



**Università  
degli Studi  
di Palermo**

AREA QUALITÀ, PROGRAMMAZIONE E SUPPORTO  
STRATEGICO  
SETTORE STRATEGIA PER LA RICERCA  
U. O. DOTTORATI

Dottorato di Ricerca in Ingegneria dell'Innovazione Tecnologica  
Dipartimento di Ingegneria  
Impianti Chimici (ING-IND/25)

*Slow Pyrolysis* come metodo per la valorizzazione di rifiuti e  
biomassa residuale

IL DOTTORE  
**Ing. Marco Maniscalco**

IL COORDINATORE  
**Prof. Salvatore Gaglio**

IL TUTOR  
**Prof. Giuseppe Caputo**

CICLO XXXIV  
ANNO DI CONSEGUIMENTO TITOLO: 2022

# Indice

---

Introduzione .....	1
1. Rifiuti .....	4
1.1 Classificazione dei rifiuti .....	4
1.2 Normativa sulla gestione dei rifiuti: passato, presente e futuro .....	5
1.3 Europa e Italia: situazione attuale .....	7
1.4 Tecniche di trattamento e smaltimento dei rifiuti .....	8
1.4.1 Riciclo e recupero energetico: <i>Waste-to-Energy</i> e <i>Waste-to-Resources</i> .....	10
1.4.2 Incenerimento .....	10
1.4.3 Riciclo .....	12
1.4.3.1 Riciclo meccanico .....	12
1.4.3.2 Riciclo chimico .....	13
2. Biomassa .....	15
2.1 Classificazione delle biomasse .....	15
2.2 Progetto <i>Biofeedstock</i> .....	16
2.2.1 Bioraffineria .....	17
2.3 Biomassa lignocellulosica .....	18
2.3.1 Composizione .....	18
2.3.1.1 Componenti delle pareti cellulari .....	18
2.3.1.2 Estrattivi e ceneri .....	20
2.3.2 Processo di formazione .....	20
2.4 Sfruttamento energetico delle biomasse .....	21
2.4.1 Produzione su scala globale .....	22
2.4.2 Europa e Italia: situazione attuale .....	22
2.4.3 Processi di trattamento .....	24
2.4.4 Biocombustibili .....	25
2.4.4.1 Consumo di biocombustibili in Italia .....	26
3. Pirolisi .....	28
3.1 Regimi di pirolisi .....	28

3.2	Effetto dei parametri operativi sulla <i>slow-pyrolysis</i> .....	30
3.3	Vantaggi e svantaggi della pirolisi.....	32
3.4	Tipologie di reattori .....	33
3.4.1	Pirolisi termica e catalitica.....	33
3.4.2	Reattori batch e semi-batch.....	34
3.4.3	Reattori a letto fisso e fluidizzato .....	35
3.4.4	Conical Spouted Bed Reactor (CSBR) .....	35
3.4.5	Reattore a forno rotante .....	36
3.4.6	Reattore al plasma.....	36
3.4.7	Screw kiln reactor .....	37
3.4.8	Fluid Catalytic Cracking.....	37
3.4.9	Pirolisi assistita da microonde (MAP).....	38
3.5	Impianti di pirolisi operanti in Europa.....	39
3.5.1	Processo Bioliq® .....	42
4.	Apparato sperimentale .....	43
4.1	P&ID dell'impianto da laboratorio .....	43
4.2	Autoclave .....	44
4.3	Sistema di raffreddamento .....	46
4.4	Strumenti di misura.....	46
4.4.1	Analizzatore di composizione della miscela gassosa .....	47
4.4.2	Calorimetro .....	48
4.4.3	Analizzatore termico.....	49
4.4.4	Viscosimetro .....	51
4.4.5	Analizzatore FTIR .....	52
5.	Procedura Sperimentale .....	53
5.1	Scelta delle temperature operative.....	53
5.2	Controlli preliminari .....	53
5.3	Avviamento.....	54
5.4	Termine prova sperimentale .....	55
5.5	Ottenimento dei dati.....	55

5.5.1	Calcolo della massa della frazione gassosa .....	56
5.6	Analisi cinetica .....	57
5.6.1	Metodo Coats-Redfern (CR).....	57
5.6.2	Metodo Coats-Redfern modificato .....	58
5.6.3	Metodo Ozawa-Flynn-Wall (OFW).....	58
6.	Pirolisi di rifiuti.....	60
6.1	Bitume.....	60
6.1.1	Analisi termogravimetrica e scelta delle temperature operative.....	62
6.1.2	Prove sperimentali di pirolisi .....	63
6.1.3	Poteri calorifici .....	70
6.1.4	Contenuto di zolfo nelle fasi pesanti.....	71
6.1.5	Volatilità dell'olio combustibile .....	71
6.1.6	Analisi cinetica .....	72
6.1.7	Bilancio energetico .....	73
6.2	Materiale plastico: miscela LDPE/PP .....	76
6.2.1	Analisi termogravimetrica e scelta delle temperature operative.....	77
6.2.2	Prove sperimentali di pirolisi .....	79
6.2.3	Poteri calorifici .....	86
6.2.4	Volatilità dell'olio combustibile .....	86
6.2.5	Analisi FTIR delle frazioni liquide .....	87
6.2.6	Analisi cinetica .....	88
6.2.7	Bilancio energetico .....	91
6.2.8	Caso studio su rifiuti plastici industriali: Teloni e CDR.....	92
6.3	Conclusioni .....	99
7.	Pirolisi di biomasse.....	101
7.1	Scarto da industria alimentare: carrube .....	101
7.1.1	Analisi termogravimetrica e scelta delle temperature operative.....	103
7.1.2	Prove sperimentali di pirolisi .....	105
7.1.3	Analisi FTIR delle frazioni liquide.....	110
7.1.4	Caratterizzazione delle frazioni solide.....	111
7.1.5	Analisi cinetica .....	113
7.2	Sottoprodotto da digestione anaerobica: digestato .....	116

7.2.1	Analisi termogravimetrica e scelta delle temperature operative.....	119
7.2.2	Prove sperimentali di pirolisi.....	120
7.2.3	Poteri calorifici .....	127
7.2.4	Caratterizzazione delle frazioni liquide: densità e viscosità.....	128
7.2.5	Caratterizzazione delle frazioni solide.....	129
7.2.6	Analisi cinetica .....	132
7.3	Conclusioni .....	134
8.	Conclusioni .....	136
	Bibliografia .....	138
	Ringraziamenti.....	145

## Introduzione

---

Il 28 novembre 2018 la Commissione Europea si è riunita per discutere una nuova visione strategica, a lungo termine, per un'economia prospera, moderna, competitiva e climaticamente neutra. La transizione da un'economia lineare, che si affida esclusivamente allo sfruttamento delle risorse, ad un'economia circolare, ha spostato l'attenzione sul riutilizzare, aggiustare, rinnovare e riciclare i materiali e i prodotti esistenti. Con la crisi climatica emergente la valorizzazione dei rifiuti e delle biomasse residuali ricopre un ruolo fondamentale nell'ambito dell'economia circolare e della sostenibilità ambientale. Ciò infatti permetterebbe di ottenere prodotti a più alto valore aggiunto a partire da composti che, altrimenti, dovrebbero essere smaltiti. Nel pacchetto sull'Economia Circolare presentato dalla Commissione Europea, la gestione dei rifiuti riveste un ruolo preminente, determinando il modo in cui viene messa in pratica la gerarchia dei rifiuti. Quest'ultima, incoraggiando le opzioni che generano i migliori risultati sul piano ambientale, stabilisce un ordine di priorità ed assegna il primo posto alla prevenzione, seguita da preparazione per il riutilizzo, riciclo, recupero di energia e, in ultimo, smaltimento in discarica. Le biomasse, dal canto loro, sono considerate a tutti gli effetti una fonte di energia rinnovabile. Infatti, la velocità di generazione della nuova biomassa è paragonabile a quella di consumo. I combustibili fossili, invece, sono caratterizzati da tempi di generazione dello stesso ordine di grandezza delle ere geologiche e, di conseguenza, vengono classificati come fonte di energia non rinnovabile. La produzione di energia da biomasse consente notevoli benefici di tipo socio-economico ed ambientale sia a livello locale e/o territoriale che globale. Ad esempio, lo sfruttamento energetico delle biomasse vegetali è considerato uno dei più efficienti sistemi per ridurre le emissioni di gas serra in quanto la CO<sub>2</sub> liberata durante il processo di produzione di energia è pari a quella assorbita durante la crescita delle piante (processo di fotosintesi). I combustibili fossili, al contrario, emettono una quantità di CO<sub>2</sub> che va ad accumularsi in atmosfera, peggiorando ulteriormente la già precaria situazione ambientale che affligge la società moderna.

Le principali tecniche e tecnologie utilizzate su grandi volumi di rifiuti e biomasse per il loro smaltimento, trattamento e/o valorizzazione, ad oggi, sono: conferimento in discarica, riciclo ed incenerimento con o senza recupero di energia. Vanno ricordati anche i processi termochimici, idrotermici e i trattamenti biologici, che trattano volumi inferiori rispetto alle tecnologie precedentemente elencate ma risultano in forte espansione.

Il cosiddetto modello del *Waste-To-Energy* (WTE) rappresenta un altro aspetto dell'economia circolare e un approccio alternativo al tema della valorizzazione dei rifiuti e delle biomasse residuali, ovvero produrre energia elettrica, calore o carburanti utilizzando ciò che non serve più. I principali obiettivi, in sintesi, possono essere così riassunti:

- ridurre in termini di massa e di volume la quantità di rifiuti;
- recuperare energia chimica da questi ultimi.

È tuttavia possibile anche il recupero e/o riciclo di alcuni dei prodotti di scarto di tali processi. Soprattutto per quest'ultimo motivo, è intuibile come l'obiettivo principale delle moderne unità WTE sia *shiftato* negli anni da semplice "trattamento dei rifiuti", volto al recupero energetico, a "conservazione e recupero delle risorse", il cosiddetto modello del *Waste-to-Resources* (WTR). In quest'ottica, il processo di pirolisi può fornire un promettente approccio alla valorizzazione dei rifiuti e delle biomasse residuali al fine di generare prodotti a più alto valore aggiunto sotto forma di frazioni liquide, solide e gassose.

La pirolisi è un processo di decomposizione termochimica di materiali organici, ottenuto mediante l'applicazione di calore, in completa assenza di un agente ossidante e in un range di temperature compreso tra 400 °C e 800°C. In condizioni anossiche, infatti, si prevengono processi di combustione all'interno del sistema che producono composti ossidati. Il calore fornito durante il processo di pirolisi viene utilizzato per scindere i legami chimici, attuando quella che viene definita omolisi termicamente indotta (*cracking*) con formazione di molecole più semplici.

L'attività di ricerca oggetto di tale lavoro di tesi, il cui fulcro è lo studio della pirolisi lenta come metodo per la valorizzazione di rifiuti e biomasse residuali, è da inquadrare all'interno di un più ampio progetto Ministeriale denominato "*Biofeedstock: sviluppo di piattaforme tecnologiche integrate per la valorizzazione di biomasse residuali*". L'obiettivo principale è quello di contribuire all'abbattimento di barriere di tipo logistico e tecnologico, per un più efficace inserimento delle biomasse residuali in schemi avanzati di trasformazione e valorizzazione coerenti con i principi dell'economia circolare. Infatti, a causa dell'elevata dispersione territoriale, gli aspetti logistici svolgono un ruolo chiave ed incidono sui costi e sul reale sfruttamento della biomassa stessa. Lo sfruttamento energetico delle biomasse locali può inoltre incrementare la cura e la manutenzione del territorio, ed ottimizzare l'utilizzo delle risorse agricole.

Il seguente lavoro di tesi è composto da sette capitoli. Nel primo capitolo viene presentata una panoramica sui rifiuti, con particolare riferimento all'aspetto normativo, ai volumi prodotti e alle principali tecniche di smaltimento e valorizzazione di questi ultimi. In maniera analoga, il secondo capitolo è incentrato sulle biomasse. Nel terzo capitolo, invece, viene analizzato nel dettaglio il processo di pirolisi con i suoi vantaggi e svantaggi, evidenziando la differenza tra i vari regimi e presentando, in ultimo, una descrizione delle principali tipologie di reattori utilizzati ed una panoramica sugli impianti operanti in Europa. Nel quarto capitolo viene descritto accuratamente l'apparato sperimentale utilizzato per condurre le prove sperimentali presso il laboratorio di Impianti Chimici e Biochimici dell'Università degli Studi di Palermo. Nel quinto capitolo viene invece presentata brevemente la procedura sperimentale seguita durante le prove. Infine, nel sesto e settimo capitolo vengono analizzati i risultati ottenuti dalle prove sperimentali condotte rispettivamente su composti modello classificabili come rifiuti e su composti classificabili come biomasse residuali o costituiti per lo più da queste ultime.

# 1. Rifiuti

---

La direttiva 75/442/CEE, definisce un rifiuto come: "*Qualsiasi sostanza od oggetto che rientri nelle categorie riportate nell'allegato I e di cui il detentore si disfi o abbia deciso o abbia l'obbligo di disfarsi*". Secondo tale direttiva, ogni rifiuto viene individuato mediante un codice numerico di sei cifre: il CER (Codice Europeo del Rifiuto).

## 1.1 Classificazione dei rifiuti

L'articolo 184 del D. Lgs 152/2006 classifica i rifiuti in base all'origine e alla pericolosità. In base all'origine, è possibile individuare due differenti categorie: **Rifiuti Urbani** e **Rifiuti Speciali**. In base alla pericolosità è, invece, possibile fare una classificazione tra rifiuti **pericolosi** e **non pericolosi**.

Fanno parte dei **Rifiuti Urbani**:

- Rifiuti domestici, anche ingombranti, provenienti da locali e luoghi adibiti ad uso di civile abitazione;
- rifiuti non pericolosi provenienti da locali e luoghi adibiti ad usi diversi da quelli di cui al punto precedente, assimilati ai rifiuti urbani per qualità e quantità;
- rifiuti provenienti dallo spazzamento delle strade;
- rifiuti di qualunque natura o provenienza giacenti su strade ed aree pubbliche e/o private, su spiagge marittime, lacustri e sulle rive dei corsi d'acqua;
- rifiuti vegetali provenienti da aree verdi, quali giardini, parchi e aree cimiteriali;

Tutte quelle materie di scarto che, nonostante facciano parte della quotidianità, possono rivelarsi nocive per l'ambiente, fanno parte della categoria dei **Rifiuti Urbani Pericolosi (RUP)**. In questa categoria rientrano, ad esempio, medicinali scaduti e pile scariche.

Fanno parte dei **Rifiuti Speciali**:

- rifiuti da attività agricole e agro-industriali;
- rifiuti derivanti dalle attività di demolizione, costruzione, nonché i rifiuti pericolosi che derivano dalle attività di scavo;
- rifiuti da lavorazioni industriali;
- rifiuti da lavorazioni artigianali;

- rifiuti da attività commerciali;
- rifiuti da attività di servizio;
- rifiuti derivanti dalla attività di recupero e smaltimento di rifiuti;
- rifiuti derivanti da attività sanitarie.

I rifiuti sopra elencati sono **materie di scarto non pericolose**. Tra quelle **pericolose**, con elevata presenza di sostanze inquinanti, è possibile individuare:

- prodotti di scarto della raffinazione del petrolio;
- prodotti di scarto da processi chimici industriali;
- prodotti di scarto dell'attività metallurgica;
- oli esausti;
- solventi;
- rifiuti derivanti dagli impianti di trattamento dei reflui;
- rifiuti derivanti dall'attività medica e veterinaria;
- rifiuti della produzione conciaria e tessile.

## 1.2 Normativa sulla gestione dei rifiuti: passato, presente e futuro

Per gestione dei rifiuti si intende l'insieme delle politiche, delle procedure e dei metodi che partono dalla produzione degli stessi per arrivare alla destinazione finale, coinvolgendo anche la fase di raccolta, trasporto e trattamento (riciclo o smaltimento) del rifiuto. Nell'ottica ormai sempre più diffusa di un'economia circolare e di una società "zero waste", il risultato auspicabile è il riutilizzo e/o la valorizzazione del rifiuto, così da ridurre in maniera significativa gli effetti sulla salute e sull'ambiente.

A livello europeo, la regolamentazione della problematica ambientale legata alla gestione dei rifiuti risale agli anni settanta, con il cosiddetto "Programma di Azione Ambientale Comunitario". È del 1975, infatti, l'emanazione della Direttiva CEE n. 75/442 relativa ai rifiuti. L'Italia ha accolto tale direttiva con il DPR del 10/09/1982, n. 915 che ha fatto chiarezza sul problema dei rifiuti e ha posto le basi per affrontarlo in modo adeguato con il grande merito di fissare i principi generali in materia. Il Decreto legislativo 22 del 5 febbraio 1997, meglio noto come "Decreto Ronchi", ha poi sostituito il DPR 915/82 ed ha recepito le

Direttive europee emanate nella prima metà degli anni novanta. La necessità di mantenere aggiornata la legislazione comunitaria sia alle indicazioni strategiche dei Programmi di Azione Ambientali Comunitari sia ai sistemi integrati di gestione dei rifiuti nel frattempo implementati nei paesi membri, ha portato all'approvazione della Direttiva 2006/12/CEE del 5 aprile 2006 relativa ai rifiuti, che conferma di fatto l'impostazione delle direttive abrogate.

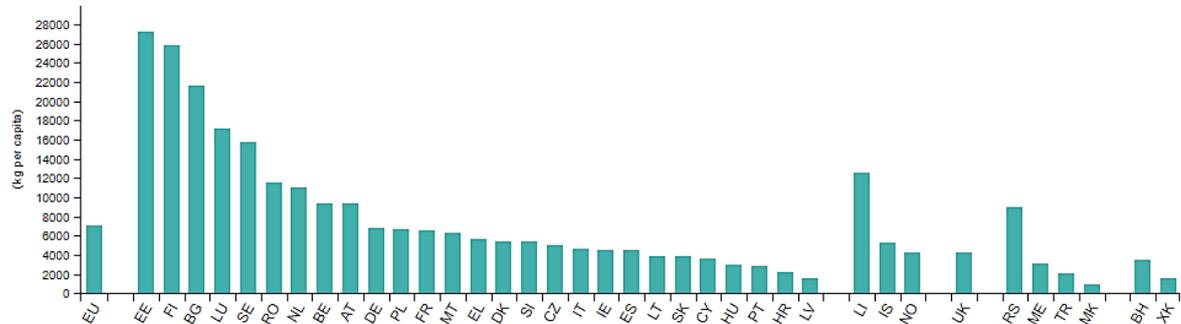
Il cosiddetto "Testo Unico Ambientale" (D. Lgs. 152 del 2006), articolato in 6 parti e 318 articoli, modifica la legislazione esistente ed introduce la normativa su valutazione di impatto ambientale, difesa del suolo e tutela delle acque, rifiuti e bonifica dei siti inquinati, tutela dell'aria e risarcimento del danno ambientale. Il provvedimento in questione ha modificato in alcuni punti chiave l'approccio normativo in materia di rifiuti, senza comunque stravolgere i dettami della precedente disciplina che, specie nelle disposizioni attuative, vengono confermati. Viene confermato un approccio non più basato sullo smaltimento dei rifiuti, bensì sulla loro gestione. Proprio quest'ultima, vista la sua complessità, viene direttamente regolamentata e disciplinata dalla norma sopra citata. I principi di riferimento sono quelli di precauzione, prevenzione, sostenibilità, proporzionalità, responsabilizzazione, cooperazione tra i soggetti coinvolti nella filiera gestionale dei rifiuti e del principio "chi inquina paga". A tal fine la gestione è effettuata secondo criteri di efficacia, efficienza, economicità, trasparenza, fattibilità tecnica ed economica, nonché nel rispetto delle norme in materia di partecipazione e di accesso alle informazioni ambientali. Lo smaltimento viene confermato, quindi, come un'attività residuale e viene attestata l'introduzione del sistema gestionale dei rifiuti, dove trovano sempre più spazio la prevenzione e le attività di riciclo e recupero.

La normativa più recente in materia di gestione rifiuti è il D. Lgs. n. 116/2020 che modifica il D. Lgs. 152/2006 recependo le direttive europee sui rifiuti UE 2018/851 e sugli imballaggi e rifiuti di imballaggio 2018/852.

Come è possibile notare dal breve *excursus* in materia di gestione dei rifiuti, tale tema è in costante aggiornamento e mutamento. Oggi sempre più, infatti, è necessario sviluppare un'azione coordinata e regolatrice in materia di trattamento, smaltimento, valorizzazione e riciclo dei rifiuti. Ciò comporterà nel prossimo futuro certamente un ulteriore inasprimento delle norme, il cui principale obiettivo sarà quello di minimizzare l'immissione di rifiuti nell'ambiente.

### 1.3 Europa e Italia: situazione attuale

Secondo dati Eurostat aggiornati al 2018, nell'Unione Europea ogni anno un cittadino produce in media oltre 7 tonnellate di rifiuti, di cui quasi il 40 % viene smaltito in discarica.

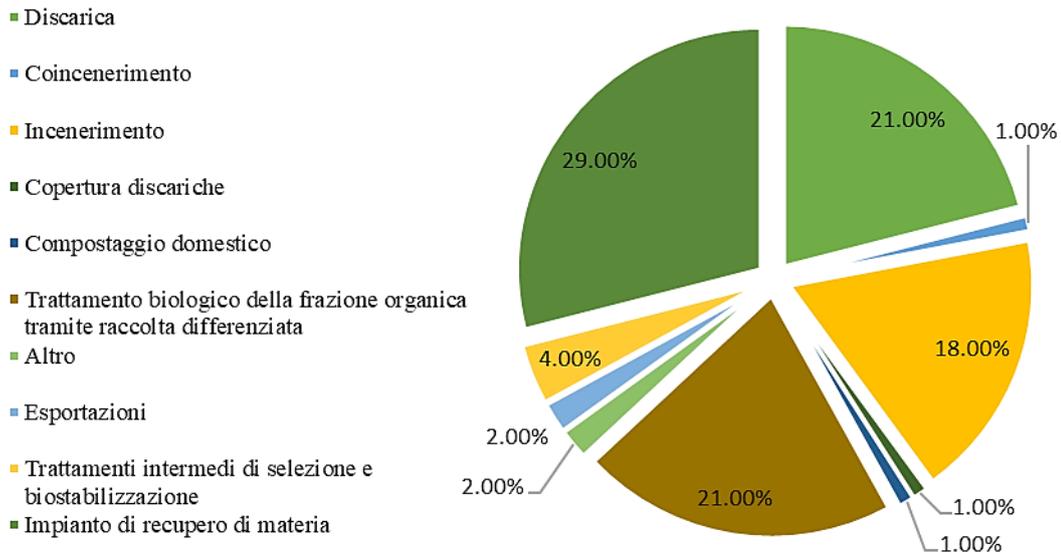


*Figura 1 - Produzione di rifiuti in UE nel 2018 (Fonte: Eurostat).*

La transizione da un'economia lineare, che si affida esclusivamente allo sfruttamento delle risorse, ad un'economia circolare, ha spostato l'attenzione sul riutilizzare, aggiustare, rinnovare e riciclare i materiali e i prodotti esistenti. Quel che normalmente si considerava rifiuto, viene oggi considerato come una risorsa.

Nel pacchetto sull'Economia Circolare presentato dalla Commissione Europea, la gestione dei rifiuti riveste un ruolo preminente, determinando il modo in cui viene messa in pratica la gerarchia dei rifiuti. Quest'ultima, incoraggiando le opzioni che generano i migliori risultati sul piano ambientale, stabilisce un ordine di priorità ed assegna il primo posto alla prevenzione, seguita da preparazione per il riutilizzo, riciclo, recupero di energia e, in ultimo, smaltimento in discarica.

A livello nazionale, secondo l'ultimo rapporto pubblicato nel 2020 dall'ISPRA (Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale), i rifiuti urbani prodotti in Italia nel 2019 sono circa 30 milioni di tonnellate, dato in lieve calo rispetto al 2018 dello 0,3% (-80 mila tonnellate). Incremento solo nel nord Italia, con quasi 14,4 milioni di tonnellate di rifiuti, dello 0,5% rispetto al 2018, mentre è in calo al Centro (-0,2%) con circa 6,6 milioni di tonnellate evidenzia e al Sud (-1,5%) con 9,1 milioni di tonnellate. In particolare, ogni cittadino italiano, in un anno, ha prodotto circa 500 chilogrammi di rifiuti. In **Figura 2** viene rappresentata graficamente la ripartizione percentuale della gestione dei rifiuti in Italia nel 2019.



