



## Ricerca di Sistema elettrico

Studio di processi catalitici di co-pirolisi carbone/PET su Ni-SiC mediante analizzatore termo gravimetrico e reattore a letto fisso su scala laboratorio per produzione di gas combustibile

Silvera Scaccia

STUDIO DI PROCESSI CATALITICI DI CO-PIROLISI CARBONE/PET SU Ni-SiC MEDIANTE ANALIZZATORE TERMO GRAVIMETRICO E REATTORE A LETTO FISSO SU SCALA LABORATORIO PER PRODUZIONE DI GAS COMBUSTIBILE

Silvera Scaccia (DTE-PCU-IPSE)

Settembre 2018

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2017

Area: Generazione di energia elettrica con basse emissioni di carbonio

Progetto B.2: 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: Rita Picchia ENEA

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE .....	5
2 PARTE SPERIMENTALE .....	6
2.1 MATERIALI.....	6
2.2 STRUMENTAZIONE ANALITICA .....	6
2.3 TEST DI PIROLISI .....	6
3 RISULTATI E DISCUSSIONE.....	6
3.1 PIROLISI IN TGA .....	6
3.2 PIROLISI IN REATTORE A LETTO FISSO .....	7
4 CONCLUSIONI.....	8
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	9

## Sommario

L'accumulo di enormi quantità di rifiuti plastici prodotti in tutto il mondo sta gradualmente aumentando con evidenti effetti negativi sull'ambiente. Infatti, solo una piccola quantità di questi rifiuti plastici viene riciclata essendo la maggior parte delle materie plastiche non biodegradabile. Il trattamento di tali rifiuti mediante un processo di pirolisi potrebbe svolgere un importante ruolo nel convertire tali rifiuti plastici in idrocarburi pregiati, che possono essere utilizzati sia come carburanti che come materiali di base nel settore petrolchimico. Nel presente lavoro vengono presentati i risultati sperimentali relativi allo studio del processo di co-pirolisi di PET (Poli(Etilene Tereftalato)) e carbone a basso rango (Sulcis) su catalizzatore di Ni/SiC al fine di migliorare la qualità e la resa dei prodotti gassosi. Il catalizzatore di Ni/SiC è stato preparato nell'annualità PAR2016 per essere utilizzato nel processo di dry reforming del metano. I materiali di partenza sono stati sottoposti a processo di pirolisi sia in termobilancia sia in reattore orizzontale tubolare tra temperatura ambiente e 600 ° C utilizzando 10% di catalizzatore. E' stato osservato che la presenza del catalizzatore Ni/SiC durante la co-pirolisi di PET/Carbone Sulcis aumentava la resa di gas. In particolare, la produzione di H<sub>2</sub> iniziava a più bassa temperatura (400°C), probabilmente dovuto alla reazione di reforming di CH<sub>4</sub> con CO<sub>2</sub> (prodotti dei pirolisi) in presenza del catalizzatore di Ni/SiC.

## 1 Introduzione

La gestione di rifiuti plastici rappresenta un forte problema ad impatto ambientale visto l'elevato e continuo aumento di tali rifiuti in tutto il mondo. Infatti, le plastiche essendo costituite da macromolecole dette "polimeri" che a loro volta sono costituite da catene di molecole più piccole, dette invece "monomeri", non sono biodegradabili. Pertanto il confinamento di rifiuti plastici in discarica o la loro distruzione per incenerimento, la quale pone seri problemi di inquinamento atmosferico dovuti al rilascio di gas nocivi come diossine e cloruro di idrogeno, particolato e CO<sub>2</sub>, non costituiscono la scelta ottimale.

