes via hydrothermal processing (HTP). *Fuel* 273, 117726.

- Leiker, A. (2004). Energy efficiency and drying rates during vacuum microwave drying. *Holz Roh Werkst*, 203–208.
- M.I. Stefan, J. B. (1998). Mechanism of the degradation of 1,4-dioxane in the dilute aqueous solution using the UV/hydrogen peroxide process. *Environ Sci Technol*, 32, 1588-1595.
- MacArthur, D. E. (2017). Beyond plastic waste. *Science*, Vol. 358, Issue 6365, pp. 843.
- Mørup, e. a. (2015). Construction and Commissioning of a Continuous Reactor for Hydrothermal Liquefaction. *Industrial and Engineering Chemical Reserch*, 5935–5947.
- N. Miskolczi, e. a. (2004). Thermal degradation of municipal plastic waste for production of fuel-like hydrocarbons. *Polymer Degradation and Stability* 86, 357-366.
- P. Bianchi, e. a. (2020). Oscillatory flow reactors for synthetic chemistry applications. *Journal of Flow Chemistry*, 475–490.
- R. Alnaizy, A. A. (2000). Advanced oxidation of phenolic compounds. *Adv Environ Res*, 4 , 233-244.
- S.M. Al-Salem, e. a. (2009). Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review. *Waste Management* 29, 2625–2643.
- Safaa, e. a. (2016). Scale-Up of Oscillatory Helical Baffled Reactors Based on Residence Time Distribution. *Chemical Engineering & Technology* 40.
- Sandy T, G. J. (2001). Biological treatment of 1,4-dioxane in wastewater from an integrated polyethylene terephthalate (PET). *Annual Industrial Wastes Technical and Regulatory Conference*, 88–117.
- Scheirs, J. (2003). *Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters (CAP 16)*. Edithvale, VIC 3196 AUSTRALIA: John Wiley & Sons, Ltd.
- Seyfarth, e. a. (2003). Continuous drying of lumber in a microwave vacuum kiln. *Proceedings of 8th International IUFRO Wood Drying Conference*, 159-163.
- Sibel Ügdüler, e. a. (2020). Towards closed-loop recycling of multilayer and coloured PET plastic waste by alkaline hydrolysis. *Green Chemistry* 22, 5376.
- Singh, e. a. (2021). Techno-economic, life-cycle, and socioeconomic impact analysis of enzymatic recycling of poly(ethylene terephthalate). *Joule* Vol. 5, 2479-2503.
- Sinha, e. a. (2008). Pet Waste Management by Chemical Recycling: A Review. *Journal of Polymers and the Environment*, 8-25.
- Smriti Tripathi, e. a. (2011). Application of ozone based treatments of secondary effluents. *Bioresource Technology*, 2481-2486.
- Sohail Toor, e. a. (2011). Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies. *Energy Volume* 36, 2328-2342.
- Stonestreet, e. a. (2002). A MIXING-BASED DESIGN METHODOLOGY FOR CONTINUOUS OSCILLATORY FLOW REACTORS. *Trans IChemE Vol 80 Part A*, 31-44.
- US, E. (2000). Tratto da epa.gov: <https://www.epa.gov/sites/default/files/2016-09/documents/acetaldehyde.pdf>

- Valh, e. a. (2020). Conversion of polyethylene terephthalate to high-quality terephthalic acid by hydrothermal hydrolysis: the study of process parameters. *Textile Research Journal*, 1-16.
- Wagner, e. a. (2017). Design and operation of an inexpensive, laboratory-scale, continuous hydrothermal liquefaction reactor for the conversion of microalgae produced during wastewater treatment. *Fuel Processing Technology Volume 165*, 102-111.
- Wan-Ting Chen, e. a. (2019). Use of Supercritical Water for the Liquefaction of Polypropylene into Oil. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 3749–3758.
- Watson, J. (2019). Effects of the extraction solvents in hydrothermal liquefaction processes: Biocrude oil quality and energy conversion efficiency. *Energy Volume 167*, 189-197.