



Ricerca di Sistema elettrico

## Processi catalitici di co-pirolisi di carbone a basso rango e rifiuto plastico (PET) in pirolizzatore rotante su scala pilota nell'unità sperimentale VALCHIRIA

S. Scaccia, S. Cassani, M. Nobili, D. Mirabile Gattia

PROCESSI CATALITICI DI CO-PIROLISI DI CARBONE A BASSO RANGO E RIFIUTO PLASTICO (PET) IN  
PIROLIZZATORE ROTANTE SU SCALA PILOTA NELL'UNITÀ SPERIMENTALE VALCHIRIA

S. Scaccia, S. Cassani, M. Nobili, D. Mirabile Gattia (ENEA)

Dicembre 2018

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Trimestrale di Realizzazione 2018

Area: Generazione di energia elettrica con basse emissioni di carbonio

Progetto: Polo Tecnologico del Sulcis: Tecnologie e Metodologie 'Low Carbon' e Edifici ad energia quasi zero(nZEB)

Parte A1: Tecnologie per impiantistica energetica 'Low carbon'

Obiettivo c.2: Applicazione del processo di 'Calcium Looping' nell'industria di potenza ed 'energy intensive'

Task.2 Studi e sperimentazione di valorizzazione di materiali esausti provenienti dal processo CaL, di ceneri da gassificazione e scorie provenienti da BOF (Basic Oxygen Furnace) per la minimizzazione dell'impatto ambientale di processi industriali

Responsabile del Progetto: Dr.ssa Rita Picchia, ENEA

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 PARTE SPERIMENTALE.....	6
2.1 MATERIALI.....	6
2.2 PIROLIZZATORE.....	6
2.3 STRUMENTAZIONE ANALITICA.....	6
2.4 METODOLOGIA.....	6
2.5 CARATTERIZZAZIONE POST-TEST.....	6
3 RISULTATI E DISCUSSIONE.....	6
4 CONCLUSIONI.....	7
5 Riferimenti bibliografici.....	7

## Sommario

I processi termici e catalitici sono alla base di tecnologie promettenti per la valorizzazione di rifiuti plastici in combustibili energetici con conseguente eliminazione di tali rifiuti che altrimenti sarebbero dannosi per l'uomo e l'ambiente e al contempo riduzione della dipendenza da combustibili fossili. Tra le varie tecnologie esistenti il processo di pirolisi è tra i processi termochimici quella più promettente in quanto operando in atmosfera inerte e libera di ossigeno evita il formarsi di composti nocivi alla salute dell'uomo. In particolare, i processi di co-pirolisi di rifiuti plastici e carbone può portare ad un miglioramento sia della resa che della qualità del combustibile prodotto. Nella terza annualità del PAR2015-2017 è stato oggetto di studio un processo catalitico di co-pirolisi di carbone e rifiuti plastici su scala laboratorio per il recupero energetico da rifiuti plastici quali bottiglie in PET (Poli(Etilene Tereftalato)). Lo studio ha riguardato lo sviluppo di processi innovativi di co-pirolisi con impiego di catalizzatore per aumentare la produzione di combustibile di elevata qualità quale syngas (miscela di  $H_2+CO$ ). Nel trimestre di estensione del PAR2017 si è proseguito con tale studio su scala pilota utilizzando la piattaforma VALCHIRIA, la quale è dotata di un pirolizzatore rotante. E' stata studiata la co-pirolisi di miscele di PET/carbone a basso rango (Sulcis)/olivina(minerale a base di ossidi di ferro, silicio e magnesio) nell'intervallo di temperatura ambiente-600° C in atmosfera inerte di  $N_2$ . L'olivina è stata aggiunta per decomporre il TAR (composti organici) e aumentare così la resa di gas non condensabili. La composizione e distribuzione del gas prodotto è stata seguita mediante analisi GC e FTIR. In particolare, è stato osservato come il contenuto di idrocarburi alifatici aumentava in presenza di olivina e di PET.

## 1 INTRODUZIONE

Le materie plastiche giocano un ruolo importante nella nostra vita quotidiana e la nostra dipendenza è in continua crescita grazie alla loro versatilità, leggerezza e bassi costi di produzione rispetto ad altri materiali classici come legno, cemento e metallo. Tuttavia l'aumento della domanda di plastica può portare ad un accumulo di rifiuti solidi di plastica che occupano una quota elevata del settore dei rifiuti solidi urbani sia nei paesi sviluppati che in via di sviluppo.