Dal recupero o riciclaggio delle materie plastiche è possibile ottenere non solo nuovi prodotti, ma anche energia, calore ed elettricità. La produzione di idrogeno dalla decomposizione termica delle materie plastiche è stata suggerita come via alternativa per la gestione dei rifiuti di plastica. Producendo H<sub>2</sub> mediante gassificazione o pirolisi di rifiuti plastici, il problema ambientale associato ai rifiuti di plastica potrebbe essere parzialmente risolto, mentre mediante il processo waste-to-energy [1] si contribuirebbe al recupero di energia. Il recupero energetico comporta il riutilizzo dell'energia contenuta nei rifiuti di plastica, derivanti dal petrolio ed è interamente sfruttabile: infatti, la plastica ha un potere calorifico paragonabile a quello del carbone.

La pirolisi è un processo di conversione termica in atmosfera priva di ossigeno. Durante il processo di pirolisi si forma una frazione volatile, costituita da gas, vapori e componenti di TAR e un residuo solido ricco di carbonio. Il processo di pirolisi consiste in un insieme molto complesso di reazioni che coinvolgono la formazione di radicali. La pirolisi dei rifiuti plastici produce una vasta gamma di specie di idrocarburi che se sottoposti a processi di reforming catalitici si può ottenere idrogeno. La pirolisi accoppiata a processi catalitici di reforming permettono di produrre rese più elevate di gas combustibile.

I catalizzatori svolgono un ruolo importante nella diminuzione della concentrazione del TAR e aumento di gas prodotto mediante conversione catalitica e diminuzione della temperatura di reazione [2]. Tra i processi di reforming di idrocarburi quelli mediante utilizzo di vapore sono i più sfruttati a livello industriale. Nella reazione di reforming, l'elevata resistenza alla deposizione di coke è importante così come l'elevata attività catalitica in termini di stabilità del catalizzatore. È noto che il Ni è un elemento eccellente per la reazione di reforming del vapore ed è stato studiato ampiamente l'effetto del supporto così come di additivi a base di ossidi metallici per migliorare le prestazioni catalitiche. Nel PAR2016 è stato studiato un catalizzatore di nichel supportato su SiC e impiegato nella reazione di reforming del metano con CO<sub>2</sub> nell'ambito di processi che sfruttano tecnologie CCU [3,4].

Nel presente lavoro si riportano i risultati relativi allo studio del processo catalitico di co-pirolisi di un carbone a basso rango e di rifiuto plastico di bottiglie di acqua minerale in PET. Come carbone si è utilizzato il carbone del Sulcis e come catalizzatore è stato usato un catalizzatore Ni-SiC, il quale è stato preparato nella seconda annualità PAR2016 per lo studio della reazione di dry reforming del metano [3]. Lo studio è stato effettuato in scala laboratorio mediante termobilancia (TG) e reattore a letto fisso accoppiato a sistemi analitici quali GC e FTIR.

## 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; bottiglie di plastica (PET) per conservare acqua minerale usate. Il catalizzatore di Ni/SiC è stato preparato come descritto in [3].

### 2.2 Strumentazione analitica

Per l'analisi quantitativa delle specie gassose un sistema analitico basato su strumenti disponibili in commercio (GC e FTIR) e linee di campionamento a vari livelli come descritto in [5].

### 2.3 Test di pirolisi

*Analizzatore termo gravimetrico.*

È stato utilizzato un analizzatore termogravimetrico Mettler-Toledo TGA / DSC1 Star System. La massa del campione è stata collocata in crogioli cilindrici di allumina aperti (70 e 150 ° L). L'azoto è stato usato come gas di protezione della bilancia a 30 mL min<sup>-1</sup>. Una tipica quantità di campione di 15 mg è stata riscaldata nell'intervallo di temperatura tra temperatura ambiente e 1000°C min<sup>-1</sup> a velocità di riscaldamento di 10 °C min<sup>-1</sup> in atmosfera N<sub>2</sub> a velocità di flusso di 80 mL min<sup>-1</sup>.