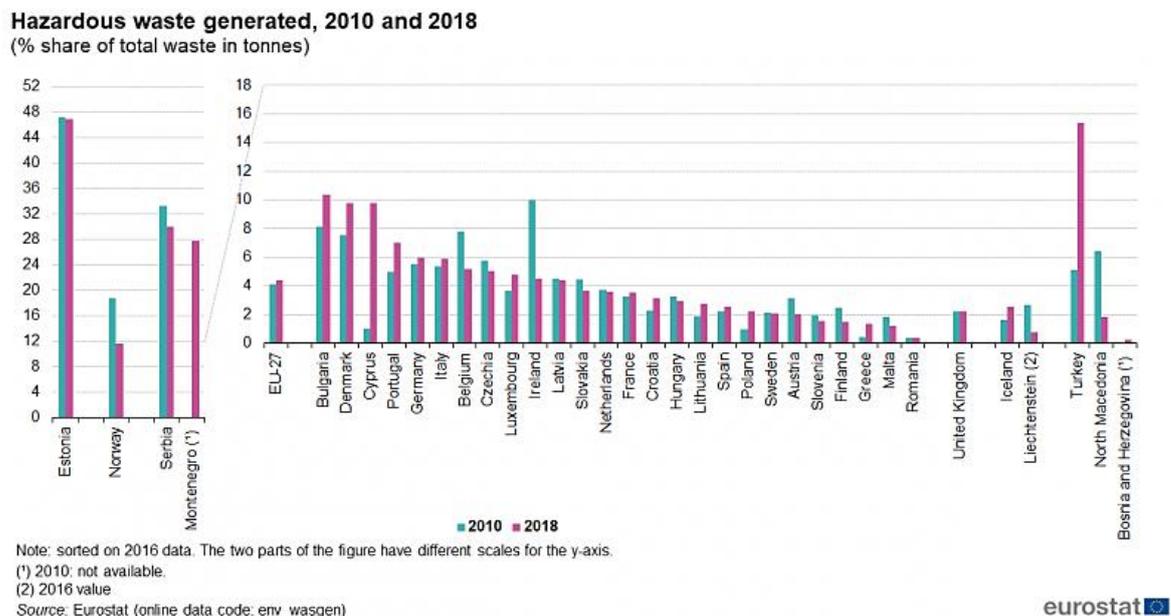
*Figura 2 - Ripartizione percentuale della gestione dei rifiuti in Italia nel 2019 (Fonte: ISPRA).*

Come è possibile notare, risulta ancora molto alta la percentuale di rifiuti urbani che vengono conferiti in discarica (21 %), pari a quasi 6,3 milioni di tonnellate, con una riduzione del 3,3% rispetto al 2018. Solo nel Centro Italia si è registrato un incremento (+19,4%), mentre si rilevano riduzioni consistenti nel ricorso alla discarica al Sud (-15,2%) dovute anche ai miglioramenti in termini di raccolta differenziata nelle stesse aree. Il Nord non fa registrare variazioni significative (-0,9%). Nell'ultimo decennio il ricorso alla discarica si è ridotto del 58,2%, passando da 15 milioni di tonnellate a circa 6,3. L'elevata percentuale, soprattutto se confrontata con altri paesi europei più virtuosi, può essere spiegata se si pensa che la distribuzione degli impianti per il trattamento dei rifiuti differenziati e le tecnologie alternative al conferimento in discarica non hanno una distribuzione uniforme sul territorio nazionale. Basti pensare, ad esempio, che regioni come la Sicilia (tra le più popolate in Italia) non sono in possesso di termovalorizzatori. Per tale motivo, il fulcro della strategia nazionale del prossimo futuro dovrebbe puntare su un incremento quanto più capillare ed omogeneo possibile sull'intero territorio nazionale che favorirebbe, oltre che un incremento significativo sulle percentuali di raccolta differenziata, anche una riduzione delle emissioni direttamente legate al trasporto dei rifiuti sia a livello nazionale che internazionale.

## 1.4 Tecniche di trattamento e smaltimento dei rifiuti

Negli ultimi anni si è assistito ad una sempre maggiore sensibilizzazione e coinvolgimento dei governi e dell'opinione pubblica riguardo gli effetti del cattivo smaltimento dei rifiuti sulla salute e sull'ambiente. Il modo migliore e sicuramente più efficace per affrontare tale problema è quello di intervenire a monte, riducendo la produzione dei rifiuti stessi. Uno dei

principi basilari della Convenzione di Basilea, infatti, è quello di proteggere l'ambiente riducendo al minimo la produzione di rifiuti. In quest'ottica, vi è stato un notevole interesse e progresso nella riprogettazione degli impianti e, più in generale, di interi processi industriali. Questa strada però, per quanto auspicabile, non sempre è percorribile soprattutto nell'ambito dei rifiuti pericolosi. Infatti, sulla base dei dati Eurostat mostrati in **Figura 3** si può notare come, confrontando i dati relativi al 2018 con quelli del 2010, la produzione assoluta di rifiuti pericolosi in EU-27 sia leggermente aumentata, sebbene in 8 dei paesi Europei questa risulti notevolmente diminuita.



**Figura 3** – Produzione di rifiuti pericolosi in EU-27 nel 2010 e nel 2018 (Fonte: Eurostat).

Dunque, quando la produzione di rifiuti pericolosi non può essere evitata, l'attenzione principale viene posta nel riciclo di questi ultimi. Inoltre, in molti paesi, i programmi governativi incoraggiano il riciclo di prodotti di consumo per il recupero di sostanze potenzialmente pericolose (come i metalli pesanti nelle batterie e le apparecchiature elettroniche) che altrimenti verrebbero smaltite in discarica. Alcuni rifiuti pericolosi, poi, possono essere riutilizzati con impieghi differenti rispetto a quelli originali; per esempio, alcuni solventi possono essere combinati con carburanti e utilizzati nei bruciatori industriali, mentre i rifiuti delle miniere possono essere utilizzati come aggregato nell'asfalto e nel cemento armato. Ad ogni modo, la produzione di rifiuti pericolosi non riciclabili è inevitabile e per questi ultimi sono necessari dei metodi di trattamento idonei e in sicurezza.

Lo smaltimento dei rifiuti rappresenta potenzialmente un'enorme perdita di risorse sotto forma di materiali ed energia. Come precedentemente analizzato, lo smaltimento in discarica risulta, ancora oggi, caratterizzato da elevati volumi di rifiuti trattati, sebbene in alcuni paesi

vengano incenerite quantità sostanziali di questi ultimi. Bisogna anche tener conto, nella gestione dei rifiuti, dei gravi impatti ambientali. Le discariche, ad esempio, occupano notevoli superfici e causano un inquinamento più o meno significativo dell'aria, dell'acqua e del suolo; al contrario, le moderne tecnologie di incenerimento hanno portato ad una drastica riduzione delle emissioni potenzialmente inquinanti, oltre che ad un significativo recupero energetico (termovalorizzatori).

Le principali tecniche e tecnologie utilizzate su grandi volumi di rifiuti per il loro smaltimento, trattamento e/o valorizzazione, ad oggi, sono: conferimento in discarica, riciclo ed incenerimento con o senza recupero di energia. Vanno ricordati anche i processi termochimici, idrotermici e i trattamenti biologici, che trattano volumi inferiori rispetto alle tecnologie precedentemente elencate ma risultano in forte espansione.

#### 1.4.1 Riciclo e recupero energetico: *Waste-to-Energy* e *Waste-to-Resources*

Il cosiddetto modello del *Waste-To-Energy* (WTE) rappresenta un altro aspetto dell'economia circolare e un approccio alternativo al tema della valorizzazione dei rifiuti. Produrre energia elettrica, calore o carburanti utilizzando ciò che non serve più. I principali obiettivi, in sintesi, possono essere così riassunti:

- ridurre in termini di massa e di volume la quantità di rifiuti;
- recuperare energia chimica da questi ultimi.

È tuttavia possibile anche il recupero e/o riciclo di alcuni dei prodotti di scarto di tali processi. Per quest'ultimo motivo soprattutto, è intuibile come l'obiettivo principale delle moderne unità WTE sia shiftato negli anni da semplice "trattamento dei rifiuti", volto al recupero energetico, a "conservazione e recupero delle risorse", il cosiddetto modello del *Waste-to-Resources* (WTR).

#### 1.4.2 Incenerimento

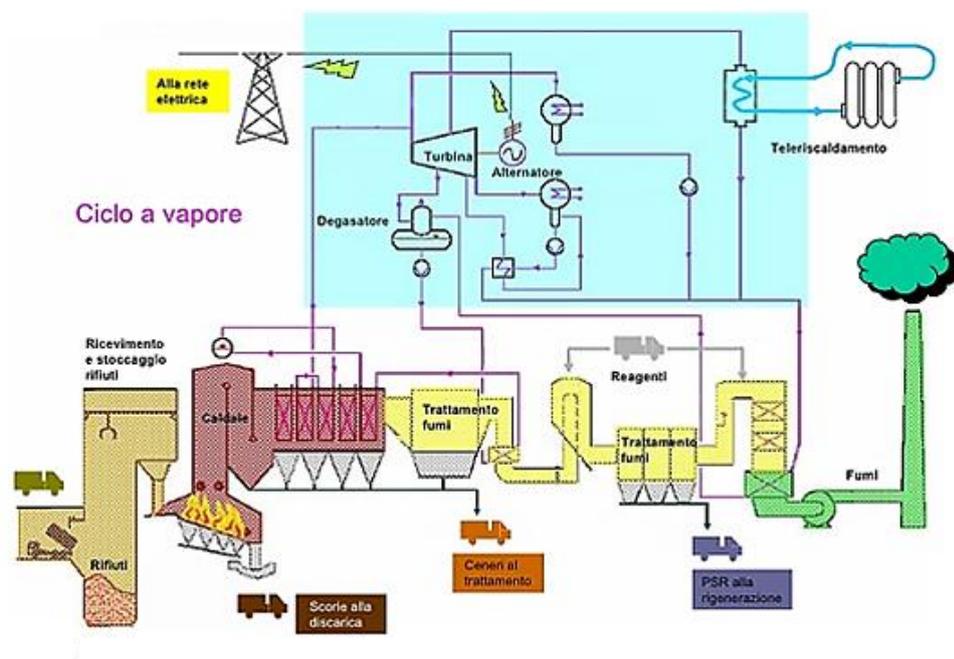
Gli inceneritori sono impianti principalmente utilizzati per lo smaltimento dei rifiuti mediante un processo di combustione ad alta temperatura.

Le categorie principali e quantitativamente predominanti di rifiuti sottoposti ad incenerimento sono:

- rifiuti Solidi Urbani (RSU);
- rifiuti speciali.

A queste si possono aggiungere categorie particolari come i fanghi di depurazione, i rifiuti medici o dell'industria chimica.

In alcune tipologie di impianti il calore sviluppato durante la combustione dei rifiuti viene recuperato ed utilizzato per produrre vapore, poi impiegato per la produzione di energia elettrica o come vettore di calore. La quantità di energia elettrica recuperata è piuttosto bassa (19-25%), mentre quella termica è molto maggiore. Questi impianti con tecnologie per il recupero vengono indicati con il nome di “inceneritori di rifiuti con recupero energetico” o, più comunemente, “termovalorizzatori”. In particolare, tutti gli impianti attualmente in funzione in Italia prevedono il recupero del calore, come dalle normative in materia già a partire dal 1997. In alcuni casi la termovalorizzazione è più conveniente rispetto ad altre modalità di smaltimento sia economicamente, sia in termini di eco-bilancio. I moderni impianti di combustione dei rifiuti, infatti, garantiscono una significativa riduzione delle emissioni nocive e/o inquinanti. Ogni impianto di combustione dei rifiuti è costituito da cinque sezioni principali che consentono, rispettivamente: la preparazione e l'alimentazione del rifiuto, la combustione del rifiuto, il recupero di calore, il controllo delle emissioni in atmosfera, la stabilizzazione e lo smaltimento delle ceneri e dei residui solidi. In **Figura 4** viene schematizzato brevemente il dettaglio di un moderno impianto di termovalorizzazione.



*Figura 4 – Schema di impianto di un impianto di termovalorizzazione.*

Oltre ai fumi di combustione, gli inceneritori producono ceneri pesanti e residui. Le prime vengono convogliate in discarica o appositamente trattate per uso edilizio; i secondi, ricchi

di metalli pesanti e dunque più pericolosi, vengono utilizzati per il recupero di risorse secondarie come ferro, alluminio, rame, zinco e altri metalli. Pertanto, in futuro, è probabile che l'incenerimento diventi un mezzo per preservare le risorse utilizzando sia l'energia che i materiali di riciclo [1].

### 1.4.3 Riciclo

Per riciclo si intende l'insieme delle strategie e metodologie messe in atto per recuperare materiali utili da rifiuti che altrimenti verrebbero smaltiti o inceneriti, così da consentirne un riutilizzo. Il riciclo garantisce maggiore sostenibilità al ciclo di produzione/utilizzo dei materiali, riduce il consumo di materie prime ed energia e le emissioni in atmosfera. È importante sottolineare che il riciclo non sostituisce lo smaltimento in discarica o l'incenerimento ma diminuisce in maniera significativa il conferimento e/o trattamento dei rifiuti mediante queste ultime, a vantaggio della sostenibilità economica ed ambientale. È possibile fare una distinzione tra riciclo meccanico e riciclo chimico.

#### *1.4.3.1 Riciclo meccanico*

Il riciclo meccanico consiste nella lavorazione dei composti da riciclare che diventano così Materia Prima Seconda (MPS) per la produzione di nuovi manufatti. Il riciclo meccanico ha inizio con una fase di selezione e separazione; le tecniche che si possono utilizzare in questa fase sono diverse: selezione manuale, separazione per densità, galleggiamento, separazione per proprietà aerodinamiche, setaccio tramite soffio d'aria, separazione elettrostatica.

Una volta separati, i rifiuti da riciclare vengono sottoposti alla fase di macinazione attraverso l'uso di mulini che effettuano la frantumazione grossolana del materiale, comportando una considerevole diminuzione del volume iniziale. Il macinato viene poi sottoposto ad un ciclo di lavaggio per rimuovere le sostanze che potrebbero risultare dannose alla successiva fase di trasformazione. Il sistema di lavaggio più diffuso è quello che prevede il passaggio del materiale tritato in una vasca nella quale viene mantenuta una corrente d'acqua costante.

Dopo una preliminare centrifugazione che rimuove tutta l'acqua libera, si prosegue con la fase dell'asciugatura che avviene per essiccamento in corrente d'aria calda o di gas combustibili e il cui fine è quello di eliminare l'acqua adsorbita (circa il 15-20%). Ciò permette di ridurre il contenuto fino al 2-3 %wt, così da poter passare alla fase finale di conversione. Quest'ultima dipenderà strettamente dalla natura del materiale da riciclare.

### 1.4.3.2 Riciclo chimico

Il riciclo chimico dei rifiuti, molto diffuso soprattutto per il trattamento di quelli plastici, consiste nella decomposizione dei composti costituenti gli scarti attraverso calore, agenti chimici o catalizzatori. Nel caso delle materie plastiche, è possibile ottenere una grande varietà di *raw materials* che vanno dai monomeri alle miscele di composti, principalmente idrocarburi, che diventano nuova fonte di sostanze chimiche o combustibili. I prodotti derivati dal riciclo chimico hanno proprietà e qualità simili a quelle delle materie prime vergini. Tra i processi utilizzati, due risultano di particolare interesse scientifico e applicativo: pirolisi e gasificazione. Il processo di gasificazione verrà brevemente analizzato nel successivo sottoparagrafo, mentre il processo di pirolisi verrà analizzato nel dettaglio nei successivi capitoli.

#### Gasificazione

La gasificazione convenzionale opera in presenza di vapore e di un agente ossidante, generalmente ossigeno o aria, e permette di convertire matrici carboniose in gas di sintesi costituito prevalentemente da CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>.

La gasificazione comprende reazioni chimiche complesse: essiccazione in fase gassosa, pirolisi, *reforming* e gasificazione del carbonio eterogenea. Essa può portare alla distruzione di composti pericolosi e alla vetrificazione di vari residui solidi. Tuttavia, specie come HCl e H<sub>2</sub>S possono ancora trovarsi nel gas combustibile prodotto.

Da un punto di vista economico, vengono trattati minori volumi di gas combustibile (rispetto al processo di pirolisi) che quindi richiedono apparecchiature di dimensioni inferiori con un conseguente risparmio sui costi di investimento. Utilizzando ossigeno puro, invece, si ha un incremento di questi costi e del potere calorifico del gas combustibile ma si previene la formazione degli NO<sub>x</sub> [2].

Tra le tecnologie emergenti, di particolare interesse risulta il processo di gasificazione in acqua supercritica (SCWG) attraverso cui si ottiene una frazione gassosa costituita principalmente da H<sub>2</sub> e CO. La SCWG presenta l'evidente problema del riscaldamento fino ad almeno 600°C e della pressurizzazione del sistema reattivo a 25-40 MPa. Tali condizioni operative costituiscono una limitazione dal punto di vista dei materiali con cui deve essere realizzato il reattore, degli spessori di parete da utilizzare, dei rischi per la sicurezza, della necessità di avere scambiatori efficienti e compatti che facilitino il raggiungimento delle elevate temperature in maniera rapida. Utilizzare un sistema ad alta pressione presenta, però,

vantaggi come la più facile solubilizzazione delle biomasse, la facile separazione della CO<sub>2</sub> dal gas combustibile senza ulteriori costi di purificazione del *syngas*. I prodotti possono, inoltre, essere stoccati ad elevate pressioni senza ulteriori spese di compressione [3]. Inoltre, possono essere trattate materie prime con un contenuto di umidità anche elevato se confrontate con il processo di gasificazione convenzionale. Promettenti si mostrano i risultati che derivano dal trattamento di oli esausti e non [4].

## 2. Biomassa

---

Nella Convenzione Quadro delle Nazioni Unite sui Cambiamenti Climatici del 2005, si definisce biomassa:

*“Un materiale organico non fossilizzato e biodegradabile derivato da organismi vegetali, animali e microorganismi. Può includere anche prodotti, sottoprodotti, residui e scarti agricoli, forestali e delle industrie attinenti, così come le frazioni organiche biodegradabili e non fossilizzate presenti nei rifiuti industriali e urbani.”*

In riferimento al quadro normativo nazionale, il D. Lgs. 387/2003 (integrato dal D. Lgs. 28/2011) che riprende testualmente la direttiva 2001/77/CE (integrata nella direttiva 2009/28/CE) definisce biomassa:

*“La parte biodegradabile dei prodotti, rifiuti e residui provenienti dall'agricoltura (comprendente sostanze vegetali e animali) e dalla silvicoltura e dalle industrie connesse, nonché la parte biodegradabile dei rifiuti industriali e urbani.”*

### 2.1 Classificazione delle biomasse

Le biomasse vengono suddivise in quattro macro-categorie: biomasse **legnose**, biomasse **erbacee**, biomasse **animali** e biomasse **contaminate**. Inoltre, è possibile fare un'ulteriore distinzione in base alla provenienza da colture appositamente realizzate o da scarti di lavorazione, in biomasse **residuali** e **non residuali**.

Le biomasse residuali possono essere classificate in base all'ambito di provenienza:

- agricolo: residui provenienti dall'attività agricola e dalle colture;
- forestale e agroforestale: residui delle attività agroforestali come ad esempio paglie, potature, ramaglie, cortecce, etc.;
- industriale: residui provenienti dalle industrie di trasformazione del legno o dei prodotti in legno e dell'industria della carta, nonché residui dell'industria agroalimentare (ad esempio sanse, scarti vegetali, etc.);
- zootecnico: reflui biotecnici per la produzione di biogas;
- rifiuti urbani: residui delle operazioni di manutenzione del verde pubblico e la frazione organica dei rifiuti solidi urbani.

Le biomasse non residuali, invece, vengono classificate in base alla tipologia di coltura attraverso cui vengono prodotte:

- colture alcoligene: caratterizzate da un elevato contenuto zuccherino (come la canna da zucchero, la barbabietola da zucchero, il mais, il frumento, etc.) dalle quali si produce etanolo;
- colture oleaginose: contraddistinte da un elevato contenuto di olio vegetale, che può essere utilizzato tal quale o trasformato in biodiesel;
- colture ligno-cellulosiche: caratterizzate da elevate produzioni di sostanza secca, che può essere destinata a diversi utilizzi energetici (specie legnose perenni come il pioppo e specie erbacee).

## 2.2 Progetto *Biofeedstock*

L'attività di ricerca oggetto di questo lavoro di tesi è stata svolta presso il laboratorio di Impianti Chimici e Biochimici dell'Università degli Studi di Palermo ed è da inquadrare all'interno di un più ampio progetto denominato "*Biofeedstock: sviluppo di piattaforme tecnologiche integrate per la valorizzazione di biomasse residuali*" (PNR 2015-20120).

Il progetto, che ha coinvolto soggetti privati altamente specializzati, alcune università italiane e organismi di ricerca, si propone di contribuire alla più estesa valorizzazione delle biomasse residuali in processi di bioraffinazione finalizzati alla produzione di biocombustibili sostenibili e *bio-chemicals* attraverso l'integrazione di pretrattamenti in situ per la produzione di intermedi biogenici (*biofeedstocks*) e la loro valorizzazione finale in bioraffineria. Il progetto integra attività di studio, di ricerca sperimentale e di dimostrazione industriale per lo sviluppo di strumenti di supporto e per la realizzazione di percorsi dimostrativi. L'obiettivo principale è quello di contribuire all'abbattimento di barriere di tipo logistico e tecnologico, per un più efficace inserimento delle biomasse residuali in schemi avanzati di trasformazione e valorizzazione coerenti con i principi dell'economia circolare. I risultati del progetto sono conoscenze, metodologie e *know-how* specifici sviluppati con riferimento a filiere di trasformazione selezionate tra quelle che offrono le più elevate potenzialità di remunerazione economica o una più estesa corrispondenza a requisiti di sostenibilità.

### 2.2.1 Bioraffineria

Negli ultimi anni la ricerca sta muovendo passi decisivi per allontanarsi dalle industrie basate sull'energia fossile, indirizzandosi verso la sostenibilità. In questa vi sono tutti quei processi produttivi che si basano sulla biomassa per ottenere bioenergia, *biochemicals* e biocarburanti [5]. Le motivazioni che hanno portato a questo cambiamento sono molteplici, tra cui:

- la necessità di sviluppare un'industria che sia socialmente sostenibile, globale e concorrenziale con quella attuale;
- le previsioni che i combustibili fossili si stiano avvicinando all'esaurimento con conseguente rapido innalzamento del prezzo;
- il desiderio di numerosi paesi di ridurre la dipendenza dall'importazione di energia, *chemicals* e combustibili derivanti dal petrolio, diversificando le loro risorse energetiche;
- la sensibilizzazione globale nei confronti dei cambiamenti climatici e il bisogno di ridurre le emissioni di gas ad effetto serra;
- la necessità di stimolare uno sviluppo a livello regionale.

Il termine bioraffineria viene utilizzato per indicare uno stabilimento in cui, con elevate efficienze e a costi contenuti, si convertono materie prime provenienti da fonti rinnovabili (biomasse) in una vasta gamma di prodotti quali additivi alimentari, mangimi, prodotti chimici e materiali vari. Affinché un tale sistema si sviluppi con successo è necessario che questi nuovi processi vengano integrati nelle infrastrutture già esistenti. La materia prima di partenza può includere: alberi, colture energetiche (es. *Panicum Virgatum*), prodotti agricoli e di scarto.

È possibile considerare bioraffineria un singolo impianto di produzione o un gruppo di apparecchiature integrate (non necessariamente installate nello stesso sito), di solito concepita per essere molto versatile ed utilizzare molteplici materie prime; queste ultime vengono convertite nei prodotti desiderati attraverso trattamenti di tipo biochimico, termochimico, meccanico o una combinazione di questi. Di conseguenza, essa deve essere strutturata per utilizzare tutte le parti della biomassa, riciclare i composti secondari e gli scarti del processo al fine di ottenere prodotti a più alto valore aggiunto, producendo anche l'energia necessaria al processo stesso per autosostenersi e chiudere il ciclo. Diversificare le

materie prime utilizzate e i prodotti ha un effetto positivo sia sul piano economico che ambientale. Così facendo è possibile far fronte ad una significativa quota-parte della richiesta di mercato, massimizzando i profitti. Ciò, unito alla possibilità di utilizzare l'energia prodotta dal sistema stesso (riducendo significativamente l'impatto ambientale dell'impianto), rende le bioraffinerie competitive e necessarie per uno sviluppo industriale proiettato nell'ottica di un'economia circolare.

## 2.3 Biomassa lignocellulosica

Le biomasse lignocellulosiche, tra le più abbondanti presenti in natura, includono tutti quei composti derivanti dai residui colturali e dalle colture agricole dedicate, di natura erbacea e/o legnosa.

### 2.3.1 Composizione

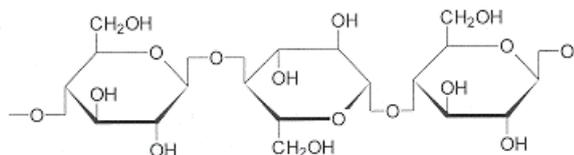
Le biomasse vegetali sono costituite da un complesso insieme di composti organici come carboidrati, proteine e grassi, e di minerali, come sodio, calcio, ferro e fosforo. I componenti principali delle biomasse lignocellulosiche sono: gli estrattivi, i componenti delle pareti cellulari e le ceneri [6].

#### 2.3.1.1 Componenti delle pareti cellulari

Tra i componenti delle pareti cellulari vi sono tre polimeri essenziali che conferiscono solidità alla struttura della pianta: cellulosa, emicellulosa e lignina.

##### *Cellulosa*

La **cellulosa**, la cui struttura molecolare è schematizzata in **Figura 5**, è il principale costituente delle biomasse vegetali (30-60 %wt); è un polisaccaride costituito da molecole di glucosio unite tra loro mediante legami  $\beta$  1-4 glicosidici a formare catene lineari di zuccheri. Queste catene si dispongono parallelamente le une alle altre e si uniscono mediante legami a idrogeno formando le cosiddette fibrille, catene molto lunghe e difficili da dissolvere. La formazione delle fibrille impartisce resistenza ed elasticità alla fibra vegetale.

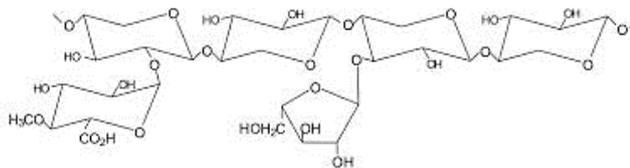


**Figura 5** - Struttura molecolare della cellulosa.

La cellulosa è formata per la maggior parte da d-glucosio, caratterizzato dalla presenza di sei atomi di carbonio. La cellulosa è altamente insolubile e, sebbene sia un carboidrato, non è digeribile dall'uomo. È uno dei principali componenti del legno, costituendone circa il 40-44 % wt a secco.

### *Emicellulosa*

Per **emicellulosa** si intende una miscela di polisaccaridi, soprattutto zuccheri anidri a 5 e a 6 atomi di carbonio. L'emicellulosa è un polimero più piccolo della cellulosa, forma legami a idrogeno con la cellulosa e in combinazione con questa funge da materiale strutturale per la parete cellulare. È altamente solubile e ha una struttura molecolare piuttosto amorfa e casuale, come mostrato in **Figura 6**.