Il riciclaggio di rifiuti di plastica tali come bottiglie di acqua minerale in PET (Poli(Etilene Tereftalato)) rappresenta una grande sfida dal punto di vista ambientale in quanto essendo il PET come la maggior parte dei polimeri sintetici non biodegradabili, il loro smaltimento in discariche non costituisce la scelta ottimale. Inoltre, vi sono controversie sulla scelta dell'incenerimento come altra alternativa allo smaltimento di questi rifiuti poiché sia gas tossici che gas serra possono essere rilasciati nell'atmosfera, mentre la materia organica essendo completamente distrutta non può essere utilizzata per diverse applicazioni. In questi ultimi anni sono tuttavia emersi nuovi concetti nel riciclaggio e nella conversione di rifiuti di plastica in prodotti a valore aggiunto. Una interessante via di riciclaggio è rappresentata dalla "pirolisi" o degradazione termica in atmosfera priva di ossigeno/aria mediante impiego di catalizzatori che permettono di convertire i rifiuti plastici in carburanti o altri materiali preziosi. Il gas non condensabile proveniente dalla pirolisi della plastica può rappresentare un combustibile idoneo per sintesi chimiche. Pertanto, le sfide della gestione dei rifiuti di plastica e l'aumento della domanda di energia possono essere simultaneamente indirizzate alla produzione di carburante da materie plastiche.

L'interesse per la pirolisi e gassificazione dei rifiuti di plastica è relativamente recente e il numero di studi è limitato [1, 2]. Al contrario numerosi studi sono state condotte su co-pirolisi e gassificazione con carbone e biomassa [3, 4]. La co-pirolisi di rifiuto plastico e carbone viene proposta come valida opzione alla pirolisi da sola essendo i prodotti di degradazione del carbone in pirolisi simile a quella della plastica possono partecipare alle reazioni di decomposizione della plastica stessa ottenendo un effetto sinergico. Più recentemente, la pirolisi e il reforming in linea dei volatili di pirolisi sono stati proposti come un promettente percorso di valorizzazione dei rifiuti plastici per la produzione di  $H_2$  [5]. Inoltre, questa alternativa si avvale di catalizzatori di reforming altamente attivi, che consentono di produrre un syngas completamente privo di TAR, e quindi superare la sfida principale nella gassificazione convenzionale delle materie plastiche.

I sottoprodotti indesiderati della gassificazione sono definiti dal termine collettivo "tars". I tar sono composti organici (in gran parte aromatici) prodotti in regime di ossidazione parziale o termica (gassificazione) di qualsiasi materia organica.

I forni rotanti sono adatti come reattori per la pirolisi grazie alla loro buona capacità di miscelazione, alla capacità di utilizzare materiali diversi e ad un efficiente trasferimento di calore. I forni rotanti sono un gruppo di reattori utilizzati principalmente nelle industrie del cemento, della metallurgia e della calce e nella conversione di rifiuti organici come pneumatici di scarto, materie plastiche e biomassa a catrami [6]. Al fine di sviluppare forni rotativi per pirolisi su scala industriale adatti a vari tipi di rifiuti o rifiuti misti, è necessario comprendere e descrivere i fenomeni fisico-chimici che si verificano all'interno del forno di pirolisi.

È stato studiato l'effetto positivo del minerale olivina sulla riduzione del TAR proveniente da vari combustibili. Il minerale di olivina calcinata è stata scelta come moderatore di temperatura e di rimozione del TAR [7-9]. Il gruppo Kiennemann ha studiato l'uso di catalizzatori di metalli non nobili supportati su roccia minerale come Fe /olivina [10]. E' stata studiata l'effetto di ossidi di ferro, alluminio, e nichel sulla degradazione in atmosfera inerte del PET [11].

Nel presente lavoro si riportano in maniera preliminare i risultati dello studio del processo di co-pirolisi del carbone e PET in pirolizzatore a scala pilota della piattaforma VALCHIRIA presso il centro ricerche ENEA (Casaccia, Roma). I risultati hanno dimostrato che il processo di pirolisi può essere usato efficacemente per degradare PET usato per produrre combustibile di alta qualità per la produzione di energia e/o materie prime ad uso industriale.