*Reattore a letto fisso su scala laboratorio.* I processi di co-pirolisi sono state condotte in apparecchiatura sperimentale come descritta in [6]. In breve, una quantità nota (1 g) di campione costituita da miscela di PET/carbone/Ni-SiC è stata caricata su navetta di allumina appesa ad un asta di acciaio inossidabile e inserita in un tubo di quarzo (30 mm di diametro e 250 mm di lunghezza) con un tappo di teflon in cui sono stati allocati i tubi di ingresso e di uscita del gas, e una termocoppia di tipo K per il monitoraggio della temperatura del campione. Il tubo di quarzo è stato fissato saldamente nella parte centrale di un forno tubulare orizzontale e degassato per 30 minuti sotto gas di trasporto N<sub>2</sub> a velocità di flusso di 200 mL min<sup>-1</sup> per mandare continuamente via il materia volatile attorno alle particelle di PET/carbone prevenendo così le reazioni secondarie. Il campione è stato riscaldato a una velocità di riscaldamento di 5°Cmin<sup>-1</sup> fino a 800°C. I gas e i vapori generati durante la pirolisi passano attraverso un doppio tubo di quarzo a forma di U immerso in miscela isopropanolo/azoto liquido (-70°C) e riempito con lana di quarzo per intrappolare i vapori condensabili. Il flusso di gas di trasporto contenente il gas non condensabile è stato trasportato in tempo reale mediante un valvola a tre vie sia attraverso la linea di trasferimento (180°C) verso la cella a gas per l'analisi FTIR e sia al GC.

## 3 Risultati e discussione

### 3.1 Pirolisi in TGA

Il processo di pirolisi del carbone Sulcis e del PET è stato studiato in TG e nel reattore a letto fisso. In Fig. 1 si riportano le curve TG/DTG di carbone Sulcis e PET (Fig.1a) e di carbone Sulcis e catalizzatore Ni/SiC (fig. 1b) ottenute nell'intervallo di temperatura tra 30 e 1000°C a velocità di riscaldamento di 10°C min<sup>-1</sup> in atmosfera di N<sub>2</sub>. Come si può vedere tutte le curve presentano decomposizione della materia organica prima di 500°C. In presenza di catalizzatore di Ni/SiC si può notare una ovvia differenza nelle caratteristiche del processo di pirolisi tra i due campioni. La perdita di peso del carbone Sulcis con il riscaldamento avviene a temperature così basse come 300°C e con un massimo di perdita di peso a 460°C. Il residuo della pirolisi (char) a 1000°C risultava

essere pari al 60% in peso. In presenza del catalizzatore il residuo della pirolisi risultava essere di 58.8%.