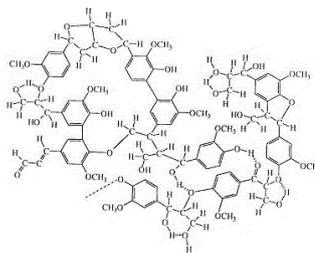


**Figura 6** - Struttura molecolare dell'emicellulosa.

La composizione e la struttura dell'emicellulosa variano molto a seconda del tipo di biomassa analizzata; la maggior parte delle emicellulose contiene residui di zuccheri semplici come il d-Xilosio o il d-Glucosio. Costituisce circa il 20-30 % wt del legno a secco.

### *Lignina*

La **lignina** è una struttura complessa, non fibrosa, ad elevato peso molecolare. Dal punto di vista chimico è un polimero tridimensionale estremamente ramificato (**Figura 7**) costituito da differenti acidi e alcoli fenil-propilici. Il polimero è, quindi, il risultato di un ampio numero di combinazioni di siti di polimerizzazione. Si trova principalmente nelle pareti cellulari, dove svolge un'azione legante; ha infatti la funzione di cementare tra loro le fibre di cellulosa rendendole stabili e resistenti. È altamente insolubile e costituisce il 18-25 % wt a secco di un legno duro e il 25-30 % wt a secco di un legno tenero.



**Figura 7** - Struttura molecolare della lignina.

### 2.3.1.2 Estrattivi e ceneri

Come accennato all'inizio del seguente paragrafo, oltre ai composti ad alto peso molecolare quali cellulosa, emicellulosa e lignina, sono presenti altre sostanze relativamente più semplici di natura organica (estrattivi) ed inorganica (ceneri).

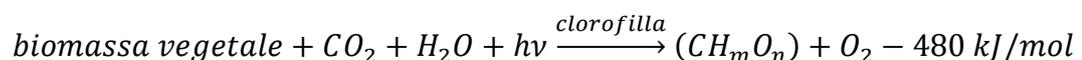
Gli **estrattivi** sono sostanze presenti nei tessuti vegetali che possono essere isolate attraverso una serie di trattamenti con solventi. Tra queste sostanze vi sono composti quali proteine, amido, zuccheri e oli.

Le **ceneri** sono costituite dal materiale inorganico residuo dopo la combustione del campione in condizioni standard. La presenza delle ceneri incide sulla frazione combustibile della biomassa in quanto determina:

- un minore potere calorifico del prodotto in esame;
- una maggiore quantità di materiale solido da smaltire, con un conseguente aumento dei relativi costi;
- formazione ed emissione di incombusti, ossia di materiale particellare nei gas di combustione;
- fenomeni di erosione, corrosione e incrostazione degli impianti (Cloro e sostanze alcaline).

### 2.3.2 Processo di formazione

Il processo di formazione della biomassa vegetale avviene attraverso la conversione dell'anidride carbonica atmosferica in carboidrati. Tale trasformazione sfrutta la luce solare come fonte di energia, assorbita dalle piante mediante un particolare pigmento fotosensibile chiamato clorofilla. Attraverso quest'ultima, la radiazione solare incidente attiva un meccanismo di conversione chimica che coinvolge la reazione fra la CO<sub>2</sub> presente nell'aria e l'acqua assorbita dal terreno attraverso le radici, portando alla formazione di composti organici (principalmente glucosio) che costituiranno la struttura della pianta e liberando ossigeno come prodotto di scarto. Tale processo può essere rappresentato mediante la seguente reazione [6]:



È possibile notare come per ogni mole di CO<sub>2</sub> assorbita viene rilasciata in atmosfera una mole di O<sub>2</sub> proveniente dall'acqua che la pianta ha assimilato dall'atmosfera (sotto forma di vapore acqueo) o dal terreno.

Il meccanismo di fotosintesi, riassunto dalla reazione sopra citata, è soltanto uno step del processo di formazione della biomassa. Infatti, il glucosio viene successivamente convertito in altre molecole più complesse, fondamentali per struttura e stabilità della biomassa vegetale. Inoltre, l'intero processo necessita, oltre che di luce ed acqua, anche di adeguate condizioni ambientali e della disponibilità di nutrienti quali, per esempio, fertilizzanti a base di azoto, fosforo, e potassio. Alla fine del loro ciclo di vita, per decomposizione naturale o mediante processi di combustione, i vegetali restituiscono all'ambiente l'energia e le sostanze che hanno immagazzinato.

## 2.4 Sfruttamento energetico delle biomasse

Le biomasse sono considerate a tutti gli effetti una fonte di energia rinnovabile. Infatti, la velocità di generazione della nuova biomassa è paragonabile a quella di consumo. I combustibili fossili, invece, sono caratterizzati da tempi di generazione dello stesso ordine di grandezza delle ere geologiche e, di conseguenza, vengono classificati come fonte di energia non rinnovabile.

La produzione di energia da biomasse consente notevoli benefici di tipo socio-economico ed ambientale sia a livello locale e/o territoriale che globale. Ad esempio, lo sfruttamento energetico delle biomasse vegetali è considerato uno dei più efficienti sistemi per ridurre le emissioni di gas serra in quanto, come già discusso al paragrafo precedente, la CO<sub>2</sub> liberata durante il processo di produzione di energia è pari a quella assorbita durante la crescita delle piante (processo di fotosintesi). I combustibili fossili, al contrario, emettono una quantità di CO<sub>2</sub> che va ad accumularsi in atmosfera, peggiorando ulteriormente la già precaria situazione ambientale che affligge la società moderna. Infatti, proprio nel 2021 la quantità di CO<sub>2</sub> in atmosfera ha raggiunto un picco di circa 419 ppm. Secondo la *Scripps Institution of Oceanography*, le emissioni nette di anidride carbonica sono aumentate rispetto al 2020 nonostante la diminuzione dei gas serra determinata dalla pandemia. È necessario risalire fino al Pliocene, tra 4,1 e 4,5 milioni di anni fa, per ritrovare una concentrazione così alta di diossido di carbonio in atmosfera.

### 2.4.1 Produzione su scala globale

La produzione di biomassa e il suo potenziale per produrre bio-energia rinnovabile varia anche significativamente tra i Paesi del mondo in base a molteplici fattori quali area geografica, disponibilità di risorse, biodiversità, tecnologia ed economia. È stato stimato che le biomasse potrebbero fornire 3000 TWh di elettricità entro il 2050 con una conseguente possibile riduzione di 1,3 miliardi di tonnellate di emissioni equivalenti di CO<sub>2</sub> all'anno ed una generazione di 472,89 Kt di CO<sub>2</sub> per TWh di energia prodotta [7]. Di seguito, alcuni dei Paesi tra i maggiori produttori di biomasse.

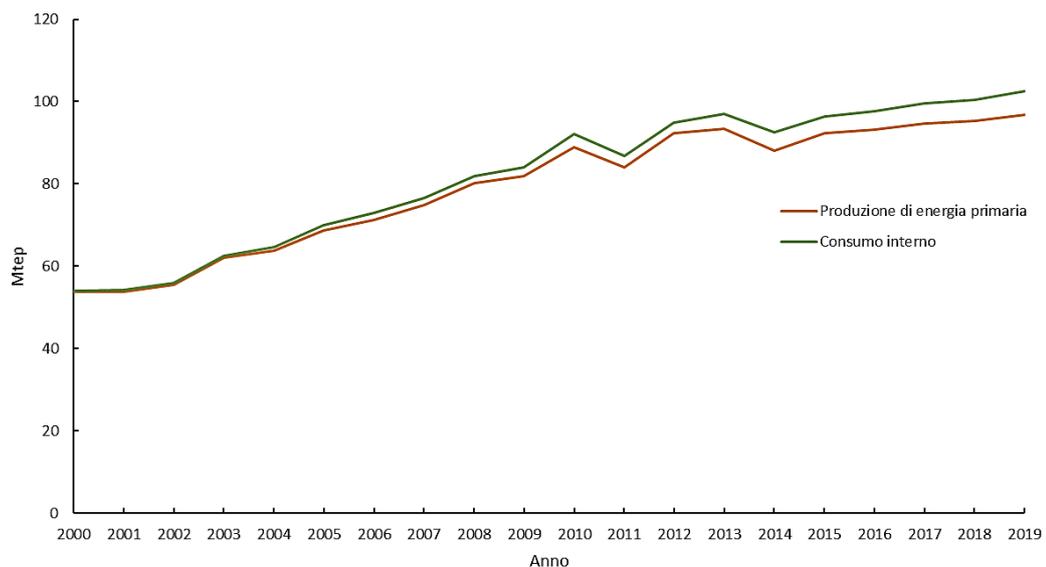
- **Canada:** la produzione di biomasse lignocellulosiche provenienti da residui forestali e dall'industria agricola si attesta tra 64-561 milioni di tonnellate di biomassa secca per anno [8].
- **Stati Uniti:** il 43 % dell'energia rinnovabile deriva dallo sfruttamento delle biomasse [9]. Il mais è la coltura dominante in tutto il Paese. In particolare, nel 2015 la superficie coltivata dedicata a tale biomassa vegetale è stata stimata intorno ai 38 milioni di ettari con una produzione di 381 miliardi di kg [10].
- **Brasile:** nel 2015 il 41,2 % dell'energia rinnovabile prodotta è derivata dallo sfruttamento di biomasse. Quelle più diffuse nel paese sono la canna da zucchero, il mais, la soia e la manioca. La biomassa totale prodotta da queste colture è stimata intorno a 657,1 milioni di tonnellate all'anno [11].
- **India:** la produzione di biomassa stimata è di 620-680 milioni di tonnellate all'anno. Di questi, una piccola parte viene utilizzata come mangime per animali, consumo domestico e per piccole unità industriali, tuttavia la maggior parte rimane inutilizzata [12].
- **Cina:** dispone di 140 milioni di ettari di superficie agricola. Circa il 25% della terra coltivata è destinata alla produzione di risone, il resto viene utilizzato per colture come mais, grano, tuberi, fibre e fagioli [13].

### 2.4.2 Europa e Italia: situazione attuale

La biomassa è attualmente la più grande fonte di bioenergia per la produzione di calore, elettricità e trasporti nell'UE. Secondo il rapporto *Science for Policy* (2018) del Centro comune di ricerca (JRC) della Commissione europea, la produzione annua di biomassa

agricola nel periodo di riferimento 2006-2015 è di circa 956 milioni di tonnellate di biomassa secca, in cui sono compresi sia i prodotti primari (es. cereali, frutta, tuberi) sia i residui colturali, con una proporzione rispettivamente del 54 % e del 46 %. Tra gli stati membri dell'Unione Europea, Francia e Germania sono i maggiori produttori di residui colturali, e insieme a Polonia, Italia, Spagna, Regno Unito e Romania costituiscono circa il 75% del totale dei residui.

Dal punto di vista dello sfruttamento energetico, secondo l'Eurobarometro delle biomasse solide 2020, recentemente pubblicato da *EurObserv'ER*, il comparto europeo delle biomasse solide ha sfiorato nel 2019 i 100 Mtep (Milioni di tonnellate equivalenti di petrolio) di energia primaria prodotta, come è possibile notare in **Figura 8** in cui vengono rappresentati gli andamenti dell'energia primaria e del consumo interno delle biomasse solide in EU28 nel periodo 2000-2019. In particolare, tra i paesi più virtuosi vi sono Germania (12,8 Mtep), Francia (10,2 Mtep), Svezia (9,5 Mtep), Finlandia (8,9 Mtep) e Italia (7,3 Mtep).



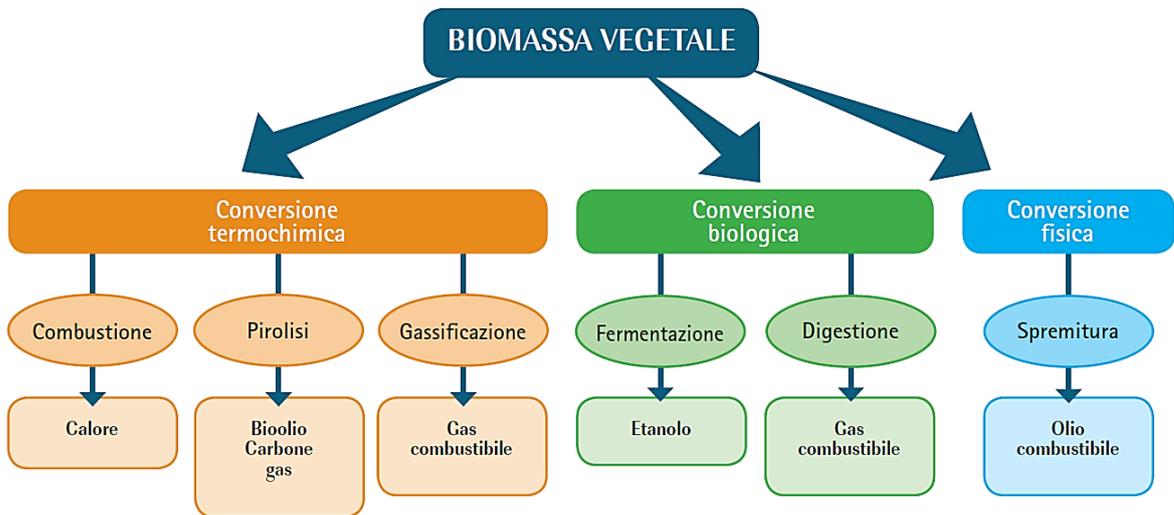
**Figura 8** - Produzione di energia primaria e consumo interno di biomasse solide in EU28 nel periodo 2000-2019 (fonte: *EurObserv'ER*, *Eurobarometro delle biomasse solide 2020*).

L'Italia è il quinto consumatore di biomasse solide (escluso il carbone), con un consumo interno lordo pari a 8,7 Mtep. Le produzioni lorde di energia elettrica e calore da biomasse solide sono rispettivamente pari a 4,197 TWh e 0,523 Mtep.

### 2.4.3 Processi di trattamento

I processi di trattamento delle biomasse ai fini dello sfruttamento energetico possono essere classificati in tre macro-categorie, come mostrato in **Figura 9**:

- termochimici;
- biologici;
- fisici.



**Figura 9** - Schematizzazione dei principali processi di trattamento delle biomasse ai fini della conversione energetica [14].

Da tali processi di conversione si ottengono prodotti a più alto valore aggiunto e, soprattutto, a più alta densità energetica. Tali prodotti potranno essere utilizzati per la produzione di energia elettrica, calore e/o biocombustibili (solidi, liquidi o gassosi) o, ancora, come *biochemicals* per l'industria. La scelta del processo di conversione dipende essenzialmente dalla composizione delle biomasse, dalle loro proprietà fisiche e dalla loro disponibilità. Saranno inoltre necessari dei pretrattamenti atti a rendere le biomasse da processare idonee al trattamento di conversione scelto.

Tra i principali processi termochimici vi sono: combustione, pirolisi e gassificazione. Per una breve trattazione di tali trattamenti si rimanda al precedente capitolo. Il processo di pirolisi verrà analizzato in maniera approfondita nel capitolo successivo.

Tra i processi biologici più diffusi su scala industriale vi sono:

- **fermentazione alcolica:** processo di trasformazione biochimica attraverso cui gli zuccheri sono trasformati in alcool etilico. È il processo più diffuso su scala industriale per la produzione di biocombustibili liquidi.
- **digestione anaerobica:** processo di conversione operato da batteri attraverso cui è possibile ottenere un biogas molto ricco in metano. Dal processo di digestione anaerobica si produrrà un residuo solido di scarto che, a seconda del composto processato, potrà essere utilizzato come concime, rivalorizzato attraverso processi di pirolisi o gasificazione o semplicemente smaltito.

Infine, i trattamenti fisici sono per lo più processi di spremitura e/o macinazione attraverso i quali è possibile ottenere bio-oli. Questi ultimi potranno a loro volta subire dei trattamenti al fine di portarli a specifica.

#### 2.4.4 Biocombustibili

Negli ultimi anni, la crescente domanda di biocarburanti come alternativa ai combustibili convenzionali ha comportato un significativo incremento della loro produzione. Tale incremento influisce inevitabilmente sui prezzi delle biomasse vegetali e, più in generale, dei prodotti agricoli. Su scala globale, le principali materie prime impiegate nella produzione di biocarburanti sono mais, grano, canna da zucchero, soia, colza e girasole, direttamente o indirettamente utilizzate anche nell'industria alimentare [7]. Ciò ha portato ad un acceso dibattito, sia a livello sociale che politico, che ha visto commisurati gli effettivi benefici di una produzione di biocombustibili sempre maggiore. Tali problematiche, strettamente legate al crescente tasso di povertà e alla sovrappopolazione del pianeta (e, in senso lato, alla crescente scarsità di cibo) hanno portato ad un sempre maggiore interesse verso le biomasse residuali ed i rifiuti, così da mitigare gli effetti della produzione di biocombustibili da biomasse vegetali provenienti da colture dedicate.

Dipendentemente dalle materie prime e dalla tecnologia di conversione utilizzati nel processo produttivo, è possibile classificare i biocombustibili in [15]:

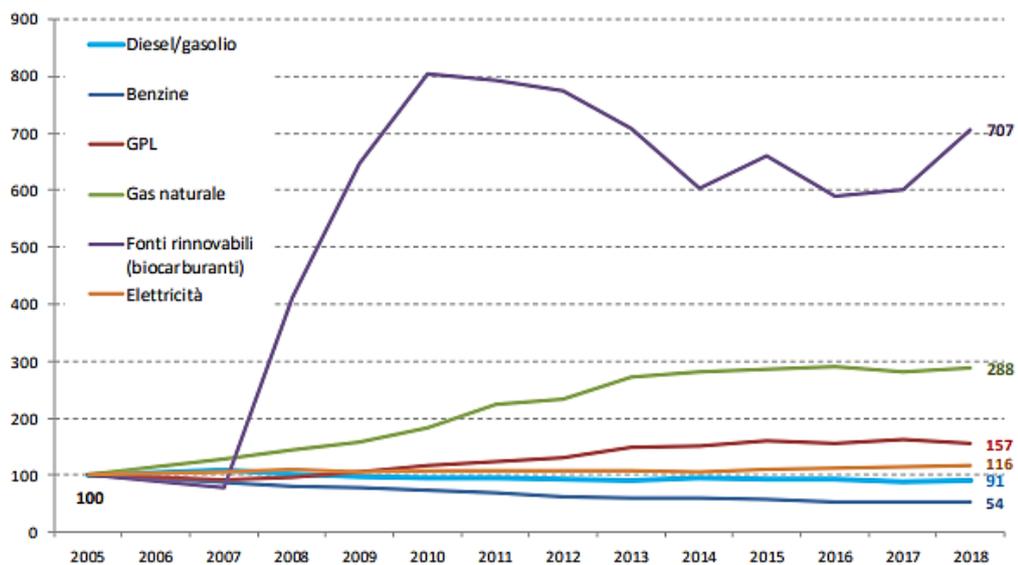
- biocombustibili di **prima generazione:** sono prodotti da coltivazioni dedicate di colture bioenergetiche, ovvero da materie prime alimentari.
- biocombustibili di **seconda generazione:** derivano da materie prime non alimentari, prevalentemente biomasse lignocellulosiche di origine agricola e forestale sia residuali che non.

- biocombustibili di **terza generazione**: ancora poco diffusi su scala industriale rispetto ai precedenti, derivano da materie prime di origine acquatica come alghe e microalghe.

#### 2.4.4.1 Consumo di biocombustibili in Italia

Secondo l'ultimo report sull'energia nel settore trasporti (periodo di riferimento 2005-2018) pubblicato da GSE, nel 2019 sono stati consumati in Italia circa 1,5 milioni di tonnellate di biocarburanti. Oltre il 95% di tali volumi è costituito da biodiesel. L'incidenza di bio-ETBE (etil-t-butil-etere) è nettamente più contenuta (2,4%) mentre quella di bioetanolo è prossima allo zero. In termini di consumi fisici, nel 2019 si registra una crescita del 4,5% rispetto all'anno precedente.

Nel caso specifico del settore trasporti, nel 2018 i consumi di energia (che ammontano a circa 39,4 Mtep) rappresentano il 33,8% dei consumi energetici totali del Paese. In riferimento al periodo 2005-2018, si osserva una progressiva contrazione dei consumi di prodotti petroliferi (-7,3 Mtep, per una variazione pari a -17%). Le altre fonti e gli altri prodotti energetici destinati ai trasporti, invece, nel periodo considerato mostrano dinamiche di crescita piuttosto rilevanti, come mostrato in **Figura 10**.



**Figura 10** - Andamento dei consumi finali di alcuni prodotti energetici nel settore Trasporti in Italia, indice 2005 = 100 (Fonte: GSE, report sull'energia nel settore trasporti).

Ancora più marcata risulta la crescita dei biocarburanti, favorita dalle normative che si sono susseguite negli anni che hanno imposto ai principali *stakeholder* della filiera petrolifera a rispettare una percentuale minima di miscelazione con i biocarburanti. La variazione rispetto

al 2005 è del +607%. Nel 2018, il volume dei biocarburanti immessi in consumo in Italia (bio-diesel e benzine, per un totale di 1.250 ktep) ammonta al 4,3% dei consumi complessivi di benzine e gasolio fossili (29.247 ktep).

## 3. Pirolisi

---

La pirolisi è un processo di decomposizione termochimica di materiali organici che si realizza mediante l'applicazione di calore in completa assenza di un agente ossidante e in un range di temperature compreso tra 400 °C e 800 °C. In condizioni anossiche, infatti, si prevengono processi di combustione all'interno del sistema che produrrebbero composti ossidati. Il calore fornito durante il processo di pirolisi viene utilizzato per scindere i legami chimici, attuando quella che viene definita omolisi termicamente indotta (*cracking*) con formazione di molecole più semplici.

Dal processo di pirolisi si ottengono tre differenti fasi: una fase solida (*char* o *bio-char*), una fase liquida (*bio-oil* o *tar*) e una fase gassosa.

In generale, il processo di pirolisi è caratterizzato da un meccanismo di reazione molto complesso che può essere schematizzato, per semplicità, in tre fasi principali:

- Essiccamento della materia prima ( $T=25\div 150^{\circ}\text{C}$ ).
- Rottura dei legami chimici più deboli ( $T=150\div 250^{\circ}\text{C}$ ).
- Decomposizione termica per disidratazione, depolimerizzazione, deidrogenazione e cracking termico ( $T>250^{\circ}\text{C}$ ).

### 3.1 Regimi di pirolisi

È possibile distinguere diversi regimi di pirolisi:

- La *slow pyrolysis*, avviene a temperature moderate (circa 500 °C), con lunghi tempi di permanenza (da minuti a ore) nel reattore, da cui si ottengono approssimativamente le tre frazioni in uguale proporzione; le velocità di riscaldamento variano circa tra 1 e 30 °C/min;
- la carbonizzazione, il più antico e conosciuto processo di pirolisi, che avviene a temperature comprese tra i 300 e 500 °C. Da tale processo si recupera solo la frazione solida;
- la torrefazione, a differenza della carbonizzazione, avviene anch'essa a temperature relativamente basse (circa 300 °C) ma con tempi di permanenza inferiori (compresi tra 10 e 60 minuti) e velocità di riscaldamento paragonabili a quelle del regime di *slow pyrolysis*. Anche in questo caso, come visto per il regime precedente, viene

massimizzata la frazione solida prodotta, nell'ottica di una valorizzazione di quest'ultima [16][17][18].

- la *fast pyrolysis*, a temperature medio alte (da 500 a 650 °C), con tempi di permanenza del composto da pirolizzare molto più brevi (1 secondo o poco più), in modo da ridurre il riformarsi di composti intermedi e favorire la produzione della frazione liquida; in questo caso le velocità di riscaldamento sono nettamente superiori (>100 °C/s).
- la *flash pyrolysis*, molto simile alla *fast pyrolysis* (stessi tempi di permanenza) ma caratterizzata da temperature superiori ai 650 °C in modo da favorire la produzione della frazione gassosa.

È importante sottolineare come non è possibile individuare una separazione netta tra i precedenti regimi di pirolisi analizzati [19]. Ognuno di questi processi è influenzato dalle condizioni operative e dai parametri del reattore; la scelta ultima sarà strettamente legata alle caratteristiche desiderate dal prodotto finale. Per esempio, si è visto come la resa e le caratteristiche del solido residuo di pirolisi siano maggiormente influenzate dalla temperatura massima raggiunta durante il processo [20]. In generale, la *fast pyrolysis* massimizza la resa del taglio liquido, mentre la *slow pyrolysis* massimizza quella del taglio solido [21]. Il meccanismo di reazione dipende fortemente dalla materia prima utilizzata. Studi recenti si sono concentrati sulla determinazione di meccanismi sempre più complessi riguardanti soprattutto le biomasse, per cui la cui conversione tramite *fast-pyrolysis* si è dimostrata offrire vantaggi promettenti [22].

Più in generale, nel caso del regime di *fast pyrolysis*, dai dati raccolti in letteratura [23] è emerso che:

- temperature di processo inferiori e tempi di permanenza più lunghi favoriscono la produzione di carbone;
- temperature elevate e tempi di permanenza più lunghi aumentano la conversione della biomassa in gas;
- temperature moderate e brevi tempi di permanenza del gas sono ottimali per la produzione di liquidi.

Nella tabella di seguito vengono riassunte le principali caratteristiche dei diversi regimi di pirolisi a differenti condizioni operative.