## 2 PARTE SPERIMENTALE

### 2.1 Materiali

I materiali usati sono stati: carbone a basso rango del Sulcis (Sardegna, Italia) di dimensioni medie delle particelle di 2 mm; minerale di olivina ( $(MgFe)_2SiO_4$ ) fornita dalla cava di Biella (Italia), di dimensione media delle particelle di 500  $\mu m$  e densità apparente di 2300  $kg \cdot m^{-3}$ ; bottiglie di plastica (PET) per conservare acqua minerale usate.

### 2.2 Pirolizzatore

Il reattore di pirolisi su scala pilota è un forno rotante riscaldato esternamente come descritto in [12]. Preliminarmente, nel presente studio il pirolizzatore è stato usato come reattore a letto fisso. L'azoto è usato come gas di trasporto per i vapori prodotti dalle reazioni di pirolisi. I volatili passano un filtro per particolato riscaldato a 300°C (SP 2000-H M & C TechGroup) posto a valle del forno rotante prima del sistema di rimozione del TAR (sostanza organica liquida chiamata olio di pirolisi).

### 2.3 Strumentazione analitica

L'analisi quantitativa delle specie gassose prodotte durante il processo di pirolisi è stata condotta mediante un sistema analitico basato su strumenti analitici gas cromatografo e spettroscopia FTIR con linee di campionamento come descritto in [13].

### 2.4 Metodologia

Una miscela costituita da olivina calcinata, carbone e PET in proporzioni di peso 1:1:3, è stata accuratamente preparata e una aliquota di 500g sono state trasferite nel pirolizzatore e riscaldato a 5  $^{\circ}Cmin^{-1}$  in atmosfera di  $N_2$  a 10  $Lmin^{-1}$ . I gas non condensabili sono stati inviati nel sistema Peltier per condensare il vapore e attraverso un filtro per trattenere il particolato prima dell'analisi on-line gas cromatografica.

### 2.5 Caratterizzazione post-test

L'analisi post-test del residuo solido di pirolisi è stata eseguita mediante analisi di diffrazione a raggi X (XRD). È stato utilizzato il diffrattometro SmartLab Rigaku X-Ray diffractometer. Le condizioni operative sono state: radiazione  $Cu K\alpha$  (0.15406 nm) prodotta a 40 kV e 30 mA con velocità di scansione  $2^{\circ} min^{-1}$ , nell'intervallo 10-90°.

## 3 Risultati e discussione

In Fig. 1 è rappresentato l'intensità dei gas di co-pirolisi in atmosfera inerte di  $N_2$  in funzione della temperatura per carbone del Sulcis e miscela carbone del Sulcis+PET+olivina. In questo caso non si osserva alcun nuovo prodotto rispetto alla pirolisi del carbone Sulcis. Tuttavia, si osservano aumenti significativi nelle rese dei gas leggeri quali metano ed etilene. L'analisi post-test del residuo della co-pirolisi di carbone del Sulcis+PET+olivina è stata eseguita su tre campioni prelevati lungo l'asse centrale del reattore-pirolizzatore mediante analisi XRD. Gli spettri XRD sono mostrati in Fig. 2. Come si può vedere gli spettri indicano che i campioni sono essenzialmente cristallini, mentre vi è una componente amorfa, probabilmente carboniosa e/o vetrosa come indicata dall'ampia gobba intorno a  $25^{\circ} 2\theta$ . La parte cristallina mostra una serie di fasi la cui distribuzione nei tre campioni è risultata essere essenzialmente la stessa, indicando che all'interno del reattore la temperatura è abbastanza omogenea. Dagli spettri XRD si evidenzia la presenza di vari fasi cristalline quali ossidi di magnesio, ferro e silicio ( $Mg_2SiO_4$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $MgSiO_3$  (enstatite),  $SiO_2$ ) appartenente all'olivina, mentre la calcite ( $CaCO_3$ ) è presente nelle ceneri del carbone.

