

Candidato: Chiara Santella

E-mail: chiara.santella@gmail.com

Relatore: Prof.ssa Floriana La Marca

Titolo della tesi: Studio di un processo di pirolisi in reattore *semi-batch* su plastiche miste di rifiuti da apparecchiature elettriche ed elettroniche

Abstract

Il lavoro di tesi ha riguardato la pirolisi di plastiche miste provenienti da rifiuti da apparecchiature elettriche ed elettroniche (RAEE), nell'ambito di un più ampio progetto di ricerca svolto presso il Laboratorio di Gestione di Rifiuti del Centro di Ricerca ENEA.

L'obiettivo del lavoro è stato quello di studiare come la temperatura di degradazione e l'impiego di catalizzatori influenzino la dinamica del processo di pirolisi, le rese di olio, *char* e gas prodotti dalla degradazione, e la loro composizione, al fine di individuare le condizioni che permettono di ottenere prodotti valorizzabili come materie prime seconde o combustibili.

Il recupero delle plastiche presenti nei RAEE, che ne costituiscono il 30% in peso, è reso necessario dai nuovi tassi minimi di recupero stabiliti dalla più recente normativa in materia (tra il 75 e l'85% in peso del rifiuto sottoposto al trattamento). È stata sottoposta a pirolisi una miscela di polimeri rappresentativa delle plastiche presenti nei piccoli elettrodomestici composta da acrilonitrile-butadiene-stirene (ABS), polistirene ad alto impatto (HIPS) e polibutilentereftalato (PBT) rispettivamente presenti al 64, 33 e 3%. Tutte le plastiche impiegate provengono da campioni reali di RAEE.

Le prove di pirolisi sono state condotte in un impianto scala banco composto da tre unità principali: il reattore *semi-batch* costituito da una colonna in quarzo riscaldato da una fornace alimentata elettricamente, il sistema di condensazione dei vapori prodotti e una *gasbag* per la raccolta dei non condensabili.

La prima fase di lavoro ha riguardato la messa a punto del sistema di pirolisi attraverso una serie di prove in cui sono state variate geometria del reattore, configurazione del sistema di condensazione e condizioni operative quali temperatura di condensazione, portata di azoto, necessario per rendere inerte l'atmosfera del reattore e per convogliare i gas al sistema di condensazione, e tipo di pirolisi (*slow* o *fast*). Da questi test è stato possibile dedurre considerazioni in merito alla dinamica del processo: un singolo stadio di condensazione è sufficiente per garantire il raffreddamento dei vapori prodotti dalla reazione ed è preferibile alla configurazione a due stadi che è invece causa di perdite; la temperatura della trappola fredda che consente la massima efficienza di condensazione è pari a 0°C, ma temperature inferiori possono essere utili ad assicurare la condensazione nel caso di pirolisi ad alta temperatura in cui i vapori prodotti sono molto caldi e scendono rapidamente. Un'elevata portata di azoto causa un'inefficienza del sistema di condensazione abbassando i tempi di residenza dei vapori nella trappola fredda e causando la ri-evaporazione degli oli già condensati. Grazie a queste evidenze è stato quindi definito l'assetto del sistema di pirolisi nel quale sono state svolte le prove successive.

Nella seconda fase della sperimentazione sono stati condotti due gruppi di prove: il primo di pirolisi termica variando la temperatura di degradazione, sono state scelti tre valori nell'intervallo di quelli presenti in letteratura (400, 600 e 800 °C); il secondo di pirolisi catalitica impiegando due tipi di zeoliti alla temperatura di 400 °C, la HUSY e la HZSM-5, diverse per dimensioni dei pori e rapporto Si/Al. In tutti le prove la pirolisi condotta è stata di tipo *fast*.