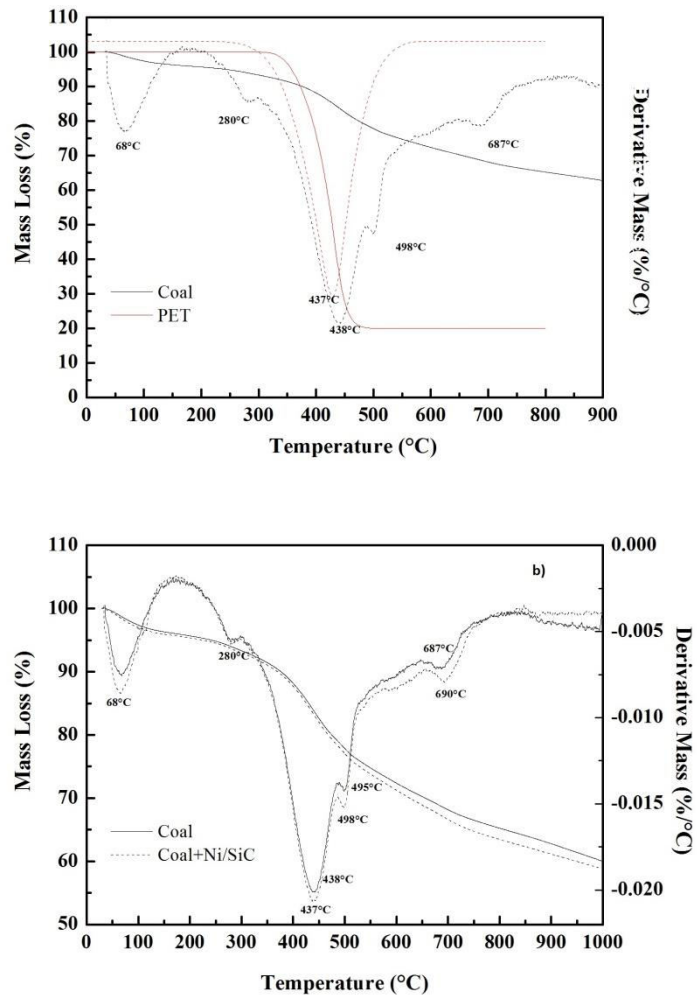


Figure 1. Curve TG/DTG di carbone Sulcis, PET e di miscela di carbone Sulcis + catalizzatore Ni/SiC.

### 3.2 Pirolisi in reattore a letto fisso

I gas di evoluzione durante la pirolisi del carbone Sulcis da solo e con PET e catalizzatore di Ni-SiC sono stati quantificati come riportato in Fig. 3. Come si può vedere la produzione di H<sub>2</sub> durante la pirolisi della miscela di carbone+PET+NiSiC iniziava a più bassa temperatura (400°C) rispetto al carbone da solo, probabilmente dovuto alla reazione di reforming di CH<sub>4</sub> con CO<sub>2</sub> (prodotti di pirolisi) in presenza del catalizzatore di Ni/SiC. Infatti, la decomposizione del PET produceva intorno a 450°C una forte evoluzione di CO<sub>2</sub>. La degradazione del PET produce grandi quantità CO<sub>2</sub> e CO [7] e può pertanto essere considerato come una fonte di CO<sub>2</sub>. Mentre dalla pirolisi del carbone si può ottenere vari idrocarburi alifatici come metano, propano, butano, i quali attraverso la reazione di reforming con CO<sub>2</sub> si ottiene gas di sintesi (H<sub>2</sub>+CO).