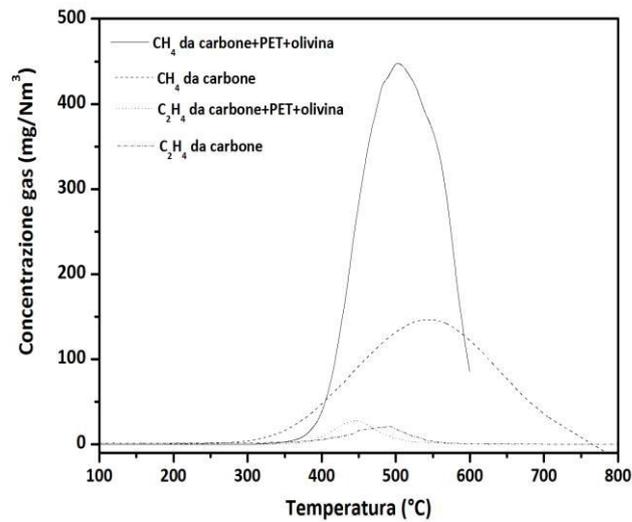


Figura 1. Andamento di prodotti gassosi (metano ed etilene) generati durante la pirolisi di carbone Sulcis e miscela carbone Sulcis+PET+olivina in pirolizzatore VALCHIRIA.

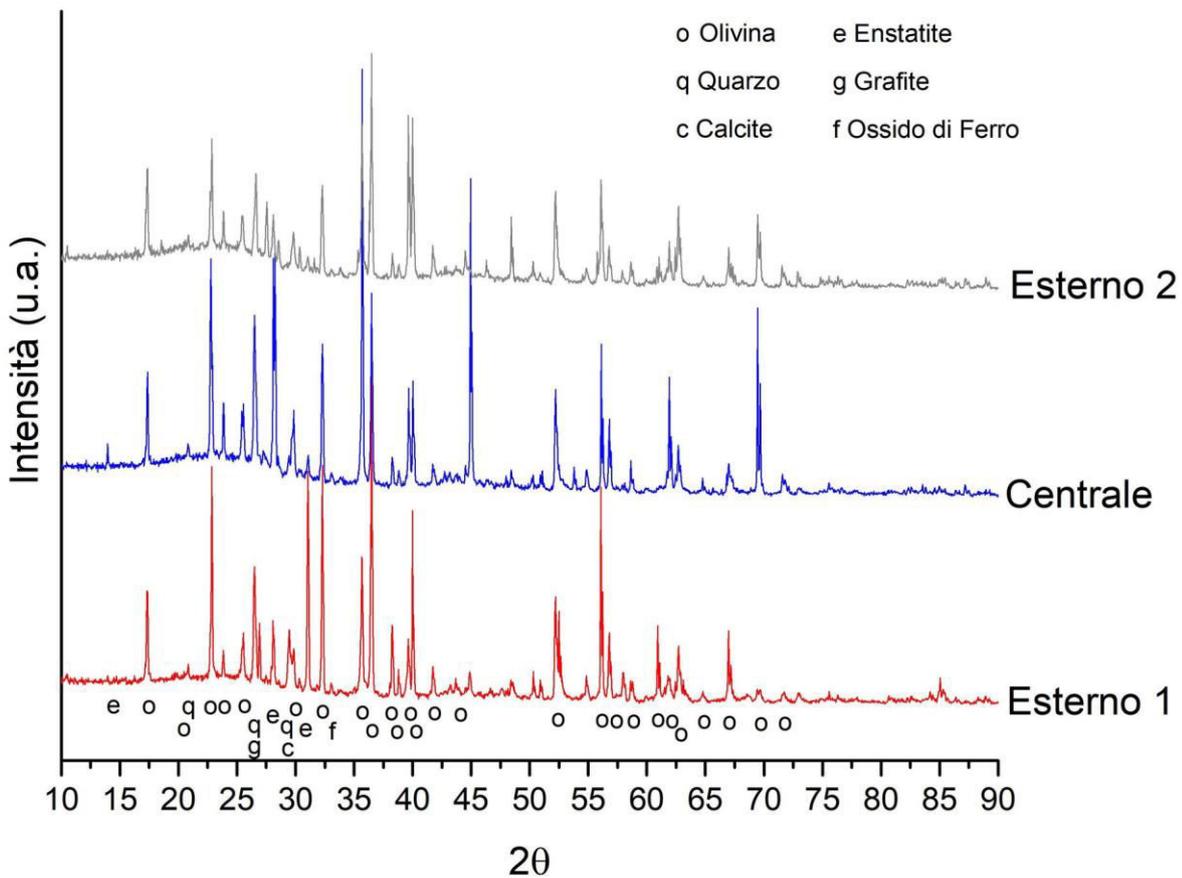


Figura 2. Spettri XRD di residuo della pirolisi di miscela carbone Sulcis+PET+olivina.