Dai bilanci di materia delle diverse prove è emerso che differenze nette sono state riscontrate tra la pirolisi termica a 400 e 600 °C, mentre non sono emerse variazioni significative tra quest'ultima e quella condotta a 800 °C; il prodotto prevalente è stato quello liquido, la cui resa è aumentata al crescere della temperatura a fronte di una diminuzione del *char*, il valore massimo di olio prodotto, pari al 94%, è stato ottenuto a 600 °C; la resa di gas invece, prodotto minoritario, si è mantenuta costante sia al variare della temperatura sia con l'impiego di zeoliti, oscillando tra il 2 e il 3%. La zeolite HUSY ha prodotto la più elevata percentuale di residuo solido (13%) causando una minor produzione di olio rispetto alla pirolisi termica condotta alla stessa temperatura, tendenza opposta è stata riscontrata per la zeolite HZSM-5 grazie alla quale il prodotto liquido ha raggiunto il 91%. Al crescere della temperatura, ma ancor più con l'impiego dei catalizzatori, si è assistito alla formazione di olio meno viscoso e scuro, quindi caratterizzato dalla presenza di composti con minor peso molecolare, indice di un maggior effetto di *cracking* delle catene polimeriche.

Si può concludere che la pirolisi termica a 600 °C permette di ottenere la più alta resa in olio minimizzando quella di *char*, ma l'impiego della zeolite HZSM-5 a 400 °C consente di conseguire risultati paragonabili con un minor consumo di energia.

Analisi termo-chimiche sono state condotte sui prodotti. Tramite gascromatografia sono state determinate le concentrazioni di quattro idrocarburi aromatici nell'olio raccolto nella trappola fredda: stirene, toluene, benzene ed etilbenzene, composti utilizzabili come materia prima seconda nella chimica di sintesi. La resa complessiva dei quattro idrocarburi cresce con la temperatura e ancor più con l'impiego dei catalizzatori, raggiungendo con la zeolite HZSM-5 il valore massimo pari al 25% del peso di plastica degradata; la produzione di monomero stirene è massimizzata con la pirolisi termica a 800°C ed è pari al 20%, la zeolite HUSY consente invece di ottenere la più elevata produzione degli altri monoaromatici, specie dell'etilbenzene.

La pirolisi di plastiche da RAEE può essere quindi considerata un trattamento di *feedstock recycling* presentando tra i suoi prodotti composti valorizzabili nella chimica sintesi, in quest'ottica è preferibile optare per un *cracking* catalitico che permette di ottenere a basse temperature elevate rese di questi prodotti; la convenienza economica di questo processo dipende dalla possibilità di recuperare i catalizzatori usati, se ciò non fosse possibile risultati analoghi possono essere conseguiti con pirolisi termica ad 800 °C. In alternativa l'olio ottenuto è potenzialmente utilizzabile come combustibile, infatti il potere calorifico determinato sperimentalmente si attesta intorno ai 40 MJ/kg, prossimo o addirittura superiore a quello di alcuni combustibili fossili.

Il potere calorifico è stato calcolato anche per il *char* derivante da pirolisi termica, questo risulta inversamente proporzionale alla temperatura, poiché al crescere di questa aumenta il contenuto percentuale di ceneri, e compreso tra 13 e 26 MJ/kg, il che indica l'effettiva valorizzabilità del residuo solido come combustibile.

Infine è stata determinata la composizione della frazione gassosa principalmente costituita da metano, CO₂, etilene ed etano. In base ai risultati delle rese relative di questi composti è stato calcolato il contenuto energetico della miscela gassosa: il PCI è risultato compreso tra i 25 e i 38 MJ/kg, crescendo con la temperatura di degradazione poiché con la stessa sono aumentate le percentuali di metano ed etilene a scapito della CO₂, stessi effetti sono stati riscontrati con l'impiego della zeolite HUSY, mentre la HZSM-5 non ha influenzato la composizione del gas. Il contenuto energetico risulta abbastanza elevato così da poter considerare realistico l'utilizzo del gas per fornire, almeno parzialmente, l'energia necessaria allo svolgimento del processo di pirolisi.

Il proseguimento del lavoro consisterà nello studio del bilancio di energia del processo, così da poter effettuare anche una valutazione di tipo economico, nell'ottica di implementare questa tecnologia a scala sia pilota che reale.