**Tabella 1** - Regimi di pirolisi: caratteristiche e condizioni operative [23].

Mode	Conditions	Liquid	Solid	Gas
Fast	~500 °C, short hot vapour residence time ~ 1 s	75%	12% char	13%
Intermediate	~500 °C, hot vapour residence time ~ 10–30 s	50% in 2 phases	25% char	25%
Carbonisation (slow)	~400 °C, long vapour residence hours → days	30%	35% char	35%
Gasification	~750–900 °C	5%	10% char	85%
Torrefaction (slow)	~290 °C, solids residence time ~ 10–60 min	0% unless condensed, then up to 5%	80% solid	20%

La maggior parte della ricerca sulla pirolisi si è concentrata sull'ottimizzazione delle condizioni di processo per massimizzare la resa della frazione oleosa (che ben si presta all'utilizzo come vettore termico o ad essere opportunamente additivato ad altri biocombustibili); al contrario, la frazione solida ottenuta è spesso considerata un prodotto di scarto e di conseguenza bruciata per fornire il calore necessario per il processo in esame. Tuttavia, recenti ricerche suggeriscono che tale frazione può essere utilizzata, se opportunamente additivata, per migliorare la fertilità del terreno in ambito agricolo [24][25]. Inoltre, negli ultimi anni, diversi studi hanno valutato la possibilità di utilizzare il *char* come riempitivo per la produzione di materiali biocompositi grazie alla sua capacità di migliorare la stabilità meccanica e termica, nonché le proprietà barriera del sistema polimerico [26][27][28]. In quest'ottica, quindi, anche il regime di *slow pyrolysis* risulta particolarmente interessante, ed è proprio in queste condizioni operative che sono state condotte le prove sperimentali di cui si discute in questo elaborato di tesi.

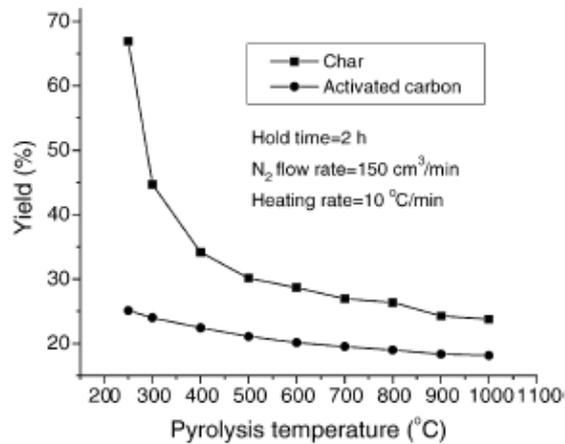
### 3.2 Effetto dei parametri operativi sulla *slow-pyrolysis*

I principali parametri operativi, attenzionati in tale lavoro, che influenzano tale processo e, quindi, le caratteristiche e la ripartizione delle tre fasi prodotte sono [29]:

- materia prima;
- temperatura di pirolisi;
- velocità con cui il sistema viene riscaldato alla suddetta temperatura;
- tempo di permanenza della frazione gassosa.

Per quanto riguarda le materie prime, esse influenzano principalmente le proprietà dei prodotti di pirolisi. Ad esempio, i valori del potere calorifico della fase oleosa prodotta dalla pirolisi di bitumi o plastiche superano i 40 MJ/kg; al contrario, da lavori reperiti in letteratura sulla pirolisi di biomasse, sono emersi valori nettamente inferiori e generalmente compresi nell'intervallo 10-20 MJ/kg [30][31].

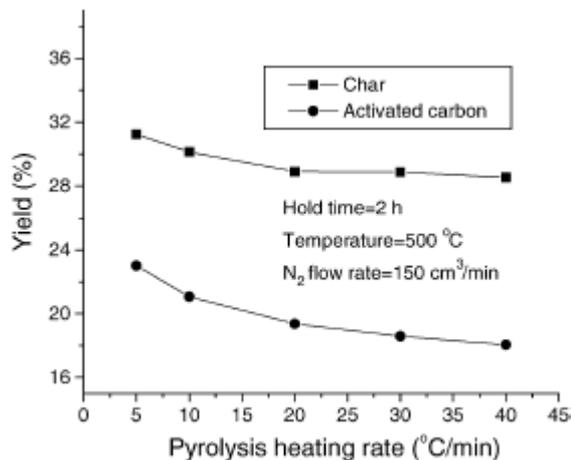
L'effetto della temperatura è ben visibile dal grafico in **Figura 11**.



**Figura 11** - Effetto della temperatura di pirolisi sulla resa del solido residuo e dei carboni attivi [29].

Con particolare attenzione alla curva riguardante il solido residuo (*char*), complessivamente si può notare una diminuzione della resa di solido con l'aumento della temperatura, al contrario di quella della fase gas che presenta un comportamento opposto. Inoltre, temperature più basse favoriscono la produzione di metano, mentre temperature più alte favoriscono quella di idrogeno [32].

In **Figura 12** è invece riportato l'andamento della resa del solido pirolitico in funzione della velocità di riscaldamento.



**Figura 12** - Effetto della velocità di riscaldamento sulla resa del solido residuo e dei carboni attivi [29].

Si può notare come la resa di solido diminuisca, anche se in maniera poco significativa, con l'aumento della velocità di riscaldamento, attestandosi intorno al 30 %wt alla temperatura di 500 °C. Tuttavia, andamenti simili sono riscontrabili in letteratura per materie prime di diversa origine [29][30]. Ciò sottolinea come, nonostante le influenze di diversi fattori finora analizzati, è possibile identificare un comune denominatore al processo in analisi che, in

questo caso, consiste nel particolare regime di pirolisi instaurato. Tali conclusioni, infatti, mostrano in linee generali i risultati attesi dall'instaurazione di un regime di *slow pyrolysis*.

Relativamente al tempo di permanenza della frazione gassosa, questo viene calcolato come rapporto tra il volume del reattore e la portata volumetrica media del gas di pirolisi prodotto. In generale, è possibile affermare che tempi di permanenza più bassi implicano una più veloce rimozione dei prodotti gassosi dal reattore e, quindi, uno spostamento dell'equilibrio di reazione verso questi ultimi. Al contrario, tempi di permanenza più alti favoriscono il contatto tra le fasi solida e gassosa e, quindi, il raggiungimento dell'equilibrio con una conseguente riduzione della resa in gas.

### 3.3 Vantaggi e svantaggi della pirolisi

Tra i principali vantaggi emersi dai casi studio reperiti in letteratura sulle tecnologie di pirolisi rispetto agli altri metodi di trattamento termico di rifiuti e biomasse vi sono:

- La **riduzione dell'impatto ambientale**. Questa caratteristica riguarda soprattutto i processi di pirolisi e di gasificazione accoppiate a una turbina. Tali benefici derivano da una migliore efficienza energetica che porta a un minor consumo di energia di origine fossile e alla riduzione delle emissioni dovute alla combustione del syngas. Inoltre, la pirolisi e la gasificazione hanno il potenziale di ridurre il contenuto di diossine e furani dalla fase gas, diminuendo così la generazione totale di inquinanti (tra cui NO<sub>x</sub>) [35].
- La **riduzione dei fenomeni corrosivi**. Questo vantaggio riguarda sia la pirolisi ma in particolare la gasificazione. Infatti, durante il processo vengono trattiene alcali e metalli pesanti (eccetto mercurio e cadmio), zolfo e cloro all'interno del prodotto solido residuo [2].
- Vantaggi **economici**. Rispetto ai processi di incenerimento, vengono trattati minori volumi di gas combustibile che, quindi, richiedono apparecchiature di dimensioni inferiori. Questo consente di risparmiare in termini di costi di investimento [2].
- **Condizioni operative più agevoli**. La pirolisi può essere condotta a temperature più basse (generalmente nell'intervallo 400-600 °C) rispetto a quelle richieste nei processi di gasificazione (>700 °C) e combustione (>900 °C). Analogamente, il range di operabilità della pressione è anch'esso molto più basso nel processo di

pirolisi (0,1-0,2 MPa) rispetto alla liquefazione idrotermica (10–25 MPa) della biomassa per generare bio-olio [21].

Per quanto riguarda gli svantaggi, invece:

- **Minore purezza dei prodotti gassosi.** Le tecnologie di purificazione del syngas all'avanguardia, infatti, non raggiungono gli standard di qualità richiesti e anche le turbine a gas funzionanti richiedono una manutenzione complessa [35]. Ad esempio, le specie Cl e S in forma di HCl e H<sub>2</sub>S possono ancora trovarsi nel gas combustibile prodotto [2].
- **Idoneità della materia prima.** Rispetto ai processi di incenerimento, infatti, processare una materia prima eterogenea (in termini di dimensioni e/o composizione) nei processi di pirolisi comporta una maggiore instabilità del sistema [35]. Per tale motivo, spesso è necessario prevedere degli step di pre-trattamento al fine di rendere il composto da pirolizzare idoneo al processo.

### 3.4 Tipologie di reattori

Il processo di pirolisi, come discusso, è influenzato da diversi parametri di processo tra cui la temperatura, la velocità di riscaldamento, il tempo di permanenza medio della frazione gassosa prodotta e l'utilizzo di un catalizzatore. Di conseguenza, la scelta del tipo di reattore costituisce un aspetto fondamentale, in quanto da esso dipendono parametri quali velocità di riscaldamento, tempo di permanenza e costi di processo. Di seguito vengono messi a confronto il processo di pirolisi catalitico e non e presentata una rassegna delle principali tecnologie e tipologie di reattori reperiti in letteratura.

#### 3.4.1 Pirolisi termica e catalitica

La pirolisi può essere effettuata attraverso processi termici o catalitici. L'uso di catalizzatori è correlato alla qualità della frazione oleosa che si vuole ottenere ed ha delle ripercussioni più o meno significative sulle rese delle frazioni prodotte. L'olio prodotto tramite pirolisi termica contiene composti costituiti da lunghe catene carboniose ed è, quindi, caratterizzato da un basso numero di ottano, elevati residui solidi e impurezze come zolfo, azoto, cloro e fosforo. Mediante l'utilizzo di un catalizzatore, invece, si riesce ad ottenere un olio di miglior qualità, a temperature e tempi di reazione più bassi. Ad esempio, in **Tabella 2** vengono presentati alcuni tipi di catalizzatori utilizzati per diversi *feedstock* polimerici, con particolare riferimento alle differenze tra la pirolisi termica e catalitica in termini di rese nei

tre prodotti di pirolisi. Come si può vedere, nella pirolisi catalitica aumenta la frazione gassosa e si riduce la resa in olio rispetto alla pirolisi termica [36].

**Tabella 2** - Pirolisi termica vs. pirolisi catalitica: confronto tra le rese dei prodotti e condizioni operative [36].

Catalyst used	Amount of catalyst	Feedstock used	Temp (°C)	Thermal pyrolysis			Catalytic pyrolysis		
				Liquid	Gases	Char	Liquid	Gases	Char
ZSM-5	10%	PE, PP, PS, PET, PVC	450	79.3	17.7	3.0	56.9	40.4	3.2
ZSM-5	10%	PE, PP, PS, PET, PVC	440	79.3	17.7	3.0	56.9	40.4	3.2
Red Mud	10%	PE, PP, PS, PET, PVC	440	79.3	17.7	3.0	76.2	21.6	2.2
ZSM-5	10%	PE, PP, PS, PET, PVC	500	65.2	34.0	0.8	39.8	58.4	1.8
Red Mud	10%	PE, PP, PS, PET, PVC	500	65.2	34.0	0.8	57.0	41.3	1.7
Y-zeolite	50%	Municipal plastic waste	450	58	28	14	52	36	12
Natural Zeolite	50%	Municipal plastic waste	450	58	28	14	50	34	16

### 3.4.2 Reattori batch e semi-batch

In un reattore batch i reagenti sono inizialmente caricati all'interno dell'apparecchiatura, dove vengono lasciati reagire per il tempo necessario, per poi prelevarne i prodotti ed eventualmente trattarli. Uno dei vantaggi del reattore batch è l'elevata conversione che può essere ottenuta lasciando il reagente nel reattore per un tempo prolungato. Tra gli svantaggi, invece, possono esservi un allontanamento dalle specifiche del prodotto a causa della parziale riproducibilità delle condizioni operative, dei costi di esercizio relativamente alti, una richiesta di interventi manuali con conseguenti effetti sulla sostenibilità economica ed una difficoltà di produzione su larga scala. Al contrario, un reattore semi-batch è caratterizzato dal caricamento in continuo di un solo reagente o dalla rimozione in continuo dei prodotti. Questo è un importante vantaggio del reattore semi-batch in termini di selettività di reazione. Lo svantaggio di quest'ultima tipologia di reattore analizzato, come per il reattore batch, riguarda gli elevati costi di esercizio.

Nella pirolisi catalitica, il catalizzatore viene miscelato insieme ai reagenti all'interno del reattore batch o semi-batch. In questo processo vi è una elevata tendenza alla formazione di *coke* sulla superficie del catalizzatore, riducendone l'efficienza nel tempo. Inoltre, alla fine della reazione può risultare difficile separare il residuo solido dal catalizzatore.

Pertanto, i reattori batch o semi-batch risultano i migliori reattori da utilizzare in scala di laboratorio e nella pirolisi termica grazie al design più semplice e alla capacità di controllare facilmente i parametri di processo [37].

### 3.4.3 Reattori a letto fisso e fluidizzato

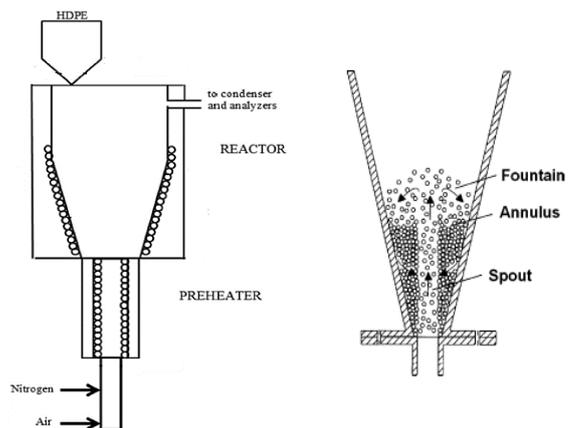
I reattori a letto fisso, nonostante siano facili da progettare, non sono utilizzati su scala industriale in quanto non si ha un efficiente trasferimento di calore. Ciò renderebbe difficile, oltre che energivoro, riscaldare in maniera uniforme una elevata quantità di materiale da processare [38]. Inoltre, nel caso di pirolisi catalitica, la superficie del catalizzatore a cui i reagenti hanno accesso sarebbe limitata. Tale tipologia di reattori sono principalmente utilizzati nei processi di *slow pyrolysis* e come reattori di pirolisi secondari.

I reattori a letto fluidizzato, invece, sono prevalentemente utilizzati nei processi di *fast pyrolysis*. Questo tipo di reattore è una buona soluzione per la pirolisi dei polimeri di scarto. Il calore, infatti, viene trasferito in modo efficiente per il *cracking* dei polimeri che hanno una conducibilità termica molto bassa ed un'elevata viscosità [38].

Il reattore a letto fluidizzato risulta la scelta migliore nel caso di pirolisi catalitica poiché viene massimizzata la superficie catalitica disponibile ai reagenti. Inoltre, è più flessibile del reattore discontinuo ed ha minori costi operativi; ciò lo rende adatto per impianti pilota o su scala industriale. Tuttavia, occorre prestare attenzione per evitare la defluidizzazione del letto che può facilmente verificarsi quando, nel caso per esempio della pirolisi di *feedstock* polimerici, questi ultimi aderiscono al letto fluidizzato [37].

### 3.4.4 Conical Spouted Bed Reactor (CSBR)

Al fine di evitare la defluidizzazione del letto è possibile utilizzare il Conical Spouted Bed Reactor (CSBR), rappresentato schematicamente in **Figura 13**. Il *feed* viene alimentato all'interno del reattore in continuo. In questo caso, il movimento vorticoso delle particelle solide e le alte velocità del gas consentono di rompere gli eventuali aggregati che possono formarsi durante il processo pirolitico, evitando così il problema della defluidizzazione.

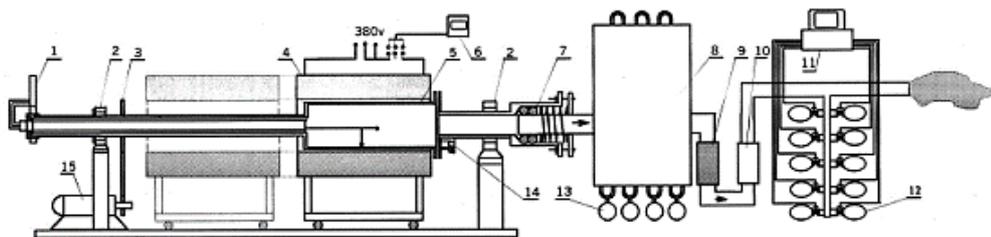


**Figura 13** - Schema reattore CSBR [38].

La movimentazione del solido in questo reattore, che consente un efficiente trasferimento di calore tra le fasi, lo rende idoneo alla *fast pyrolysis*. Inoltre, in quanto reattore continuo, si presta particolarmente a processi su scala industriale [38].

### 3.4.5 Reattore a forno rotante

I reattori a forno rotante sono stati utilizzati nella *slow pyrolysis* di RSU in impianti situati in Germania ed in Giappone. Prima di essere pirolizzati, i rifiuti devono essere separati da eventuali impurezze e, quindi, opportunamente macinati. Tale tipologia di reattore presenta molti vantaggi: la rotazione lenta del forno inclinato permette una buona miscelazione dei rifiuti; può operare sia in batch che in continuo; il trasporto di calore risulta più efficiente rispetto al caso dei reattori a letto fisso e, allo stesso tempo, la gestione dell'apparecchiatura risulta più agevole rispetto ai reattori a letto fluidizzato. In **Figura 14** è presente una rappresentazione schematica di tale tipologia di reattore [38].



**Figura 14** - Sistema di pirolisi basato su un reattore a forno rotante. (1) termometro; (2) cuscinetto; (3) trasmissione ad ingranaggi; (4) forno elettrico; (5) forno rotativo; (6) regolatore di temperatura; (7) sigillo; (8) condensatore; (9) filtro; (10) flussimetro; (11) computer; (12) dispositivo di campionamento del gas; (13) serbatoio di catrame; (14) apertura di alimentazione e scarico; (15) regolatore di velocità [38].

### 3.4.6 Reattore al plasma

Il plasma è un gas ionizzato, costituito da un insieme di elettroni e ioni globalmente neutro, che è possibile ottenere riscaldando ad elevate temperature un gas o sottoponendolo ad un intenso campo elettromagnetico. La pirolisi al plasma sta attraendo un interesse sempre maggiore poiché permette un riscaldamento del composto da pirolizzare veloce e può funzionare efficacemente con un consumo energetico relativamente basso, se confrontato alle tecnologie attualmente diffuse su scala industriale. Il composto introdotto nel reattore di pirolisi al plasma subisce un'efficiente decomposizione termica grazie alle elevate temperature che localmente possono raggiungere 4000-5000 °C. Durante tale processo si ha la gasificazione di tutto il materiale organico con formazione di gas combustibile (costituito prevalentemente da idrogeno ed idrocarburi leggeri come metano ed acetilene), la fusione

delle componenti inorganiche eventualmente presenti nel composto considerato e la formazione di un sottoprodotto vetrificato inerte [38].

### 3.4.7 Screw kiln reactor

Il suo design ricorda quello degli estrusori utilizzati nella lavorazione dei polimeri. Tale reattore è costituito da una tramoggia, tramite cui viene alimentato il *feed*, e da due forni esterni che riscaldano la zona di reazione costituita da un tubo di acciaio inossidabile contenente una vite.

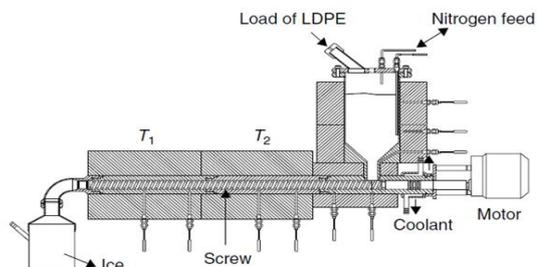


Figura 15 – Screw Kiln Reactor [39].

La temperatura dei due forni può essere regolata indipendentemente l'uno dall'altro. Tale caratteristica permette di realizzare anche uno step di pirolisi secondaria a seconda del composto da pirolizzare e dal target desiderato per i prodotti finali. Inoltre, variando la velocità della vite è possibile variare il tempo di permanenza del composto da pirolizzare all'interno del sistema. Tali caratteristiche rendono questa tipologia di reattore particolarmente versatile, oltre che adatto alla variazione dei parametri che maggiormente influenzano il processo di pirolisi (vedi paragrafo 3.2). Il catalizzatore può essere miscelato all'alimentazione nella tramoggia e viene recuperato all'uscita del reattore per filtrazione o setacciatura. Rispetto ad un convenzionale reattore discontinuo, esso porta ad una minore formazione di prodotti gassosi e riduce l'*overcracking* delle frazioni più pesanti; ciò a causa delle reazioni secondarie che si verificano nel reattore, in cui vi è un contatto intimo tra i prodotti di *cracking* primari (principalmente gas leggeri che non vengono rimossi dal reattore) e il composto parzialmente pirolizzato. Inoltre, tutte le frazioni di idrocarburi presentano tempi di permanenza simili, garantendo una più ristretta distribuzione dei prodotti in termini di lunghezza della catena carboniosa [39].

### 3.4.8 Fluid Catalytic Cracking

Una particolare tecnologia che riguarda la pirolisi di materiali plastici consiste nella possibilità di dissolvere la carica da pirolizzare in un solvente adatto e processare la soluzione risultante. Ciò permetterebbe di includere il riciclo terziario nel processo di *Fluid Catalytic Cracking* (FCC) nelle raffinerie [40]. L'alimentazione è in genere costituita da una miscela al 5-10% in peso di plastica (PE, PP, PS) disciolta in solventi come olio a ciclo leggero (LCO), gasolio sottovuoto (VGO) o benzene puro [39].

Tra i vantaggi dell'utilizzo dell'FCC nella pirolisi di polimeri vi sono [40]:

- la possibilità di rimuovere i contaminanti (etichette, coloranti) durante lo stadio di dissoluzione, riducendo l'influenza di questi nelle prestazioni del processo pirolitico;
- la separazione dei diversi materiali plastici poiché questi ultimi possono dissolversi solo in un certo solvente ed in uno specifico range di temperatura. Questo permette di migliorare le performance del processo di pirolisi rispetto all'impiego di cariche costituite da plastiche miste.

Tuttavia le limitazioni che riguardano l'applicazione di questo metodo su larga scala sono [40]:

- la pericolosità della fase di dissoluzione dei materiali polimerici poiché la maggior parte dei solventi utilizzati sono estremamente volatili e/o tossici. Ne consegue la necessità di adottare importanti misure di sicurezza;
- la mancanza di dati di reazione e modelli cinetici che può causare notevoli difficoltà nella progettazione del reattore;
- la necessità di utilizzare un solvente che garantisca un miglioramento della resa e della distribuzione dei prodotti, in quanto quest'ultimo incide sul meccanismo di pirolisi.

#### 3.4.9 Pirolisi assistita da microonde (MAP)

La pirolisi assistita da microonde presenta numerosi vantaggi rispetto alla pirolisi tradizionale, tra cui una maggiore velocità di riscaldamento e produzione e minori costi di produzione. Le microonde sono radiazioni elettromagnetiche con una lunghezza d'onda compresa tra 1 mm e 1 m e frequenza tra 1 e 170 GHz. Un impianto di pirolisi a microonde sfrutta il principio di funzionamento del forno a microonde per eccitare, riscaldandolo, un materiale assorbente. Quest'ultimo, quindi, trasferisce per conduzione il calore assorbito al materiale da pirolizzare. Un reattore di pirolisi assistita da microonde è costituito da: una camera di riscaldamento, isolata dall'esterno, in cui viene inserito il materiale da pirolizzare e dall'assorbente di microonde al di sopra di un piatto rotante in ceramica o vetro; una guida d'onda; una sorgente di radiazione detta *Magnetron*. Come materiale assorbente viene solitamente utilizzata polvere di carbone. Nonostante i vantaggi del riscaldamento a microonde, però, una grande limitazione che impedisce l'applicazione di tale tecnologia su

scala industriale è l'assenza di dati sufficienti per quantificare le proprietà dielettriche dei rifiuti trattati [37][41].

### 3.5 Impianti di pirolisi operanti in Europa

Ad oggi il processo di pirolisi è associato ad altre tecnologie per il trattamento, la valorizzazione e/o lo smaltimento dei rifiuti e della biomassa. Infatti, gli impianti esclusivamente dedicati alla pirolisi su scala industriale risultano poco diffusi. Tuttavia, sono già in attività degli impianti combinati su larga scala che coniugano il processo di pirolisi con la combustione. Tra questi è importante ricordare l'impianto di pirolisi di Burgau-Unterkno Ringen, in Germania [2].

La tecnologia di pirolisi sfruttata si basa sull'utilizzo combinato di forni e di una camera di combustione per il trattamento termico dei rifiuti solidi urbani con l'ausilio di un generatore di vapore a recupero di calore per produrre elettricità tramite una turbina. Gli RSU, opportunamente pretrattati, vengono pirolizzati a temperature comprese tra i 470 °C e i 500°C per circa un'ora in un forno rotante riscaldato con lo stesso gas di pirolisi prodotto. Viene aggiunta fino all'1,5 % wt di calce come assorbente. Prima della sua combustione in forte eccesso d'aria in una camera di combustione operante a circa  $T=1250^{\circ}\text{C}$ , il gas di pirolisi viene depolverato in un ciclone. I residui di pirolisi condensati vengono raffreddati prima dello smaltimento. L'impianto, non più operativo dal 2015, aveva una capacità di 3 t/h di RSU con un funzionamento a doppio forno. Veniva prodotto annualmente vapore a 400 °C e 25 bar per una produzione di elettricità di 452 MWh e una quantità di calore a bassa temperatura di 1,5 GWh per il riscaldamento degli ambienti. In **Tabella 3** è presente una rassegna delle principali unità e tecnologie di pirolisi utilizzate in impianti pilota e in impianti industriali operanti in Europa, riadattata da un lavoro di *Chen et al.* [42].

**Tabella 3** - Rassegna delle principali unità e tecnologie di pirolisi utilizzate in impianti pilota e in impianti industriali operanti in Europa.