## 4 Conclusioni

Dalla co-pirolisi di carbone del Sulcis e PET in presenza di olivina, la resa di gas leggeri è risultata aumentata, la quale sta ad indicare la presenza di interazioni tra i due componenti carbone e PET. Mentre dall'analisi XRD del residuo si è evidenziato la formazione di un residuo carbonioso a struttura ordinata (grafitica) nelle condizioni adottate durante la co-pirolisi.

## Riferimenti bibliografici

1. J.A. Onwudili, N. Insura, P.T. Williams, Composition of products from the pyrolysis of polyethylene and polystyrene in a closed batch reactor: Effects of temperature and residence time, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 86 (2009) 293-303.
2. M.V. Gil, J. Feroso, C. Pevida, J.J. Pis, F. Rubiera, Intrinsic char reactivity of plastic waste (PET) during CO<sub>2</sub> gasification. *Fuel Processing Technology*, 91 (2010) 1776-1781.
3. Ö. Çepelioğullar, A.E. Pütün, Thermal and kinetic behaviors of biomass and plastic wastes in co-pyrolysis. *Energy Conversion and Management*, 75 (2013) 263-270.
4. M.A. Diez, C. Barriocanal, R. Alvarez, Plastic wastes as modifiers of the thermoplasticity of coal, *Energy & fuels*, 19 (2005) 2304-2316.
5. I. Barbarias, G. Lopez, M. Artetxe, A. Arregi, J. Bilbao, M. Olazar, Valorisation of different waste plastics by pyrolysis and in-line catalytic steam reforming for hydrogen production, *Energy Conversion and Management*, 156 (2018) 575-584.
6. U. Matthaus, Modeling and pilot plant runs of slow biomass pyrolysis in a rotary kiln, *Applied energy* (2017) 123-133.
7. U. Arena, L. Zaccariello, M.L. Mastellone, Tar removal during the fluidized bed gasification of plastic waste, *Waste Management*, 29 (2009) 783-791.
8. S. Stendardo, P.U. Foscolo, M. Nobili, S. Scaccia, High quality syngas production via steam-oxygen blown bubbling fluidised bed gasifier, *Energy* 103 (2016) 697-708.
9. S. Scaccia, S. Stendardo, G. Vanga, L. Pagliari, S. Cassani, M. Nobili, G. Messina, A. Assettati, G. Guidarelli, S. Attanasi, C. Stringola, A. Grasso, I. Cassani, A. Calabrò, P.U. Foscolo, Steam-O<sub>2</sub> coal gasification in the Italian ZECOMIX bubbling fluidized bed gasifier unit: spent bed material characterization, *Open J. Chem. Eng. Sci.* 1 (2014) 88-98.
10. D. Swierczynski, C. Courson, L. Bedel, A. Kiennemann, and S. Vilminot, "Oxidation Reduction Behavior of Iron-Bearing Olivines (Fe<sub>x</sub>Mg<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> Used as Catalysts for Biomass Gasification," *Chemistry of materials*, 18 (2006) 897-905.
11. Yoshioka, T., Handa, T., Grause, G., Lei, Z., Inomata, H., & Mizoguchi, T. (2005). Effects of metal oxides on the pyrolysis of poly (ethylene terephthalate). *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 73(1), 139-144.
12. A. Assettati, S. Cassani, M. Nobili, L. Pagliari, S. Scaccia, G. Vanga S. Stendardo, Caratterizzazione Impianto VAL.CH.I.RI.A. (VALorizzazione CHAR Impianto Ricerche Avanzate). Prime prove di Pirolisi, Report RdS/PAR2013/296.
13. S. Scaccia, S. Stendardo, G. Vanga, L. Pagliari, S. Cassani, M. Nobili, G. Messina, A. Assettati, G. Guidarelli, S. Attanasi, C. Stringola, A. Grasso, I. Cassani, A. Calabrò, P. U. Foscolo, The Italian ZECOMIX Platform: CO<sub>2</sub> Capture on Calcined Dolomite in Fluidized Bed Carbonator Unit, *Natural Resources* 5 (2014) 433.