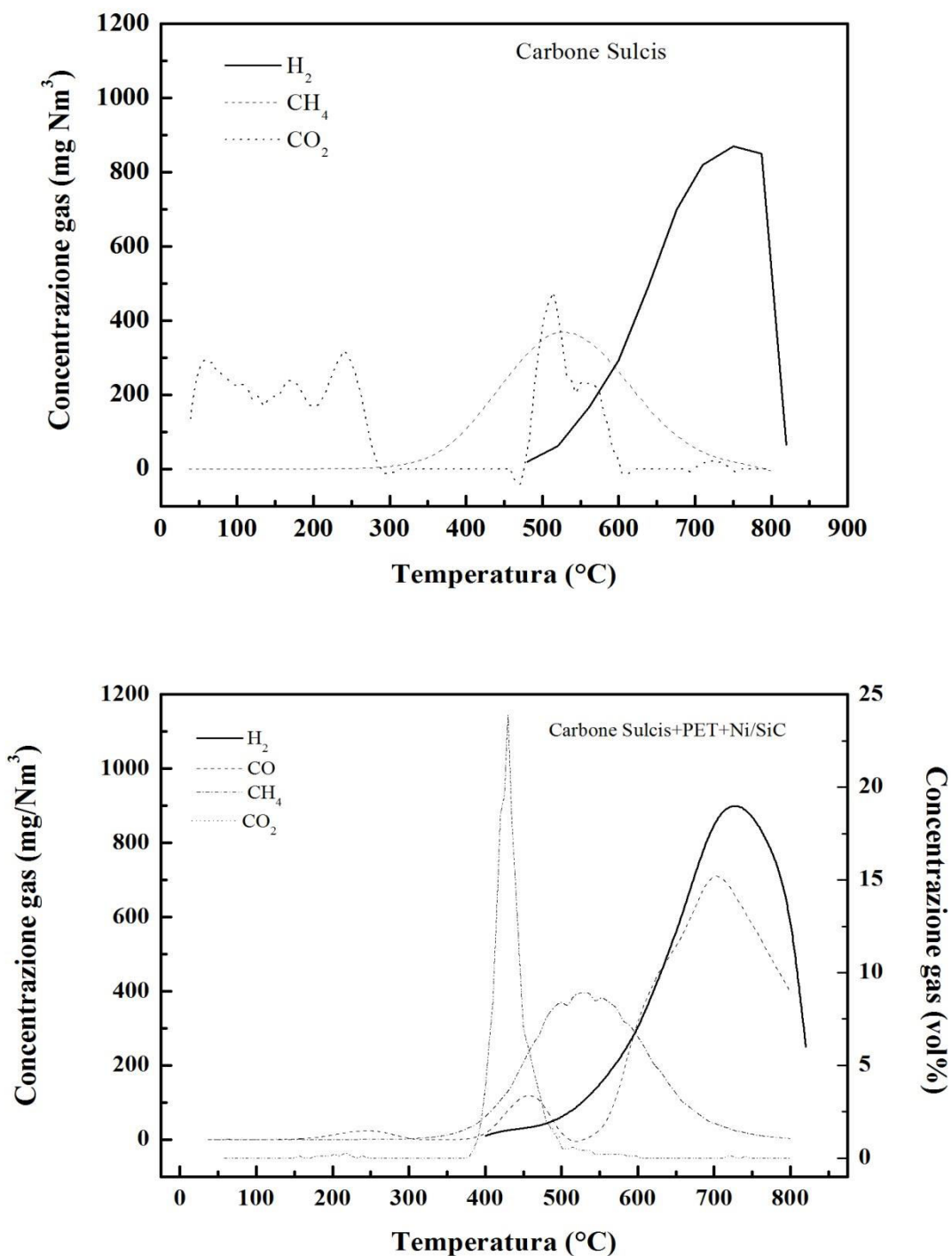


Figura 2. Andamento dei gas di evoluzione durante la pirolisi di carbone Sulcis e di miscela carbone Sulcis+PET+Ni/SiC.

#### 4 Conclusioni

La pirolisi del carbone Sulcis e di miscela carbone Sulcis+PET+Ni/SiC è stata studiata in termobilancia e in un reattore a letto fisso. I gas di evoluzione in uscita dal reattore sono stati



monitorati on-line mediante GC e FTIR. La presenza del catalizzatore di nickel aumentava il contenuto di H<sub>2</sub> durante la pirolisi della miscela. Questo potrebbe essere dovuto alla reazione di dry reforming tra CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> prodotti durante la pirolisi.

## Riferimenti bibliografici

1. A. Tabasová, J. Kropáč, V. Kermes, A. Nemet, P. Stehlík, Waste-to-energy technologies: Impact on environment. *Energy*, 44 (2012) 146-155.
2. U. Arena, L. Zaccariello, M.L. Mastellone, Tar removal during the fluidized bed gasification of plastic waste, *Waste Management* 29 (2009) 783-791.
3. S. Scaccia, G. Vanga, S. Stendardo, Studio della reazione di "Dry Reforming of Methane" su catalizzatore di Ni/SiC. Report RdS/PAR2016/xxx.
4. E. Alper, O.Y. Orhan, CO<sub>2</sub> utilization: Developments in conversion processes, *Petroleum*, 3 (2017) 109-126.
5. 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.
6. S. Scaccia, A. Calabrò, R. Mecozzi, Investigation of the evolved gases from Sulcis coal during pyrolysis under N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> atmospheres, *Journal of analytical and applied pyrolysis* 98 (2012) 45-50.
7. A. Brems, J. Baeyens, C. Vandecasteele, R. Dewil, Polymeric cracking of waste polyethylene terephthalate to chemicals and energy, *Journal of the Air & Waste Management Association* 61 (2011) 721-731.