Process name	Reactor & operation conditions	Materials input & products	Technologies	Application example
<b>PYROPLEQ<sup>®</sup></b> <i>process</i>	Rotary drum, pyrolysis at 450-500 °C; syngas was burnt at 1200 °C and the hot gas from the combustion chamber heats the pyrolysis drum from the outside.	<u>Input:</u> Pre-treated domestic refuse; MPW <u>Output:</u> The char with calorific value of around 10 GJ/t. Power from steam turbine.	Pyrolysis & combustion	The Ticino Canton waste treatment centre in Switzerland
<b>ConTherm<sup>®</sup></b> <i>technology</i>	Rotary kilns, pyrolysis taking place at 500–550 °C for about 1 h, gas combustion in a pulverised coal (PC)-fired boiler.	<u>Input:</u> Shredded MSW, automotive shredded residues as well as up to 50% waste plastics <u>Output:</u> Power from steam turbine.	Pyrolysis & combustion	The Hamm power-plant, Germany, with capacity of 100 kt/year.
<b>Gibros PEC</b> <i>Process or PKA</i>	Rotary kiln, pyrolysis at 500–550 °C, for approximately 45–60 min,	<u>Input:</u> MSW, industrial waste, spent tyres,	A combination of pyrolysis,	Aalen, Germany, with capacity of 25.000

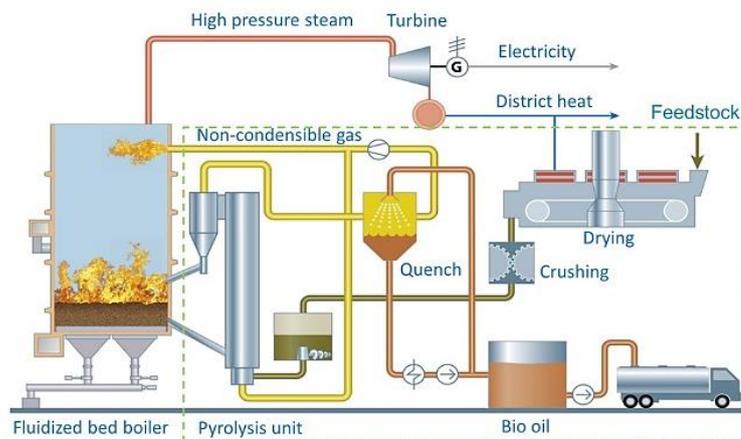
<i>technology in Germany</i>	the kiln was externally heated with part of the gas produced in the process. The pyrolysis gases containing tars are subsequently gasified in a high temperature (1200–1300 °C) gasifier; char is smelted (at 1400–1500 °C).	industrial and plastic waste as well as contaminated soil <u>Output:</u> CO/H <sub>2</sub> -rich fuel gas, metals, basalt	gasification (thermal cracking), and smelting	tons per year
<i>EDDITH process</i>	A rotary kiln running at 450–600 °C for 45 min; gas is combusted at approximately 1100 °C with air coming from the dryer while the char undergoes separation and materials filtering.	<u>Input:</u> Shredded MSW, industrial waste and sludge <u>Output:</u> Gas (12 MJ/kg), coke (16 MJ/kg, CARBOR®), metals, salts, mainly CaCl <sub>2</sub> and NaCl, APC residues. Gas is burnt for heat and power generation	Pyrolysis & combustion	Arras, France, with capacity of 50.000 t/a
<i>Noell-KRC conversion process (now Future Energy)</i>	A rotary kiln and a gasifier, pyrolysis at approximately 550 °C, gasification at 1400-2000 °C and 2–50 bars.	<u>Input:</u> MSW, other feedstocks (dried sewage sludges) may be co-gasified <u>Output:</u> Medium calorific value gas; a part of the cleaned gas is used to heat the kiln. Metals and slag can be used as construction materials.	Pyrolysis and entrained flow gasification	Freiberg, Germany, with capacity of 12.000 t/a sewage sludge + 5760 t/a MSW. Demonstration Plant.
<i>Serpac technology</i>	Two interconnected chambers of cylindrical and conical shape, inclined and rotary. Pyrolysis at 600–700 °C, char gasification with air at about approximately 800°C; gas is combusted at approximately 1100-1200 °C.	<u>Input:</u> Mixed waste, MSW, industrial and hospital waste <u>Output:</u> steam; ash and metals	Pyrolysis, gasification & combustion	Keflavic, Iceland, with capacity of 45 tons per day
<i>Siemens Schwel-Brenn technology</i>	A rotating drum and a high temperature furnace coupled with a steam boiler, pyrolysis at 450 °C for approximately 1 h; the finer carbon-enriched (30%) fraction is ground to 0.1 mm and combusted together with the gas in the slagging furnace at 1300 °C.	<u>Input:</u> Tyres, MSW, sewage sludge, industrial wastes <u>Output:</u> Energy in form of steam or power. Metals, glass and ash.	A combination of pyrolysis and high temperature combustion	Fürth, Germany, with capacity of 100.000–150.000 kt/y, Shut down August 1998 after accident with pyrolysis gas
<i>Von Roll RCP technology</i>	A forward reciprocating grate furnace as a pyrolysis (degassing) chamber; the pyrolysis temperature in the chamber is heated by partial combustion of the gas with oxygen to approximately 500–900 °C; product gas and char are sent to a smelting reactor at 1400 °C and then to a circulating fluidised-bed furnace.	<u>Input:</u> Pre-treated MSW, residual waste from recycling, industrial waste <u>Output:</u> Metal, slag; energy in form of steam or power	A combination of pyrolysis and melting & combustion	Bremerhaven, Germany, a pilot plant with capacity of 6 t/h MSW
<i>Compact Power process (now Ethos Renewables Avonmouth Limited)</i>	Pyrolysis in the two tubular reactors at 800 °C; the char is reacted with steam and air in a fixed bed gasifier, and gas combustion is in a cyclone chamber at 1200–1250 °C.	<u>Input:</u> Dewatered sewage sludges, pre-treated MSW, clinical wastes, scrap tire crumbs; <u>Output:</u> Energy in form of steam or power; Char/ash material from the gasification unit	Pyrolysis, gasification and high temperature combustion	Avonmouth, UK, with capacity of 8000 t/a (Mainly clinical waste now)
<i>CNRS thermo-chemical convertor</i>	A tubular rectilinear reactor heated by circulation of hot flue-gases (natural gas burner) within an external double envelope. The solid continuously advances by vibro-fluidised transport. Flow rate up to 50 kg/h. Running from pyrolysis to combustion with temperature changing from 400 to 1000 °C.	<u>Input:</u> Ground MSW <u>Output:</u> Syngas or flue gas depending on whether comburant or inert gas is supplied; accordingly, char or ash output	Pyrolysis alone	Pilot test facility

Inoltre, tra gli impianti di *fast pyrolysis* su scala industriale che trattano biomasse vi sono:

- il *Green Fuel Nordic*, in Finlandia, operativo dal 2019, in cui viene sfruttata la tecnologia BTG-BTL-Cono Rotante;
- il *Twence/EMPYRO* in Olanda, operativo dal 2014 e con la medesima tecnologia sopracitata;
- il *Fortum-VALMET* in Finlandia, operativo dal 2013 e con una tecnologia VTT a letto fluido.

In particolare, nella tecnologia BTG-BTL le particelle di biomassa a temperatura ambiente e le particelle di sabbia calda vengono introdotte vicino al fondo del cono, dove i solidi vengono miscelati e trasportati verso l'alto dall'azione rotante dello stesso. In questo tipo di reattore è possibile realizzare un riscaldamento rapido, garantendo un breve tempo di permanenza della fase gassosa. Poiché non è necessario alcun gas di trasporto "inerte" (diversamente dalla pirolisi a letto fluidizzato), i prodotti di pirolisi non sono diluiti.

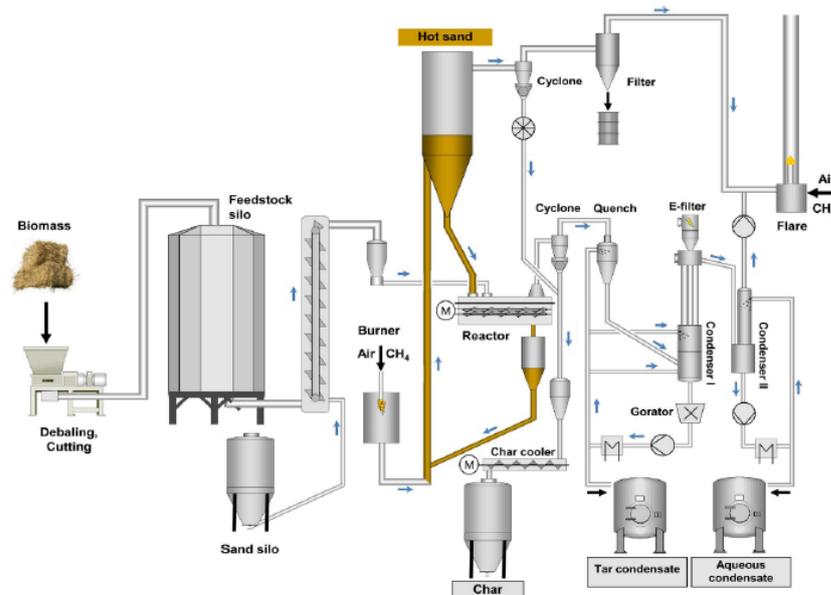
Nella tecnologia VTT a letto fluido (**Figura 16**), invece, il concetto base è l'integrazione della pirolisi negli impianti di cogenerazione industriali (CHP) o di teleriscaldamento già esistenti. Il calore necessario per il processo di pirolisi viene fornito dalla caldaia a letto fluido dell'impianto CHP alimentando sabbia calda all'unità di pirolisi (800°C). La sabbia fredda, insieme al *char* (a circa 500°C), viene poi rimandata alla caldaia a letto fluidizzato, in cui vengono bruciati anche i composti non condensabili.



**Figura 16** - Schematizzazione di un impianto che sfrutta la tecnologia VTT a letto fluido.

### 3.5.1 Processo Bioliq®

Tra gli impianti di pirolisi operanti in Europa, il processo Bioliq®, situato all'interno del campus KIT a Karlsruhe (Germania), risulta di particolare interesse. In questo impianto (con capacità massima di 500 kg/h), schematizzato in **Figura 17**, la biomassa vegetale viene opportunamente pretrattata attraverso processi di macinazione che riducono lo scarto forestale in trucioli di 5 mm e stoccata all'interno di un silo.



*Figura 17 - Schema di impianto del processo Bioliq® [43].*

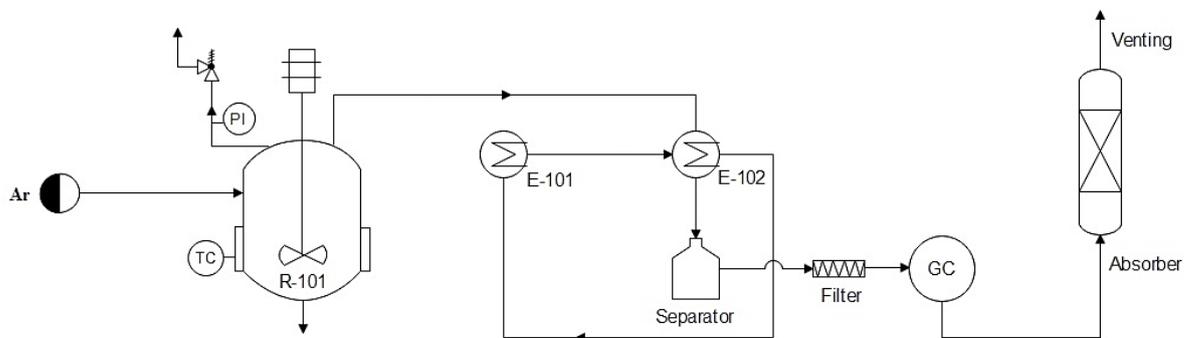
Successivamente il composto da pirolizzare viene introdotto nel reattore a doppia vite e riscaldato fino a 515 °C. La portata di biomassa viene controllata mediante una serie di coclee e sollevatori; il calore necessario al processo viene fornito attraverso l'utilizzo di sabbia calda, riscaldata mediante combustione del *char* prodotto. I fumi generati all'interno del reattore passano, poi, attraverso un ciclone con lo scopo di rimuovere le particelle di *char* trascinate. A valle di tale processo di separazione, la corrente gassosa viene sottoposta ad un ciclo di *quenching* con un composto organico condensato. Successivamente il prodotto viene inviato al *Condenser I*, dove è presente un precipitatore elettrostatico al fine di rimuovere residui solidi e liquidi trascinati. La frazione liquida così condensata viene quindi stoccata. Infine, la corrente gassosa non ancora condensata viene inviata al *Condenser II* per un secondo step di *quenching* con una miscela di glicole e acqua alla temperatura di -20°C. Il gas residuo viene rimosso dall'alto, mentre il condensato prevalentemente acquoso viene opportunamente raccolto.

## 4. Apparato sperimentale

Nei paragrafi seguenti verrà presentato l'apparato sperimentale utilizzato per condurre le prove in laboratorio e descritte le apparecchiature utilizzate nel controllo dei parametri di processo e nella caratterizzazione dei prodotti di pirolisi. Il laboratorio in cui sono state effettuate le prove sperimentali è il Laboratorio di Impianti Chimici e Biochimici del dipartimento d'Ingegneria dell'Università degli Studi di Palermo.

### 4.1 P&ID dell'impianto da laboratorio

Nella **Figura 18** è rappresentato il P&ID dell'apparato sperimentale utilizzato per condurre le prove di pirolisi in modalità *batch*.

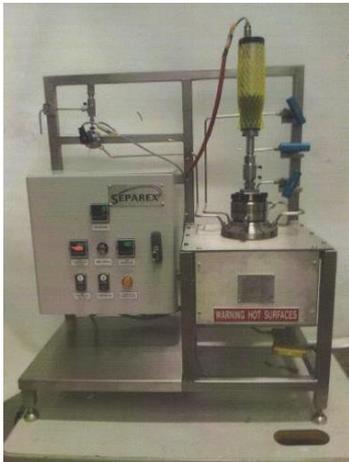


*Figura 18 - P&ID apparato sperimentale.*

Per la rimozione dell'aria nel sistema, il reattore autoclave R-101 viene flussato con una corrente di Argon introdotta a metà del corpo dello stesso. In tal modo si garantiscono condizioni anossiche e, quindi, l'assenza di fenomeni ossidativi. L'autoclave può lavorare in un ampio range di temperatura e pressione. La temperatura viene controllata mediante delle fasce riscaldanti elettriche e la pressione viene mantenuta costante e pari a quella atmosferica o di poco superiore. Al termine della prova, aprendo la testa dell'autoclave, viene prelevato il solido di pirolisi. La corrente gassosa uscente dall'alto viene inviata al condensatore E-102 a circolazione di fluido termovettore (miscela acqua/glicole, 70/30 % wt) la cui temperatura viene regolata mediante l'unità *chiller* E-101 in base alla natura del composto da pirolizzare ed alle caratteristiche della corrente gassosa in uscita dal reattore. In tal modo è possibile separare le specie condensabili, che vengono così raccolte all'interno del *separator*. A valle di quest'ultimo è presente un filtro in linea *LabClear<sup>TM</sup>* contenente Drierite e setacci molecolari 13x specifico per la rimozione di umidità e gocce di olio eventualmente trascinate dalla corrente gassosa che possono risultare dannosi per il corretto

funzionamento del gas cromatografo. Infine, il gas in uscita dal GC, prima di essere liberato in atmosfera controllata sotto cappa chimica, viene inviato ad una colonna di assorbimento in acqua per abbattere l'eventuale contenuto di composti nocivi e/o pericolosi.

## 4.2 Autoclave

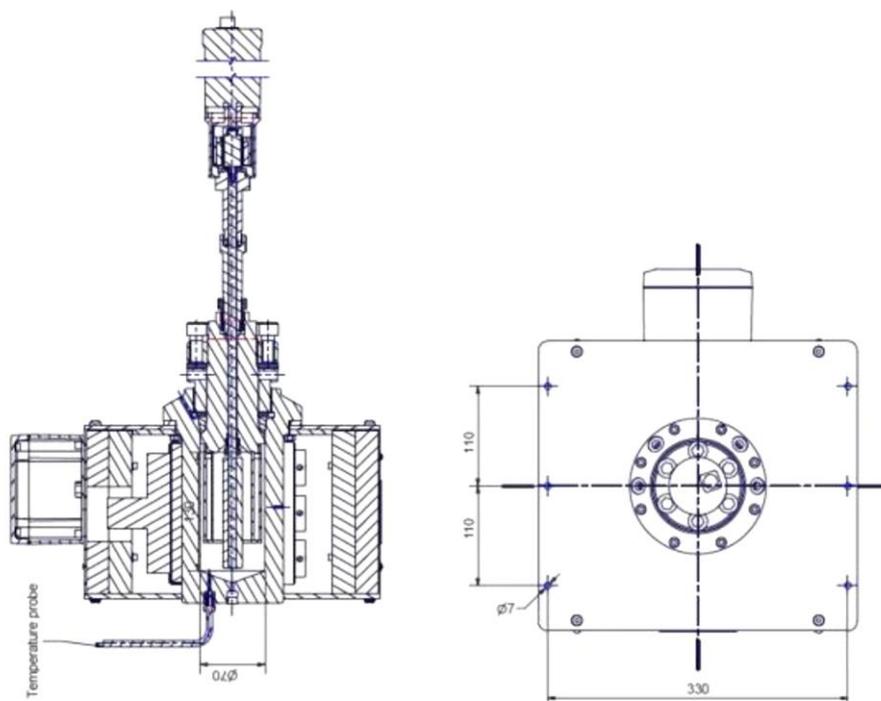


**Figura 19** - Struttura esterna del reattore con annesso pannello di controllo.

L'apparecchiatura principale dell'impianto sperimentale è l'autoclave R-101 realizzato dall'azienda francese SEPAREX S.A.S. In **Figura 19** è possibile osservare la struttura esterna del reattore con il suo pannello di controllo.

L'autoclave è posta all'interno di una struttura provvista di pareti coibentate. Nella parte superiore si può osservare il motore magnetico della girante e le valvole delle linee di immissione e prelievo dei gas.

Come si può vedere dalla **Figura 20**, l'autoclave è costituita da un cilindro ad asse longitudinale di  $500 \text{ cm}^3$ , di diametro interno di 70 mm e una lunghezza di 130 mm ( $L/D=1.85$ ).



**Figura 20** – Sezione e vista dall'alto del reattore autoclave R-101.

In **Tabella 4** sono riportate le caratteristiche principali dell'autoclave.

*Tabella 4 - Principali caratteristiche dell'autoclave.*

<b>Volume Interno</b>	0.5 l
<b>Peso</b>	30 kg
<b>Temperatura Operativa</b>	+20/+600°C
<b>Pressione Operativa</b>	0/350 bar
<b>Test di Pressione</b>	531 bar

Il reattore è realizzato in Inconel 625 - lega a struttura austenitica a base di nichel-cromo - che gli conferisce un'elevata resistenza alla corrosione. Inoltre, tale materiale permette di raggiungere elevate pressioni (fino a 350 bar) e allo stesso tempo garantisce un buon coefficiente di scambio termico e un peso contenuto.

L'agitatore è costituito da magneti NdFeB (Neodimio-Ferro-Boro) con una girante assiale con quattro palette piatte ad angolo retto. Il range di frequenza di rotazione va da 0 a 2000 rpm con un momento torcente massimo pari a 90 N·cm. La temperatura del reattore viene misurata in due punti con termocoppie di tipo K (Nichel-Cromo/Nichel-Alluminio) che risultano particolarmente adatte ad atmosfere ossidanti e presentano un sensore di 1 mm di diametro ed un intervallo di misura che si estende da -200 fino a 1260 °C. Il primo punto di misura è posto a metà del cilindro e controlla la temperatura della parete. Questa è mantenuta costante grazie ad un controllore PID connesso al sistema di riscaldamento. La seconda misura di temperatura è posta al fondo del reattore, così da monitorare lo stato termico della corrente in uscita.



*Figura 21 - Vista laterale del trasduttore di pressione e della valvola di rilascio.*

In **Figura 21** sono mostrati il trasduttore di pressione e la valvola di rilascio. La pressione è misurata tramite un trasduttore posto sulla testa. Il trasduttore di pressione, fornito dalla *Wika*, è in grado di misurare valori di pressione fino a 400 bar ed è realizzato in acciaio inossidabile. Si tratta di un dispositivo che traduce il segnale di pressione in corrente tra 4 e 20 mA oppure in tensione con valori compresi tra 8 e 30 V. Riesce a lavorare in un range di temperatura compreso tra -10 e 100°C. La valvola di sicurezza SV400 posta sulla testa dell'autoclave entra in azione non appena

la pressione interna del reattore supera 310 bar.

### 4.3 Sistema di raffreddamento

Il sistema di raffreddamento dell'apparato sperimentale è costituito da un condensatore, indicato nel P&ID di **Figura 18** come E-102, e dall'unità *chiller* E-101, ossia una cella frigorifera dotata di pompa di ricircolazione del fluido termovettore.



*Figura 22 - Dettaglio del sistema di raffreddamento.*

Lo scopo del sistema di raffreddamento è quello di permettere la condensazione dei composti gassosi più pesanti in uscita dal reattore, così da garantire la separazione dal gas di interesse. Il condensatore E-102 è costituito da due tubi concentrici in vetro; in particolare, la miscela gassosa in uscita dalla testa del reattore viene convogliata nel tubo interno, mentre il fluido termovettore (miscela di acqua e glicole) viene fatto ricircolare nel tubo esterno. Il *chiller Lauda* costituisce la *cold utility* dell'apparato sperimentale e consente di mantenere la temperatura del fluido refrigerante costante. Il dispositivo, inoltre, presenta una pompa ad immersione che permette la ricircolazione del fluido mediante l'utilizzo di due tubi in PVC. A valle del sistema di raffreddamento è presente, poi, una beuta in vetro (indicata nel P&ID come *separator*) che consente di raccogliere la frazione liquida. L'accoppiamento di quest'ultima con il condensatore mediante tappo a vite in plastica, viene opportunamente sigillato attraverso l'utilizzo di teflon in modo da ridurre il rischio di perdite di gas di pirolisi.

### 4.4 Strumenti di misura

Nei paragrafi seguenti vengono analizzati i principali strumenti di misura presenti nell'apparato sperimentale che hanno permesso il corretto svolgimento delle prove, oltre che accuratezza nella raccolta ed analisi dei dati.

#### 4.4.1 Analizzatore di composizione della miscela gassosa



**Figura 23** - Gas cromatografo Agilent 7890B.

L'analisi della composizione della miscela gassosa è realizzata tramite un gascromatografo modello 7890B della *Agilent Technologies*, dotato di rilevatori FID (*Flame Ionization Detector*) e TCD (*Thermal Conductivity Detector*). Il gas cromatografo è dotato di una colonna cromatografica *Carboxen 1010 GC PLOT capillary columns*, mostrata in **Figura 24**. Essa consiste in un capillare di 30 m di lunghezza e con un diametro di 0.53 mm in silice fusa. È adatta a rilevare gas di struttura da C1 a C3 oltre a gas quali N<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>.

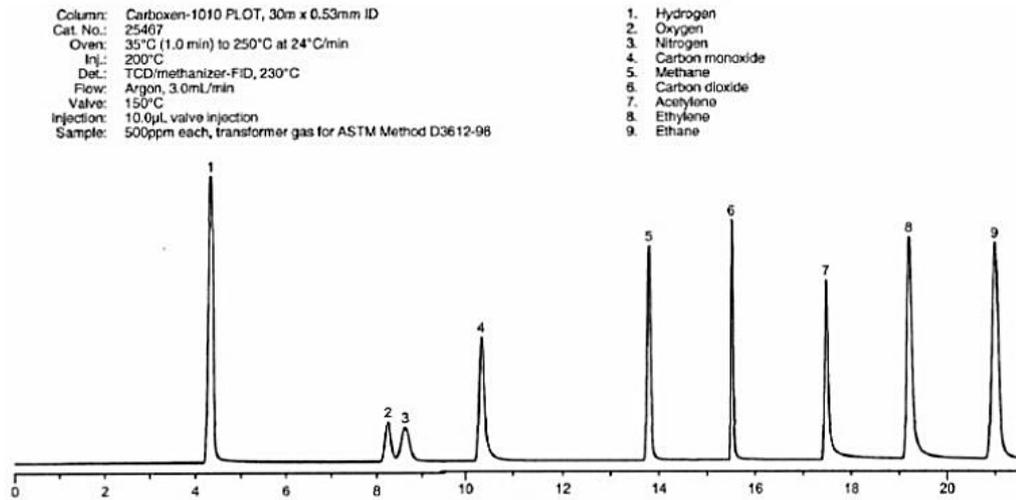
Dal punto di vista chimico, è costituita da setacci molecolari sintetici, prodotti in condizioni



**Figura 24** - Colonna cromatografica Supelco Carboxen 1010.

controllate. I pori sono a struttura larga (7 Å). Il campionamento del gas avviene tramite una valvola campionatrice rotativa automatica a sei vie con volume di campionamento di 10 µL. Dopo aver caricato il metodo di analisi e aperte le bombole di argon e aria, il forno viene riscaldato ad una temperatura iniziale di 100°C per almeno mezz'ora. L'argon ha la funzione di *carrier* del gas in colonna ed è il gas di riferimento rispetto al quale viene misurata la conducibilità termica del campione che passa nel rilevatore TCD. Una volta effettuata l'iniezione, la

valvola a sei vie commuta e nella colonna cromatografica inizia a passare il *gas carrier*. Quest'ultimo trasporta il campione al detector TCD che misura le variazioni di conducibilità del gas che lo attraversa. L'intera analisi dura circa quattordici minuti. In **Figura 25** è riportato un esempio di gas rilevabili tramite questa colonna.



**Figura 25** - Picchi e tempi di ritenzione di tutti i composti rilevabili con la Colonna cromatografica Carboxen 1010.

#### 4.4.2 Calorimetro



**Figura 26** - Calorimetro Parr 6200.

Per la misurazione del potere calorifico dell'olio combustibile e del residuo solido prodotti è stato utilizzato il calorimetro *Parr 6200*. Esso è costituito dalla bomba *Parr 1108*, che viene riempita di ossigeno, e da un secchio ovale (*Bucket*) che devono essere rimossi dal calorimetro e riempiti manualmente per ciascun test. Questo strumento garantisce risultati affidabili e con una buona riproducibilità. Tutti i sensori, i controllori e il rivestimento del calorimetro sono integrati in un'unica apparecchiatura, così da fornire un'unità operativa isolata ed autosufficiente. Le temperature vengono rilevate mediante un termometro elettronico ad alta precisione che utilizza un sensore appositamente progettato e sigillato all'interno di una sonda in acciaio inossidabile. Le misurazioni vengono eseguite con una risoluzione di 0,0001 °C su un intervallo di lavoro da 20° a 40°C. La camicia termica è fornita di un sistema di circolazione azionato da una pompa ad alta capacità che mantiene un flusso d'acqua deionizzata forzato e continuo. Inoltre, la presenza di un riscaldatore ad immersione e uno scambiatore di calore fornisce un controllo preciso della temperatura della camicia. Per accelerare e semplificare l'operazione di riempimento della bomba con ossigeno, il calorimetro è fornito di un sistema automatico. Il riempimento, una volta aperta la bombola contenente l'ossigeno e azionato il comando, procede automaticamente ad una velocità



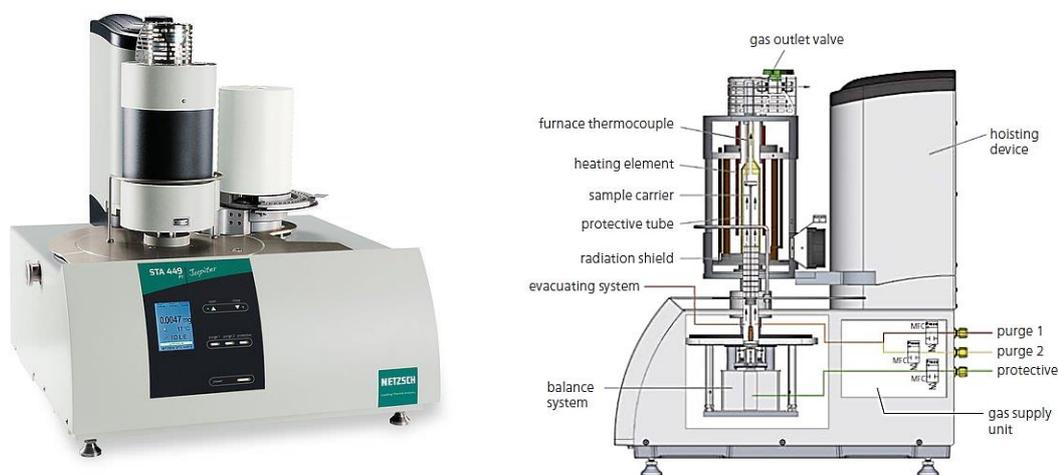
**Figura 27** - Bomba calorimetrica.

controllata e ad una pressione preimpostata. All'interno della bomba si brucia una quantità nota di sostanza. La combustione è innescata facendo passare una corrente attraverso un filamento, posto all'interno del reattore, che brucia un filo di cotone posto a contatto con la sostanza di cui si vuole valutare il potere calorifico superiore (HHV).

Non appena il calore viene prodotto dalla reazione, esso viene trasferito all'acqua e di conseguenza si verifica solo un modesto incremento di temperatura misurato tramite un termometro collocato nel bagno d'acqua. Nota la massa della sostanza in esame, la variazione di temperatura dell'acqua e la sua massa, l'apparecchiatura calcola automaticamente l'HHV ricercato.

#### 4.4.3 Analizzatore termico

L'Analisi Termogravimetrica (TGA), che permette di misurare con continuità nel tempo la variazione di massa di un campione in funzione della temperatura ed in condizioni di atmosfera inerte, è stata condotta tramite l'analizzatore termico *STA 449 F1 Jupiter* della *Netzsch*, mostrato in **Figura 28**.



**Figura 28** – Analizzatore termico *STA 449 F1 Jupiter*.

Lo strumento è costituito da una bilancia termica o termobilancia con la quale viene monitorato il peso del campione, da una fornace, due crogioli (uno di misura ed uno di riferimento), un sistema di controllo della temperatura, un sistema di ventilazione e ricircolo dei gas ed infine un sistema di registrazione in continuo del peso del campione. La bilancia di precisione ha una risoluzione interna di  $0,025 \mu\text{g}$  su un intervallo di pesata di  $5 \text{ g}$  ed è caratterizzata inoltre da una elevata stabilità a lungo termine. La fornace è realizzata in

materiale refrattario che garantisce il raggiungimento di temperature elevate, senza rischi di danneggiamento. All'interno della fornace è posizionata una termocoppia che registra l'andamento della temperatura del campione nel tempo. Il sistema di ventilazione e ricircolo dei gas è utile a mantenere controllata l'atmosfera all'interno della fornace ed eliminare eventuali gas prodotti a seguito della degradazione del materiale analizzato.

In **Tabella 5** vengono riportate le specifiche tecniche dell'analizzatore termico.

**Tabella 5** - Specifiche tecniche analizzatore termico.

<ul style="list-style-type: none"> <li>● Range temperatura: da -150°C a 2000°C</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Fornace ad alta velocità (da RT a 1250°C)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Velocità di riscaldamento e raffreddamento: da 0.001 K/min a 50 K/min (a seconda del forno)</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>● Range di pesata: 5000 mg</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Risoluzione TG: 0.025 µg</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Risoluzione DSC: &lt; 1 µW (a seconda del sensore)</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>● Atmosfera: inerte, ossidante, riducente, statica, dinamica, vuoto</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Controllore del flusso gas integrato, per 2 gas di trasporto e 1 gas protettivo</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Sistema a tenuta di vuoto, fino a 10<sup>-4</sup> mbar (10<sup>-2</sup> Pa)</li> </ul>

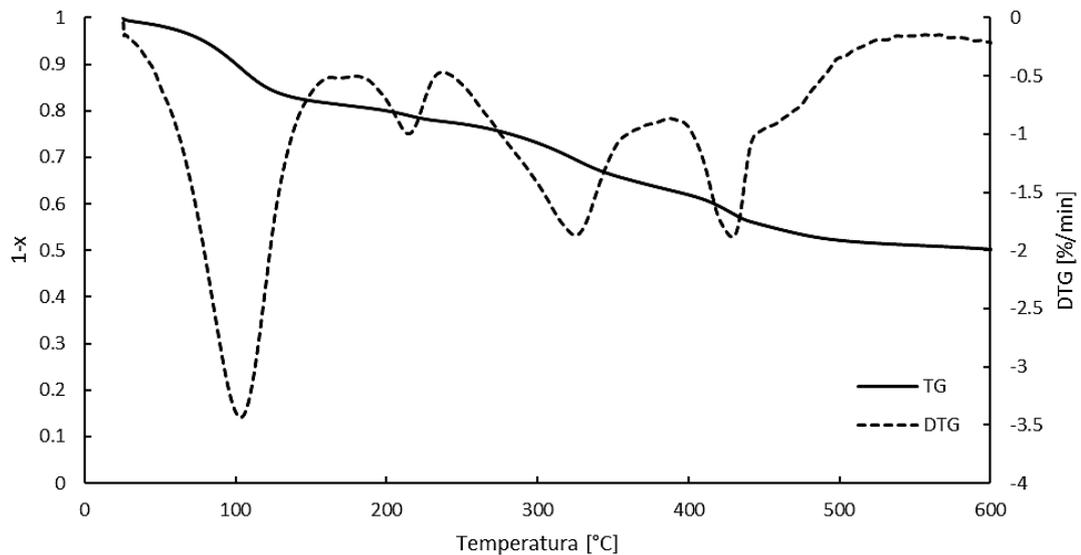


**Figura 29** - Crogioli in allumina calcinata.

La *STA 449 F1 Jupiter* opera con il Software *Proteus* che include tutto ciò che serve per eseguire una misura e valutare i dati risultanti. Il software registra nel tempo l'incremento di temperatura e la variazione della massa del campione. Il processo di misurazione deve essere definito per quanto riguarda la temperatura da raggiungere, le atmosfere e la velocità di riscaldamento. Per iniziare le analisi è sufficiente selezionare uno dei file correttivi, implementati durante la calibrazione dello strumento, e pesare il campione (la fase di pesatura è automatica). Tutti gli step seguenti vengono processati automaticamente. I crogioli utilizzati sono in allumina calcinata. Per ogni prova si inserisce il campione da analizzare all'interno del crogiolo così da passare alla successiva fase di pesatura. Le prove sono state condotte in condizioni di atmosfera inerte di azoto, con una portata di 40 ml/min. Il campione è stato riscaldato fino ad una temperatura di 600°C e sono state scelte quattro diverse velocità di riscaldamento: 5 °C/min, 10 °C/min, 20 °C/min e 40 °C/min. Il risultato di tali analisi, generalmente indicato come Termogramma (TG) o Curva di Decomposizione Termica, è un grafico nel quale viene riportata la variazione di peso lungo l'asse delle ordinate, in funzione del tempo o della temperatura. Per le prove effettuate è stata inoltre ricavata la derivata prima della curva TG (DTG) che ha

permesso di valutare le temperature operative a cui sono state condotte le successive prove sperimentali nell'apparato descritto al paragrafo 4.1.

Di seguito viene riportato un esempio delle curve TGA e DTG che si ottengono alla fine di ogni analisi.



*Figura 30 – Esempio di curve TG e DTG.*

Attraverso questa tecnica analitica è possibile studiare sia aspetti termodinamici (eso- o endotermicità globale del processo) sia aspetti cinetici di processi in cui si ha una perdita di massa come la pirolisi. In tale lavoro ci si è limitati alla sola cinetica, determinando i valori dell'energia di attivazione del processo globale di decomposizione e i rispettivi fattori pre-esponenziali.

#### 4.4.4 Viscosimetro



*Figura 31 - Sistema per la misura della viscosità Viscoclock plus.*

La viscosità dell'olio di pirolisi è stata misurata mediante il sistema per la misura della viscosità *Lauda Viscoclock Plus* (**Figura 31**). Il viscosimetro di Ubbelohde è uno strumento di misura adatto alla determinazione della viscosità di un liquido. L'analisi consiste nel misurare il tempo che il liquido di interesse impiega a transitare attraverso un capillare in vetro mediante due sensori. Il viscosimetro è immerso in una vaschetta con acqua demineralizzata così da mantenere una temperatura costante. Dal tempo in

secondi è possibile ricavare la viscosità cinematica in  $\text{mm}^2/\text{s}$  (che corrisponde ad 1 centistokes), attraverso la seguente formula.

$$\nu [\text{cSt}] = kt \quad (1)$$

Dove  $k$  è una costante moltiplicativa per il calcolo della viscosità cinematica, caratteristica del viscosimetro di Ubbelohde utilizzato, e  $t$  è la media dei tempi in secondi ricavati durante l'analisi sperimentale. È possibile, inoltre, calcolare la viscosità dinamica a partire da quella cinematica tramite la relazione tra le due grandezze di seguito riportata.

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad (2)$$

Dove  $\nu$  è la viscosità cinematica,  $\mu$  la viscosità dinamica e  $\rho$  la densità del fluido ad una data temperatura.

#### 4.4.5 Analizzatore FTIR



**Figura 32** - Spettrometro Cary 630 (Agilent Technologies).

Le frazioni liquide sono state analizzate mediante spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FTIR) attraverso lo spettrometro Cary 630 (Agilent Technologies, US), mostrato in **Figura 32**, nell'intervallo  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  con una risoluzione di  $1\text{ cm}^{-1}$ , al fine di avere un'analisi qualitativa della composizione dei campioni analizzati. Circa  $100\text{ }\mu\text{l}$  del campione

sono stati miscelati insieme a  $90\pm 5$  mg di bromuro di potassio (KBr), pestato all'interno di un mortaio, per realizzare dischi campione tramite una pressa idraulica (CrushIR, PIKE Technologies, US). Tale metodo di analisi si basa sull'assorbimento della radiazione infrarossa da parte del campione, registrandone sia la lunghezza d'onda che l'intensità dell'assorbimento stesso. In tal modo è possibile correlare uno o più picchi degli spettri così ottenuti a determinati gruppi funzionali e, mediante tabelle e banche dati, ai possibili corrispondenti componenti.

## 5. Procedura Sperimentale

---

Presentati l'impianto e le strumentazioni utilizzate per l'analisi e caratterizzazione dei prodotti di pirolisi, in questo capitolo viene descritto il metodo sperimentale adottato.

### 5.1 Scelta delle temperature operative

Al fine di condurre le analisi sperimentali è necessario individuare le adeguate temperature operative. Queste vengono scelte facendo riferimento ai risultati dell'analisi termogravimetrica. Dalla curva TG è possibile determinare il range di temperatura di degradazione dei composti modello in esame; la corrispettiva curva derivata (DTG) permette di individuare la temperatura di massima velocità di degradazione ( $T_{max}$ ) in corrispondenza del punto di minimo della curva sovraccitata e, dunque, al punto di flesso della curva TG, come mostrato nel capitolo precedente in **Figura 30**.

Lo studio termogravimetrico viene condotto riscaldando un quantitativo di campione (dell'ordine dei mg), specifico per ciascun composto modello analizzato, dalla temperatura ambiente fino a 600 °C, in atmosfera inerte e con una velocità di riscaldamento di 10 °C/min, così da riprodurre le condizioni operative caratteristiche del reattore autoclave descritto al Paragrafo 4.2.

Sulla base delle curve così ottenute, per ciascun composto da pirolizzare vengono scelte tre temperature operative nell'intorno della temperatura di massima velocità di degradazione, così da ottimizzare il processo pirolitico e valutare gli effetti della temperatura sullo stesso.

Determinate le temperature operative, si procede alla pirolisi del composto modello in esame.

### 5.2 Controlli preliminari

Per motivi di sicurezza, l'intero apparato sperimentale è posto sotto cappa chimica; dunque, il primo step della procedura di avviamento del sistema consiste nell'accensione della suddetta cappa che rimarrà accesa fino al giorno seguente, una volta terminate le operazioni di pulizia. Si procede, quindi, con l'accensione del *chiller*, la cui temperatura viene impostata e mantenuta costante durante l'intera prova sperimentale ad un valore specifico per ciascun composto analizzato. Successivamente si avvia il gascromatografo, il cui metodo di accensione prevede l'apertura delle bombole di Argon, Idrogeno ed Aria (quest'ultima necessaria per il funzionamento dell'attuatore pneumatico della valvola campionatrice) e del

software dedicato GC-Online. Mediante quest'ultimo, viene caricato il metodo di misura denominato "GASIFICAZIONE METODO 1.M" configurato, ottimizzato e calibrato opportunamente per l'analisi del gas prodotto ( $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ ). Prima che questo venga interamente inizializzato, si effettua un riscaldamento del forno ad una temperatura costante di  $100^\circ C$  per almeno mezz'ora.

Infine, una volta terminata questa fase preliminare, si può passare alla vera e propria prova sperimentale.

### 5.3 Avviamento

Non appena il *chiller* raggiunge il valore di temperatura settata, si può procedere alla prima fase della prova sperimentale che consiste nel caricamento del composto modello da analizzare all'interno del reattore, precedentemente pesato (20 o 30 g per ciascuna prova sperimentale, dipendentemente dalla natura del composto da pirolizzare). Terminata la fase di caricamento, si procede al serraggio dell'autoclave, all'inserimento della linea di Argon nella parte alta del reattore e all'apertura della relativa bombola, imponendo una sovrappressione (mediante regolatore di pressione) di 0,8 bar.

Dopo una stima del volume del sistema in esame si è valutato che il tempo necessario a rimpiazzare l'aria presente all'interno dell'apparato sperimentale, mediante insuflaggio di inerte, è di circa 5 minuti; per garantire il raggiungimento di condizioni anossiche e dunque l'assenza di fenomeni ossidativi durante il processo di pirolisi, questo viene mantenuto per 15 minuti.

Successivamente viene azionata la girante magnetica, impostata ad una velocità di rotazione di 150 rpm, al fine di omogeneizzare la temperatura all'interno del reattore e mantenere il solido in movimento; contemporaneamente viene azionato il sistema di riscaldamento del reattore. Per velocizzare questo step, in mancanza di un controllo diretto sulla velocità di riscaldamento, viene impostata inizialmente una temperatura di *set point* maggiore di quella operativa (pari a  $600^\circ C$  per tutte le prove) e solo in seguito, in prossimità delle condizioni desiderate, la temperatura di *set point* viene riportata al valore operativo. I valori di temperatura vengono monitorati e annotati ad intervalli di cinque minuti, così da ottenere dei grafici temperatura-tempo come mostrato in **Figura 33**.

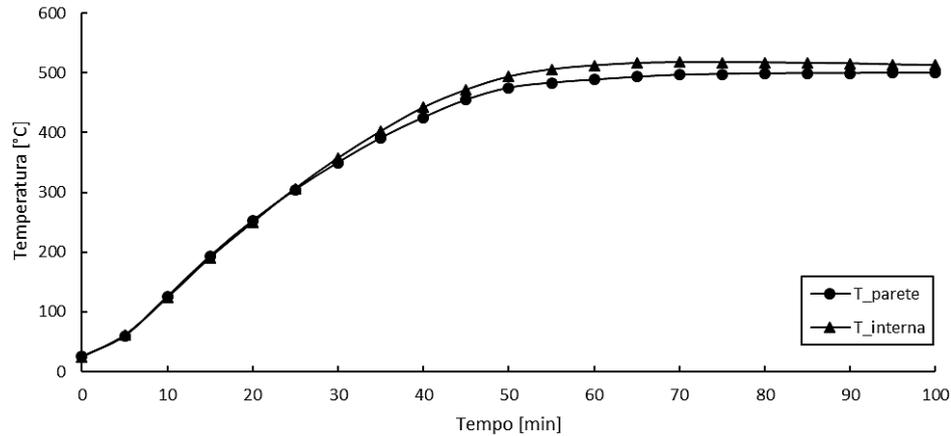


Figura 33 - Grafico temperatura-tempo tipico di una prova sperimentale.

Non appena il gas prodotto inizia a fluire dalla testa del reattore, si può passare alla fase di analisi della miscela gassosa. Ogni prova sperimentale è stata ripetuta almeno due volte, in giorni diversi e alle stesse condizioni, così da assicurare una riproducibilità dei dati ottenuti. Inoltre, per ciascuna prova, l'analisi di composizione del gas pirolitico è stata ripetuta tre volte per garantire riproducibilità e affidabilità del dato cromatografico ottenuto.

## 5.4 Termine prova sperimentale

Dopo aver effettuato tutte le analisi desiderate e aver mantenuto il sistema a regime fino al termine del processo di pirolisi, la sperimentazione può dirsi conclusa. Per prima cosa il gascromatografo può essere impostato in modalità *standby* attraverso la selezione dell'omonimo metodo sul software dedicato e le bombole di idrogeno e aria chiuse; quella di argon, invece, resta aperta. Il *separator* rimane collegato all'unità di condensazione e solo il giorno dopo viene recuperata la frazione liquida raccolta al suo interno per essere certi di recuperarla per intero. Quest'ultima, insieme alla frazione solida all'interno del reattore, rappresentano altre due fasi di interesse delle prove sperimentali. Terminata la prova, il sistema viene quindi lasciato raffreddare per l'intera giornata a causa delle elevate temperature raggiunte. Il giorno successivo si procede allo spegnimento del *chiller*, seguito dalla raccolta della fase liquida, dall'apertura del reattore con recupero del solido e dalla pulizia dell'intero sistema con acetone.

## 5.5 Ottenimento dei dati

Al termine dell'analisi cromatografica, in automatico si apre la schermata del report con i valori percentuali dei composti in fase gassosa. Per essere sicuri che le percentuali molari ottenute siano corrette, è bene verificare che l'integrazione dei picchi sia stata ben effettuata;

se così non fosse, questa deve essere fatta manualmente dall'operatore. Per avere, poi, una maggiore certezza dei dati ottenuti è opportuno fare una o più analisi, così da garantire la riproducibilità delle misure appena effettuate. Per quanto riguarda le misure calorimetriche, invece, il campione di fase liquida viene pesato e inserito all'interno della bomba. Successivamente quest'ultima viene sigillata e riempita con eccesso di ossigeno per garantire la combustione completa e inserita all'interno del *bucket*, in cui è stata precedentemente versata una quantità nota di acqua deionizzata. Procedura analoga viene eseguita per la fase solida. È importante sottolineare che i campioni liquidi da analizzare, al contrario dei campioni di residuo solido, in base alla loro natura possono necessitare di una preliminare fase di riscaldamento così da rendere il campione idoneo al prelievo e, quindi, all'analisi. Anche in questo caso, al termine dell'analisi viene aperta automaticamente una schermata del report in cui è presente il valore del potere calorifico superiore del campione in esame. Per quanto riguarda la misura di viscosità, il campione liquido viene dapprima opportunamente filtrato così da evitare ostruzioni del tubo capillare. Successivamente, una volta valutato il capillare più opportuno da utilizzare in base al valore di viscosità atteso, il viscosimetro viene inserito all'interno della vaschetta termostata alla temperatura desiderata e si realizzano una serie di misure così da mediare il risultato e ottenere un valore affidabile e rappresentativo del campione in esame.

L'analisi FTIR dei campioni liquidi è stata condotta mescolando circa 100 µl del campione in esame con 90±5 mg di bromuro di potassio (KBr), pestato all'interno di un mortaio, per realizzare dischi campione tramite una pressa idraulica. Il disco campione così ottenuto è stato poi introdotto all'interno dell'apparecchiatura e analizzato.

### 5.5.1 Calcolo della massa della frazione gassosa

La massa della frazione gassosa, necessaria per stimare la ripartizione delle tre fasi prodotte durante il processo di pirolisi, è stata calcolata dal bilancio di massa globale sul sistema:

$$m_{gas} = m_{feedstock} - (m_{liquido} + m_{char})$$

Nonostante l'elevata efficienza nel recupero delle due frazioni più pesanti (liquida e solida), dalle numerose misure effettuate è stato stimato un fattore correttivo di +0,2 g (in media) per la massa delle sopracitate frazioni rispetto al valore misurato. Infatti, durante la fase di raccolta del solido residuo una piccola parte non è stata recuperata manualmente ed è stata, quindi, trascinata durante la successiva fase di lavaggio del sistema con acetone. Discorso

analogo per la frazione liquida prodotta che è rimasta in piccola parte adesa alla superficie del *separator*.

## 5.6 Analisi cinetica

La determinazione dei parametri cinetici del processo globale di decomposizione risulta fondamentale per una corretta progettazione dei reattori di pirolisi. Nel seguente paragrafo verranno analizzati i modelli cinetici utilizzati per valutare le relative costanti caratteristiche di ciascun composto modello analizzato.

### 5.6.1 Metodo Coats-Redfern (CR)

Per la determinazione dell'energia di attivazione e del fattore pre-esponenziale possono essere utilizzati diversi metodi, tra cui quello di Coats-Redfern (CR) [44]. Quest'ultimo risulta largamente utilizzato per la determinazione dei parametri cinetici.

La velocità di reazione del processo di pirolisi può essere espressa come:

$$\frac{dx}{dt} = k(T)f(x) \quad (3)$$

La conversione  $x$ , ottenibile dalle analisi termogravimetriche condotte sui vari composti modello, viene definita come segue:

$$x = \frac{m_{p0} - m_p}{m_{p0} - m_{pf}} \quad (4)$$

Dove  $m_{p0}$  e  $m_{pf}$  sono rispettivamente la massa iniziale e finale del composto modello in esame e  $m_p$ , invece, è la massa all'istante di tempo  $t$  generico.  $k(T)$  è la costante cinetica ed  $f(x)$  è una funzione che dipende dal modello cinetico considerato. La costante  $k$  può essere espressa utilizzando l'equazione di Arrhenius come segue:

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (5)$$

Dove  $A$ ,  $E$ ,  $R$  e  $T$  sono rispettivamente il fattore pre-esponenziale, l'energia di attivazione apparente, la costante universale dei gas e la temperatura. La funzione  $f(x)$  viene espressa come:

$$f(x) = (1 - x)^n \quad (6)$$

Dove  $n$  è l'ordine cinetico di reazione. Sostituendo le equazioni (6) e (5) nella (3), si ottiene:

$$\frac{dx}{dt} = A(1 - x)^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (7)$$

In condizioni non isoterme, definendo  $\beta=dT/dt$ , l'equazione (7) può essere opportunamente modificata come segue:

$$\frac{dx}{dT} = \frac{A}{\beta} (1-x)^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (8)$$

Separando le variabili ed integrando si ottiene:

$$\ln \left[ \frac{1-(1-x)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right] = \ln \left[ \frac{AR}{\beta E} \left( 1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{RT} \quad (9)$$

Per semplificare i calcoli, spesso si assume ordine cinetico di reazione unitario ( $n=1$ ) e la precedente equazione diventa:

$$\ln \left[ -\frac{\ln(1-x)}{T^2} \right] = \ln \left[ \frac{AR}{\beta E} \right] - \frac{E}{RT} \quad (10)$$

### 5.6.2 Metodo Coats-Redfern modificato

Il metodo Coats-Redfern modificato risulta tra i più diffusi in letteratura per la determinazione dei parametri cinetici [45]. Questo metodo, infatti, è un'applicazione multi-velocità di riscaldamento del semplice metodo C-R di cui sopra. Riorganizzando l'equazione (10), l'espressione del metodo C-R modificato diventa:

$$\ln \left[ \frac{\beta}{T^2} \right] = \ln \left[ -\frac{AR(1-\frac{2RT}{E})}{E \ln(1-x)} \right] - \frac{E}{RT} \quad (11)$$

Considerando che  $2RT \ll E$ , la precedente equazione può essere ulteriormente semplificata trascurando il rapporto  $\frac{2RT}{E}$ . Pertanto, diagrammando  $\ln[\beta/T^2]$  vs  $1/T$  a fissata conversione, si ottengono delle rette la cui pendenza permette di determinare il valore dell'energia di attivazione apparente ( $E$ ) e la cui intercetta permette di determinare il fattore pre-esponenziale ( $A$ ).

### 5.6.3 Metodo Ozawa-Flynn-Wall (OFW)

Il metodo OFW risulta uno dei più comuni ed accettati per la stima dei parametri cinetici basati sulle analisi termogravimetriche [33][46]. In condizioni non isoterme, integrando l'equazione (3), con  $\beta=dT/dt$ , ed applicando l'approssimazione di Doyle si ottiene:

$$\ln \beta = \ln \frac{AE}{Rg(x)} - 5,331 - 1,052 \frac{E}{RT} \quad (12)$$

Dove:

$$g(x) = \int_0^x \frac{dx}{f(x)} \quad (13)$$

Assumendo  $f(x) = 1-x$  è possibile ottenere dei grafici  $\ln\beta$  in funzione di  $1/T$  per ciascuna velocità di riscaldamento ad una fissata conversione. Anche in questo caso, la pendenza e l'intercetta delle rette così ottenute permettono di calcolare rispettivamente l'energia di attivazione apparente e il fattore pre-esponenziale.

## 6. Pirolisi di rifiuti

---

Recentemente si sta assistendo ad un sempre crescente interesse dell'opinione pubblica e dei governi centrali verso un modello di economia circolare che mira a ridurre la produzione di rifiuti o, quando questo non è possibile, a valorizzarli come una risorsa secondo il cosiddetto modello del *Waste-to-Resources* (cfr. paragrafo 1.4.1). I rifiuti, infatti, vengono considerati come delle vere e proprie risorse da sfruttare sia in termini di recupero energetico che in termini di ritorno economico su materiali che altrimenti dovrebbero essere smaltiti.

Nel seguente capitolo verranno analizzati i risultati delle prove sperimentali relativi alle materie prime che possono essere classificate come rifiuti. Ciascuna prova sperimentale si è articolata in due fasi: una prima fase in cui sono state condotte le prove di pirolisi, parallelamente all'analisi della composizione della frazione gassosa mediante metodo cromatografico, ed una seconda fase in cui sono state caratterizzate le frazioni più pesanti.

### 6.1 Bitume

Come definito dalla norma UNI EN 12597:2014 “Bitume e leganti bituminosi”, il bitume è *“un materiale virtualmente non volatile, adesivo e impermeabile derivato dal petrolio greggio oppure presente nell’asfalto nativo; completamente o quasi completamente solubile in toluene, molto viscoso o quasi solido a temperatura ambiente”*.

Il bitume deriva dai processi di raffinazione del petrolio grezzo. Il processo di produzione più comune è quello della distillazione frazionata mediante il quale si ottiene il frazionamento del grezzo sfruttando le differenze esistenti fra le temperature di ebollizione dei suoi vari componenti.

Dal punto di vista chimico-fisico, il bitume può essere rappresentato come un sistema multifase che comprende una componente oleosa (saturi e aromatici) all'interno della quale sono disperse sostanze insolubili dette asfalteni (molecole ad alto peso molecolare con struttura chimica complessa) ricoperti da resine (molecole adsorbite). L'insieme di saturi, aromatici e resine viene identificato come malteni (**Figura 34**).



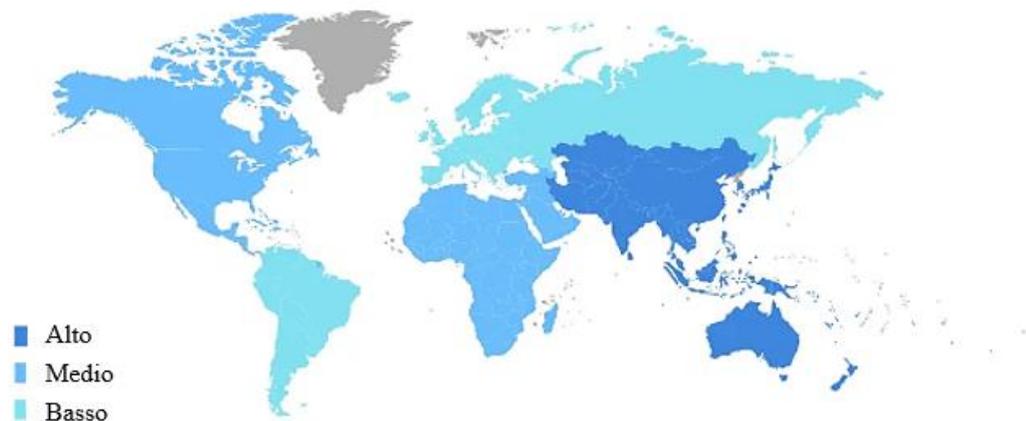
**Figura 34** - Composizione chimica del bitume.

Il composto modello utilizzato nelle prove sperimentali è stato fornito dalla società *Eni S.p.A.* Di seguito si riporta una tabella riassuntiva delle principali caratteristiche chimico-fisiche dello stesso.

**Tabella 6** - Caratteristiche chimico-fisiche del composto modello in esame.

<b>Proprietà chimico-fisiche</b>	<b>Valore</b>	<b>Unità di misura</b>
<i>Grado API</i>	3,30	
<i>Viscosità Cinematica a 100°C</i>	68,12	Pa·s
<i>Punto di rammollimento</i>	69	°C
<i>PCI</i>	9214	kcal/kg
<i>PCS</i>	9709	kcal/kg
<i>%C</i>	81,3 ± 0,27	
<i>%H</i>	8,92 ± 0,04	
<i>%N</i>	0,06 ± 0,03	
<i>%S</i>	6,4 ± 0,15	

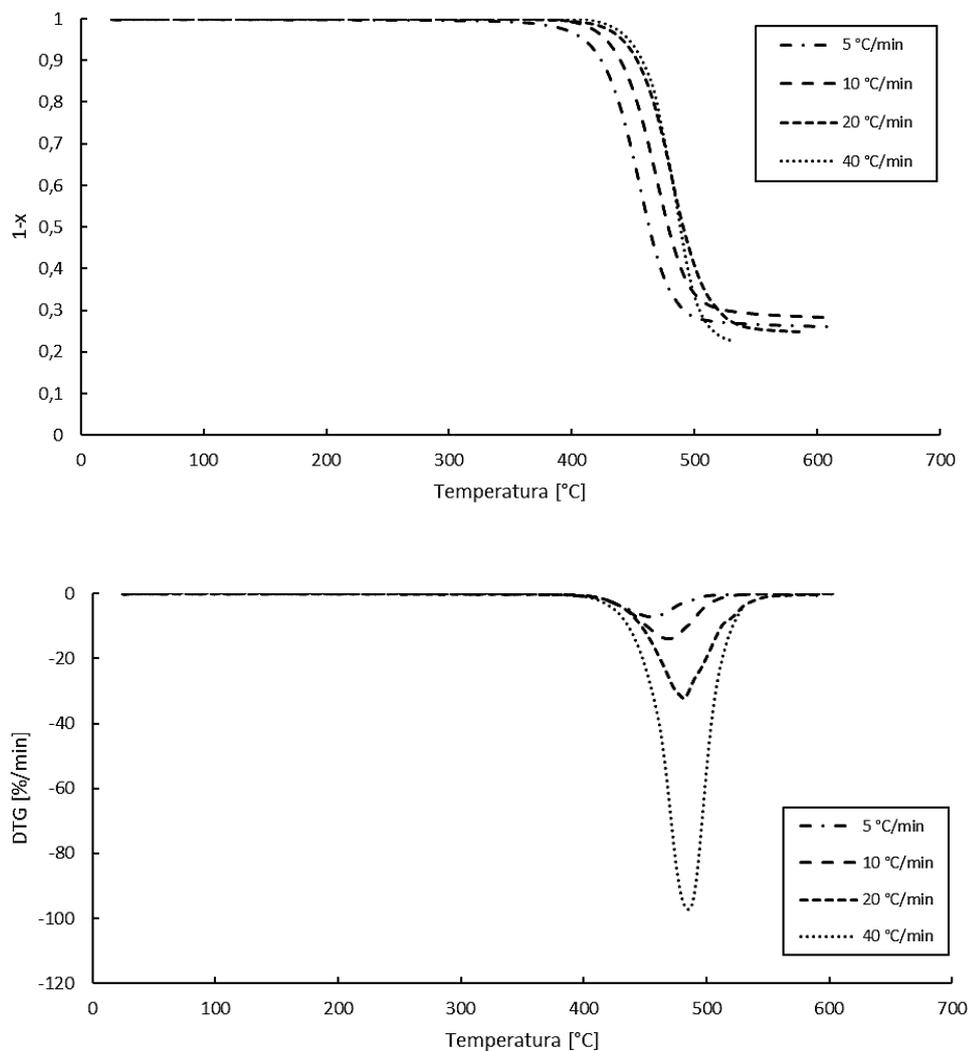
Secondo l'ultimo report pubblicato da *Mordor Intelligence*, nel 2020 il mercato del bitume è stato stimato in oltre 100 milioni di tonnellate e si prevede che registrerà un tasso di crescita annuale composto (CAGR) inferiore al 4% nel periodo 2021-2026, con disomogeneità nel globo come mostrato in **Figura 35**. Il suo valore economico attualmente oscilla intorno a 40-45 €/quintale (fonte: *Trading Economics*).



**Figura 35** - Previsioni del tasso di crescita nel globo nel periodo 2021-2026 (fonte: *Mordor Intelligence*).

### 6.1.1 Analisi termogravimetrica e scelta delle temperature operative

In **Figura 36** sono riportate le curve TG e DTG a differenti velocità di riscaldamento. Per ogni prova sono stati utilizzati  $50 \pm 5$  mg del composto modello. Come analizzato al paragrafo 3.2, tale velocità influenza l'intervallo di temperatura del processo di degradazione termica. Come è possibile notare in figura, un aumento della velocità di riscaldamento porta a un ritardo nel processo di degradazione termica e ad un conseguente spostamento delle curve verso temperature più elevate. Infatti, una velocità di riscaldamento più elevata implica che il materiale raggiunga la temperatura di degradazione in un tempo minore e abbia, di conseguenza, minor tempo per pirolizzare [46]. Tale discorso risulta analogo per le curve DTG.



**Figura 36** - Effetto della velocità di riscaldamento sulle curve TG e DTG [34].

In **Tabella 7** è possibile notare come, con un incremento della velocità di riscaldamento da 5 °C/min a 40 °C/min, la temperatura di picco (in corrispondenza del minimo della curva DTG) si sposti da 455,9 °C a 486,9 °C.

*Tabella 7 - Intervalli di degradazione termica e perdite di peso percentuali caratteristiche del bitume a differenti velocità di riscaldamento [34].*

<i>Heating Rate [°C/min]</i>	<i>Temperature [°C]</i>			<i>Weight Loss [%]</i>
	<i>Start</i>	<i>Maximum</i>	<i>End</i>	
<b>5</b>	410,0	455,9	505,0	73,82
<b>10</b>	429,0	469,5	514,0	72,30
<b>20</b>	441,0	481,9	525,0	75,48
<b>40</b>	446,5	486,9	529,0	78,11

Le prove sperimentali di pirolisi sono state condotte a tre diverse temperature: 450 °C, 500 °C e 550 °C. Per ognuna di esse è stata effettuata una seconda ribattuta in maniera tale da garantire la riproducibilità dei dati ottenuti, pirolizzando 20 g del composto modello in esame. La scelta delle temperature operative alle quali condurre il processo è stata effettuata sulla base della curva DTG mostrata in **Figura 36**, con particolare riferimento alla curva ottenuta a 10 °C/min. Infatti, da prove preliminari in laboratorio è stato verificato come le fasce riscaldanti del reattore autoclave, che non possiedono un controllo diretto sulla velocità di riscaldamento, raggiungano in media una velocità di 10 °C/min. La temperatura di picco a tale velocità di riscaldamento è pari a circa 470 °C (**Tabella 7**), da cui si è dedotto che il range di temperatura ottimale fosse quello compreso tra 450 °C e 550 °C, ottimizzando così il processo globale di degradazione e studiandone l'influenza della temperatura operativa. Tali valori risultano peraltro paragonabili a quelli reperiti in letteratura [47].

### 6.1.2 Prove sperimentali di pirolisi

Di seguito verranno discussi i risultati ottenuti dalle prove sperimentali di pirolisi lenta sul composto modello in esame condotte in laboratorio alle suddette temperature operative.

#### *Pirolisi a 450 °C*

Il primo set di prove è stato condotto a 450 °C. Il riscaldamento è stato monitorato ad intervalli di cinque minuti per l'intera durata della prova. Ciò ha permesso di ottenere delle curve temperatura-tempo, come mostrato in **Figura 37**, e di verificare l'effettiva velocità di riscaldamento del sistema.

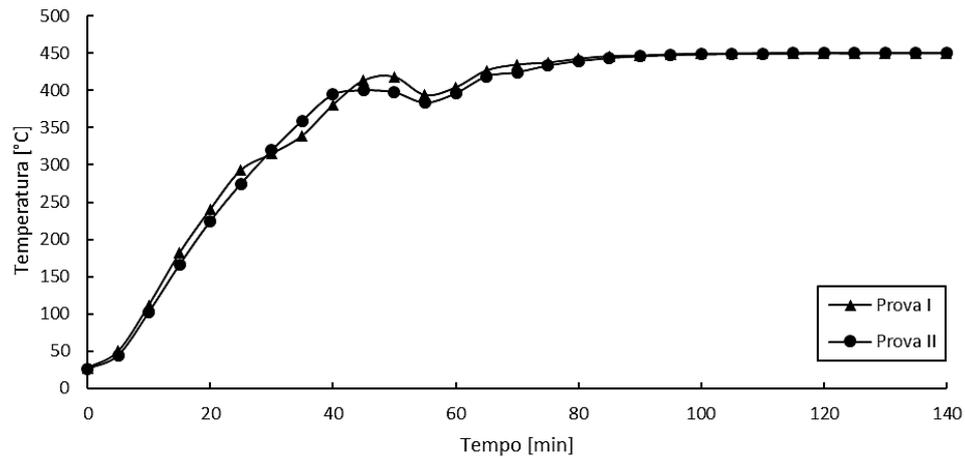


Figura 37 – Profili di temperatura delle prove a  $T=450\text{ °C}$  e  $P=1\text{ bar}$ .

Mediante un foglio di calcolo è stata stimata la pendenza del tratto di riscaldamento fino al raggiungimento del valore di temperatura desiderato inserendo una linea di tendenza e ricavandone l'equazione. Nei casi in esame il tratto considerato non comprende la parte in cui entrambe le temperature monitorate diminuiscono; infatti, il sistema di controllo, a seconda del valore di temperatura a cui si è deciso di variare il *set point*, non è riuscito a mantenere delle condizioni costanti ma ha causato lievi oscillazioni. Per entrambe le prove, il valore ricavato oscilla tra  $10,03$  e  $10,15\text{ °C/min}$  che conferma l'instaurazione di un regime di *slow pyrolysis*. Ciascuna prova sperimentale ha avuto una durata complessiva di 140 minuti. In **Figura 38** è riportata la composizione della miscela gassosa prodotta durante le prove di pirolisi alla temperatura di  $450\text{ °C}$ . Per semplificare la rappresentazione dei dati raccolti, sono stati calcolati i valori medi ottenuti per ciascuna prova alla medesima temperatura, indicandone anche la deviazione standard.

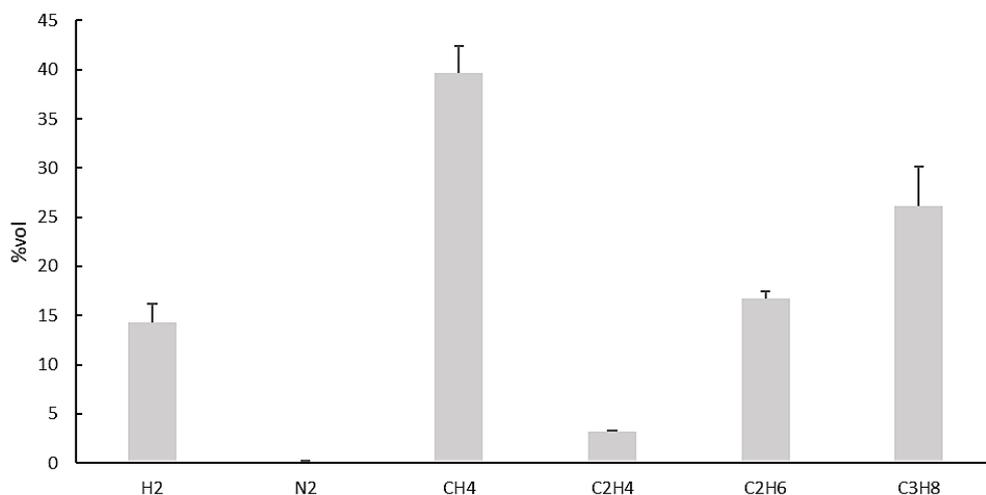
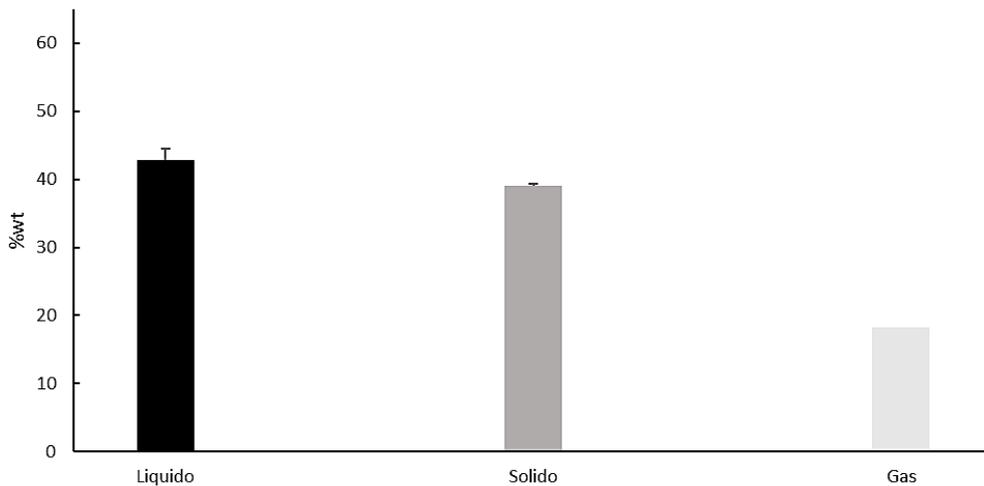


Figura 38 - Composizione media della miscela gassosa in uscita dal reattore di pirolisi durante le prove a  $450\text{ °C}$ .

I principali costituenti rilevati della miscela gassosa sono  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$  con tracce di  $N_2$ . Un dato particolarmente significativo è l'elevata quantità di metano (che costituisce circa il 40 %vol della miscela in esame) e, più in generale, di idrocarburi leggeri (C-C3), indice di buone proprietà combustibili. Inoltre, è possibile notare la quasi assenza di azoto il cui contenuto si attesta allo 0,2 %vol.

Infine, è stata calcolata la ripartizione delle tre fasi prodotte, come è possibile vedere in **Figura 39**.



**Figura 39** - Ripartizione delle frazioni prodotte durante le prove a  $T=450\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $P=1\text{ bar}$ .

Dai 20 g iniziali di bitume sono state ottenute delle percentuali di liquido e solido rispettivamente pari a 42,8% e 39% e dal bilancio di massa, come già spiegato nel paragrafo 5.5.1, una percentuale di frazione gassosa del 18,3%.

Come precedentemente accennato, le prove sperimentali condotte sono caratterizzate da una velocità di riscaldamento tale da rientrare nel regime di *slow pyrolysis*; ciò avrebbe dovuto portare ad una ripartizione pressoché paragonabile tra le tre fasi [21]. Tale previsione è stata in parte verificata in quanto la percentuale di liquido e di residuo solido risultano paragonabili, ma superiori rispetto alla frazione gassosa. Questa deviazione è imputabile agli elevati tempi di permanenza del gas pirolitico all'interno del reattore. Infatti, bassi tempi di permanenza implicherebbero una continua rimozione di gas, spostando l'equilibrio della reazione verso lo stesso. Inoltre, la bassa temperatura d'esercizio non ha permesso una completa pirolisi del composto modello in esame; a conferma di ciò, durante la fase di pulizia del reattore con acetone, si è osservato come il solido residuo fosse intriso di olio che, a contatto con il solvente, si è solubilizzato formando una pozza scura. Tale comportamento, invece, non è stato riscontrato nelle successive prove a temperatura superiore

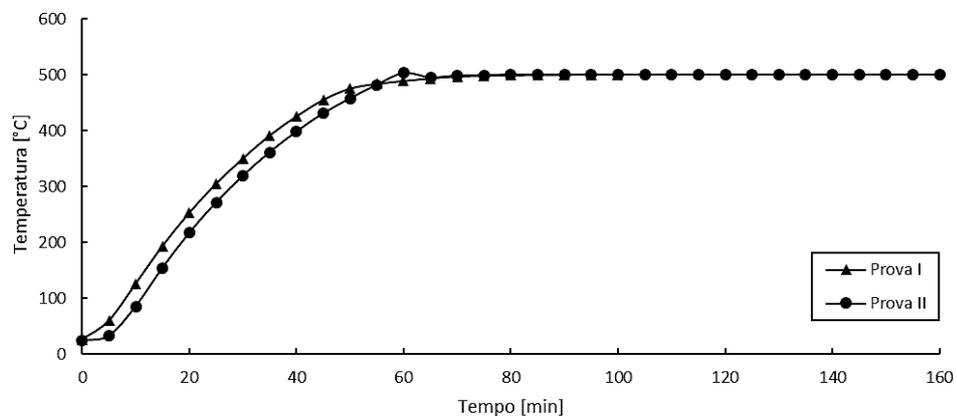
(rispettivamente 500 °C e 550 °C) nelle quali il residuo solido si è depositato sul fondo del contenitore per la raccolta del solvente senza miscelarsi con esso. In **Figura 40** è possibile osservare tale fenomeno.



**Figura 40** - Confronto tra il solvente raccolto durante la fase di pulizia del reattore dopo la pirolisi del bitume effettuata alla temperatura di 450 °C (sinistra) e di 550 °C (destra).

### *Pirolisi a 500 °C*

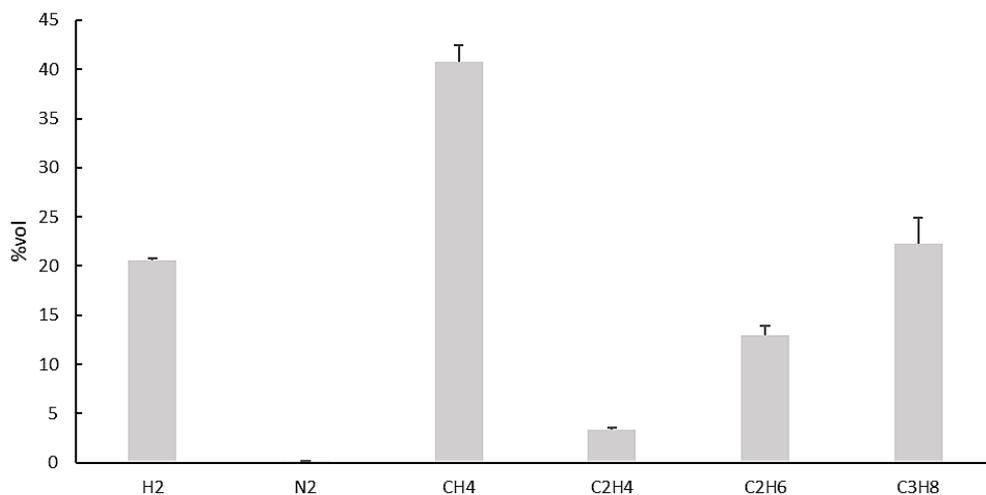
Discorso del tutto analogo al precedente può essere fatto per il set di prove condotto a 500 °C. Anche in questo caso, durante la sperimentazione, è stata monitorata la temperatura del sistema ad intervalli di cinque minuti per la costruzione dei grafici temperatura-tempo mostrati in **Figura 41**.



**Figura 41** - Curve temperatura-tempo delle prove a  $T=500$  °C e  $P=1$  bar.

Mediante la funzione linea di tendenza è stata calcolata una velocità di riscaldamento che per entrambe le prove varia tra un minimo di 9,04 ed un massimo di 9,94 °C/min. Tali valori risultano leggermente inferiori rispetto a quelli calcolati per le prove a 450 °C in quanto il sistema di controllo del reattore regola automaticamente la velocità di riscaldamento delle fasce; quindi, a temperature operative maggiori, la velocità di riscaldamento rallenta in maniera significativa nell'ultima parte della rampa, diminuendo così il valore medio calcolato. Ciascuna prova ha avuto una durata complessiva di 160 minuti.

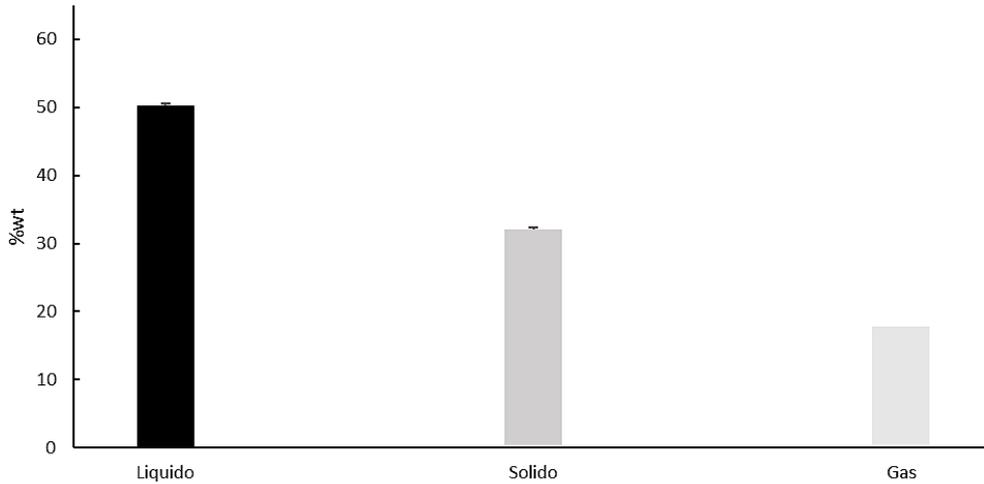
In **Figura 42** sono riportati i risultati dell'analisi cromatografica della fase gassosa.



**Figura 42** - Composizione media della miscela gassosa in uscita dal reattore di pirolisi durante le prove a 500 °C.

Dalla precedente figura è possibile notare come alla temperatura operativa in esame si ha un incremento del contenuto di idrogeno rispetto alle prove condotte a 450 °C. Infatti, si passa da circa il 15 % di H<sub>2</sub> per le prove a temperatura inferiore, a più del 20 % nel caso in esame. Tale comportamento è in accordo con quanto reperito in letteratura [48], oltre che in linea con quanto atteso da prove a temperatura più alta (è maggiormente favorita la scissione dei legami chimici delle molecole costituenti la materia prima in molecole più semplici).

In **Figura 43** viene mostrata la ripartizione delle fasi ottenute. Alla temperatura in esame si assiste ad un ulteriore incremento della frazione liquida a scapito di quella solida. Tale risultato, come già spiegato nel precedente paragrafo, risulta in linea con l'aver recuperato un residuo solido di pirolisi più secco durante la fase di pulizia del sistema.

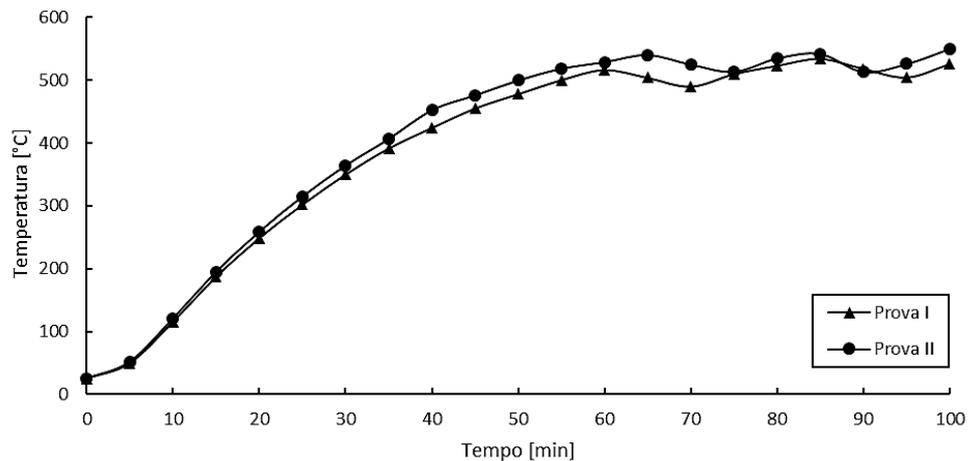


**Figura 43** - Ripartizione delle frazioni prodotte durante le prove a  $T=500\text{ °C}$  e  $P=1\text{ bar}$ .

La frazione gassosa, invece, rimane pressoché invariata. Tale risultato era prevedibile, in quanto la differenza di temperatura tra il set di prove analizzato nel precedente paragrafo e quello in esame non risulta tale da determinare significative variazioni nella resa in gas.

#### *Pirolisi a 550 °C*

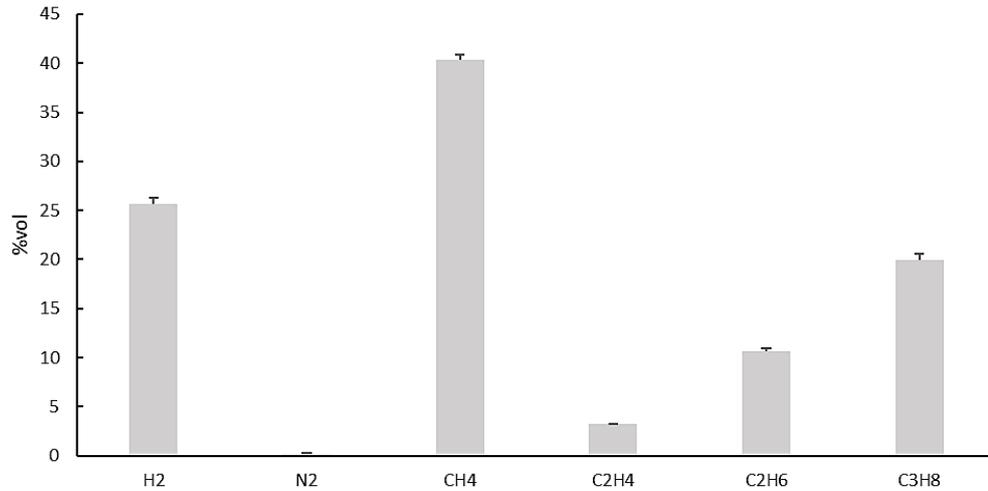
L'ultimo set di prove è stato condotto alla temperatura di 550 °C. Anche in questo caso sono stati costruiti i profili di temperatura, riportati in **Figura 44**, monitorando quest'ultima ad intervalli di 5 minuti per l'intera durata del set di prove sperimentali.



**Figura 44** - Curve temperatura-tempo delle prove a  $T=550\text{ °C}$  e  $P=1\text{ bar}$ .

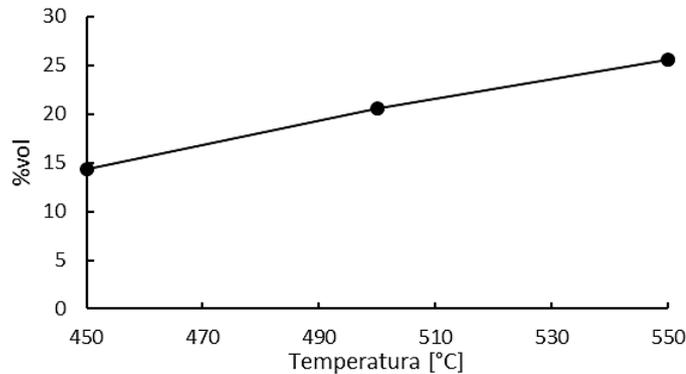
In questo caso le velocità di riscaldamento calcolate variano tra 9,4 e 10,06 °C/min. Inoltre, si osservano delle oscillazioni di temperatura più accentuate in prossimità di quella operativa. Questo a causa di un più difficoltoso e meno efficiente controllo della temperatura poiché questa risulta prossima a quella massima di progetto dell'autoclave.

Di seguito, invece, viene riportata la composizione della miscela gassosa.



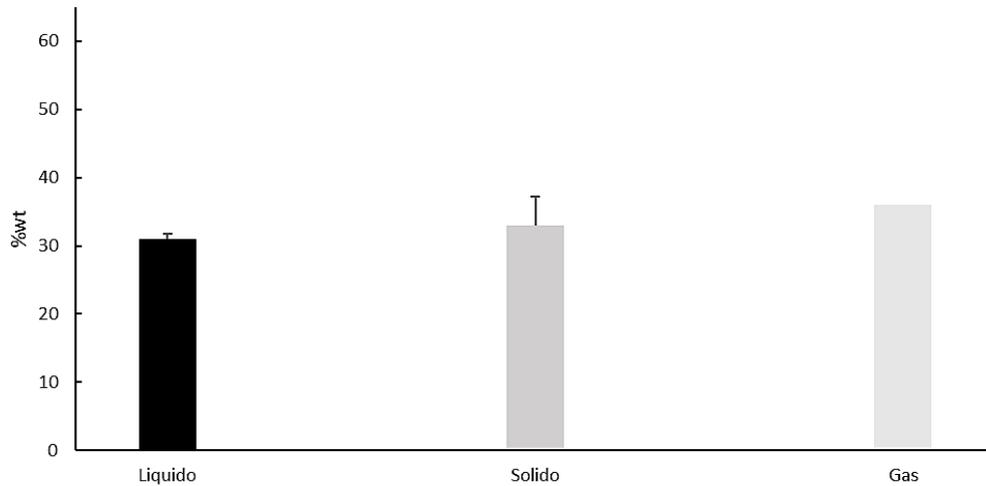
**Figura 45** - Composizione media della miscela gassosa in uscita dal reattore di pirolisi durante le prove a 550 °C.

Particolarmente significativa è la quantità di idrogeno presente nella miscela in esame. In questo caso, infatti, sono stati misurati valori superiori al 20 % in volume. Tale risultato, inoltre, può essere facilmente intuito se si pensa che alle temperature più alte sono favorite le reazioni di cracking con conseguente formazione di composti sempre più leggeri. In **Figura 46** viene mostrata l'evoluzione del contenuto di idrogeno nelle frazioni gassose prodotte a ciascuna temperatura di pirolisi analizzata.



**Figura 46** – Evoluzione del contenuto di idrogeno nelle frazioni gassose prodotte a ciascuna temperatura di pirolisi analizzata.

Infine, di seguito viene riportata la ripartizione delle tre fasi.



**Figura 47** - Ripartizione delle frazioni prodotte durante le prove a  $T=550\text{ °C}$  e  $P=1\text{ bar}$ .

Dagli andamenti in **Figura 47** si nota un significativo incremento della frazione gassosa, che passa da circa il 18 %wt delle prove precedentemente analizzate al 36 %wt. Ciò è principalmente imputabile alla maggiore temperatura di pirolisi che comporta un incremento della resa in gas.

### 6.1.3 Poteri calorifici

Una seconda fase sperimentale si è incentrata sulla misura dei poteri calorifici superiori delle fasi più pesanti, in maniera da valutarne le proprietà combustibili.

In **Tabella 8** vengono mostrati i poteri calorifici superiori (PCS) misurati per tutti i campioni raccolti alle differenti temperature di pirolisi analizzate.

**Tabella 8** - Poteri calorifici delle frazioni pesanti prodotte a ciascuna temperatura di pirolisi.

Temperatura [°C]	PCS <sub>Liquido</sub> [MJ/kg]	PCS <sub>Solido</sub> [MJ/kg]
450	44,13 ± 0,08	35,6 ± 0,4
500	43,0 ± 0,5	34,7 ± 1,01
550	43,7 ± 0,1	35,57 ± 0,08

Tali valori risultano particolarmente elevati se si pensa che quelli tipici variano generalmente tra 40 e 42 MJ/kg per un combustibile liquido e tra 20 e 30 MJ/kg per un combustibile solido. Inoltre, tali valori risultano superiori rispetto a quelli tipici di bio-oli ottenuti tramite pirolisi di biomasse, generalmente compresi nell'intervallo 10-20 MJ/kg (vedi paragrafo 3.2). Da ciò si evince come la pirolisi del bitume possa costituire un grande vantaggio; in tal senso,

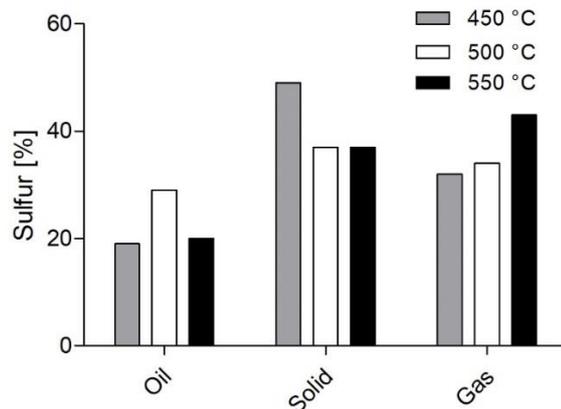
si otterrebbero prodotti ad alto valore aggiunto a partire da un residuo della raffinazione del petrolio che altrimenti dovrebbe essere smaltito o commercializzato ad un valore inferiore.

#### 6.1.4 Contenuto di zolfo nelle fasi pesanti

Per stimare il contenuto di zolfo presente nelle fasi più pesanti si è proceduto con l'analisi elementare per ciascuna frazione prodotta. Il contenuto di zolfo nella fase gassosa è stato calcolato per differenza rispetto al contenuto iniziale presente nel composto modello in analisi poiché la colonna capillare utilizzata per l'analisi cromatografica non è in grado di rilevare i composti solforati. I risultati sono riassunti in **Tabella 9** e in **Figura 48**.

*Tabella 9 - Contenuto di zolfo nelle fasi solida e liquida prodotte durante la pirolisi a differenti temperature [34].*

Temperature [°C]	Sulfur [%wt]	
	Solid	Liquid
450	7,67 ± 0,03	2,96 ± 0,06
500	7,49 ± 0,03	3,74 ± 0,04
550	7,72 ± 0,14	4,13 ± 0,03



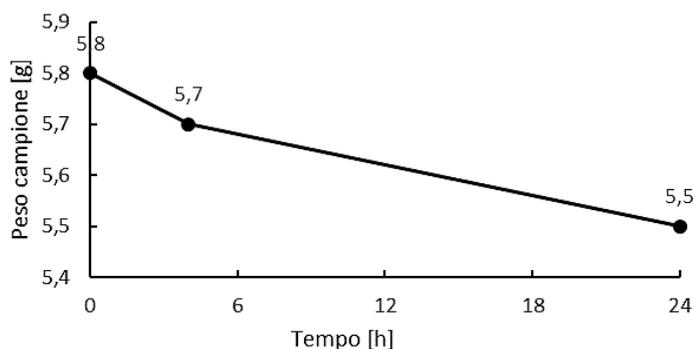
*Figura 48 - Confronto del contenuto di zolfo nelle tre fasi pirolitiche prodotte a differenti temperature [34].*

Dalla precedente figura è possibile notare che, a temperatura più bassa, la maggior parte del contenuto iniziale di zolfo si concentra nella frazione solida. Al contrario, alla temperatura di pirolisi più alta si ha un'inversione di tale trend con un maggiore contenuto di composti solforati nella frazione gassosa a causa delle reazioni di cracking secondarie.

#### 6.1.5 Volatilità dell'olio combustibile

Un'ultima prova sperimentale ha riguardato la volatilità dell'olio combustibile prodotto poiché, durante le misure calorimetriche di quest'ultimo, si è notata una vistosa diminuzione del peso del campione di olio nel tempo.

La procedura sperimentale seguita risulta essere molto semplice. È stato annotato il peso iniziale del campione di olio ( $t=0$ ); quest'ultimo è stato, poi, posto su una bilancia di precisione posizionata sotto cappa chimica così da monitorare il peso del campione per un arco di ventiquattr'ore. Il campione di olio analizzato è stato prelevato dalla frazione liquida prodotta alla temperatura di 550 °C. I dati ottenuti sono riportati in **Figura 49**.



**Figura 49** - Diminuzione del peso di un campione di liquido ( $T=550\text{ °C}$ ) nel tempo.

Dalla precedente figura si evince una diminuzione di peso del 2,2 % nelle prime quattro ore ed una diminuzione totale, nell'arco delle ventiquattro ore, del 5,8 %. A valle di ciò, è stata condotta un'ulteriore misura calorimetrica del campione d'olio da cui si è ricavato un potere calorifico superiore pari a 42,2 MJ/kg contro un iniziale valore di 43,7 MJ/kg. Tale comportamento è da attribuirsi alla volatilizzazione di specie aventi elevato potere calorifico; pertanto, sarebbe interessante approfondire tale aspetto mediante analisi chimiche di composizione del campione.

#### 6.1.6 Analisi cinetica

Il valore medio dell'energia di attivazione apparente ( $E$ ) del processo di pirolisi del bitume è stato valutato applicando il metodo OFW (cfr. paragrafo 5.6.3) nell'intervallo di conversione 0,1-0,4. Per valori di conversione al di fuori di questo intervallo non si è ottenuto un buon *fitting* dei dati; pertanto, questi ultimi sono stati esclusi dai calcoli in quanto ciò introdurrebbe un errore nella determinazione dei parametri cinetici. Sostituendo i dati dell'analisi termogravimetrica nell'equazione (12), sono stati costruiti i grafici  $\ln\beta$  vs  $1/T$  mostrati in **Figura 50**. I risultati dell'analisi cinetica sono riassunti in **Tabella 10**.

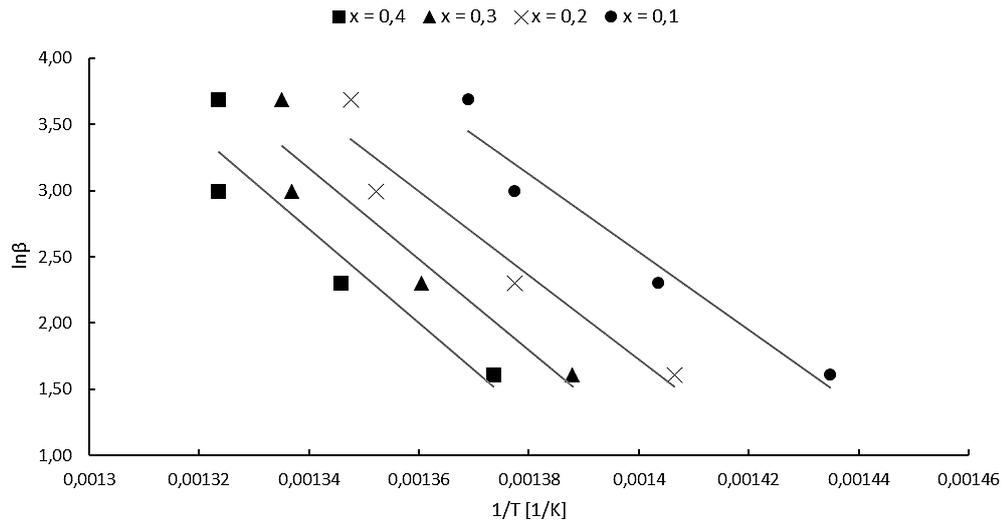


Figura 50 - Curve  $\ln\beta$  vs  $1/T$  a differenti valori di conversione [34].

Tabella 10 - Parametri cinetici ottenuti tramite il modello OFW relativi al processo di pirolisi del bitume [34].

Conversion Ratio	$E$ [KJ/mol]	$A$ [1/min]	$R^2$
0.1	232,2	7,21E+15	0,948
0.2	251,4	1,89E+17	0,9252
0.3	271,1	4,96E+18	0,902
0.4	279,0	1,64E+19	0,878
<b>Mean</b>	<b>258,4</b>	<b>5,77E+17</b>	

I valori medi dell'energia di attivazione apparente e del fattore pre-esponenziale sono stati calcolati utilizzando rispettivamente la media aritmetica e la media logaritmica e risultano pari a 258,4 KJ/mol e  $5,77E+17 \text{ min}^{-1}$ .

### 6.1.7 Bilancio energetico

Sono state stimate le rese energetiche dei prodotti di pirolisi rispetto al contenuto energetico iniziale del composto modello in analisi. I risultati sono riassunti in **Tabella 11**. Il contenuto energetico del bitume è stato calcolato come:

$$E_{bitume} = PCI_b m_b \quad (14)$$

Dove  $PCI_b$  è il potere calorifico inferiore del bitume in MJ/kg e  $m_b$  è la sua massa in kg.  $E_{bitume}$  è costante per ogni temperatura di pirolisi analizzata e pari a 0,772 MJ. L'equazione (14) è stata utilizzata anche per la stima del contenuto energetico delle frazioni

liquida e solida con i rispettivi valori di PCI ed m. Le rese energetiche, quindi, sono state calcolate come:

$$E_{\%} = \left( \frac{E_{prodotti}}{E_{composto\ modello}} \right) 100 \quad (15)$$

Il PCI della frazione gassosa prodotta è stato calcolato come combinazione lineare dei PCI dei singoli componenti. I PCI delle frazioni liquida e solida, invece, sono stati calcolati sulla base delle analisi elementari come segue [49]:

$$PCI = 32,780C + 120,075H + 9,257S \quad (16)$$

**Tabella 11** - Rese energetiche dei prodotti di pirolisi a differenti temperature.

Pyrolysis temperature [°C]	Energy Yields [%]		
	Oil	Solid	Gas
450	45,4	34,1	21,9
500	54,1	26,9	20,9
550	33,1	27,5	39,8

La somma delle rese energetiche delle frazioni prodotte a ciascuna temperatura di pirolisi è di poco superiore a 100 a causa dell'approssimazione dell'equazione (16) e dell'assenza di composti solforati nell'analisi cromatografica della frazione gassosa. Tuttavia, le rese energetiche seguono lo stesso andamento delle rese in massa discusse in precedenza. A 450 °C e 500 °C la maggior parte dell'energia iniziale del bitume si concentra nella frazione liquida, mentre alla temperatura di 550 °C si concentra principalmente nella frazione gassosa a causa dell'aumento del contenuto di idrogeno e di un significativo incremento della resa in massa. Le rese energetiche delle frazioni solide, al contrario, non subiscono variazioni significative con la temperatura di pirolisi. *Jesus et al.* [50] hanno studiato il processo di *slow pyrolysis* del legno di eucalipto e hanno dimostrato che la maggior parte dell'energia iniziale del composto pirolizzato si concentra nella frazione solida, in opposizione a quanto visto per il composto modello in analisi. Ciò dimostra come il tipo di materia prima influenzi anche significativamente il processo di pirolisi.

Successivamente, si è valutato il potenziale di autosostenersi del processo analizzato. Poiché gli *output/input* energetici di un processo di pirolisi variano in maniera significativa in base a diversi fattori (reattore di pirolisi, condizioni operative ecc.), risulta difficoltoso stimarli in maniera affidabile. Per tale motivo si è considerato un fabbisogno energetico per il processo di pirolisi compreso tra il 6 % e il 15 % del PCS del composto da pirolizzare [51]. Quindi, per valutare in quali condizioni il contenuto energetico della frazione gassosa prodotta sia

sufficiente a sostenere il processo di pirolisi, tale valore è stato confrontato con i suddetti limiti inferiore e superiore. Il contenuto energetico del gas è stato stimato come:

$$GEC = PCI_{gas} x_{gas} \quad (17)$$

Dove  $PCI_{gas}$  è il potere calorifico inferiore del gas pirolitico in MJ/kg e  $x_{gas}$  è la frazione in massa. Il contenuto energetico del gas è stato calcolato sulla base del suo potere calorifico inferiore per tener conto dell'energia che può essere recuperata dalla combustione del gas, escludendo così il calore di condensazione dell'acqua. Il calore richiesto dal processo di pirolisi può essere ottenuto bruciando sia il gas di pirolisi sia i residui solidi [23].

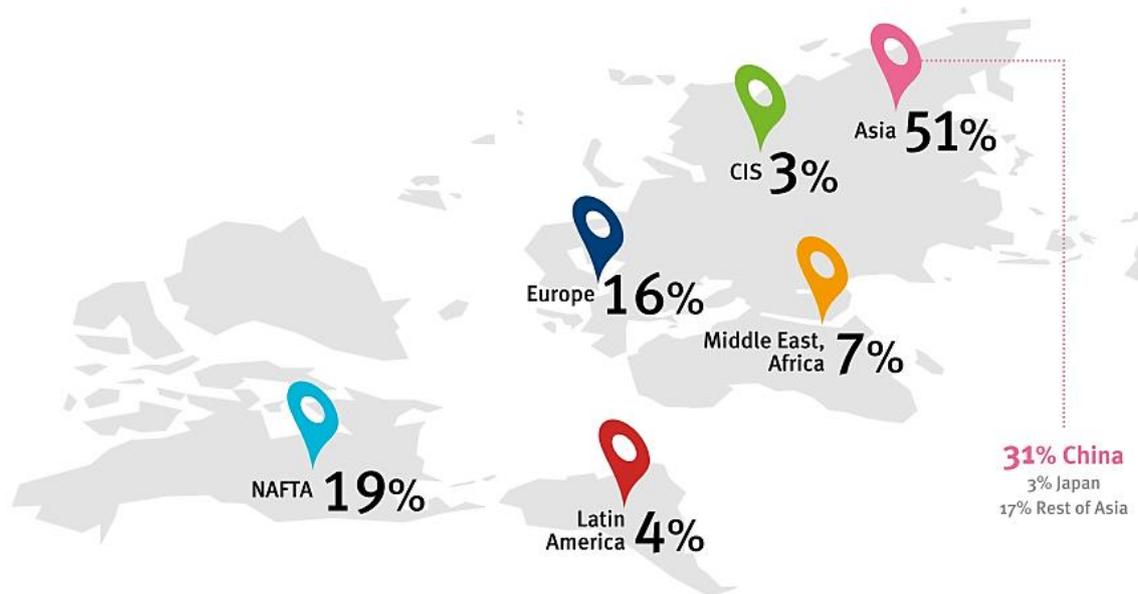
*Tabella 12 - Confronto tra contenuto energetico del gas prodotto e limite energetico inferiore/superiore per valutare il potenziale di autosostenersi del processo [34].*

Pyrolysis temperature [ $^{\circ}C$ ]	Gas LHV [MJ/kg]	Gas Energy Content [MJ/kg]	Energy demand of the process [MJ/kg]	
			min	max
450	46,4	8,5	2,4	6,1
500	45,3	8,0		
550	42,4	15,3		

I risultati mostrati in **Tabella 12** dimostrano come il gas di pirolisi prodotto potrebbe essere sufficiente per autosostenere il processo; inoltre, il contenuto energetico del gas è superiore alla massima richiesta energetica ad ogni temperatura di pirolisi analizzata. Ciò a causa dell'elevato contenuto di idrogeno e idrocarburi leggeri nelle frazioni gassose. Da questi primi risultati si evince il potenziale del bitume come materia prima per il processo di pirolisi.

## 6.2 Materiale plastico: miscela LDPE/PP

Nel 2019 la produzione globale di materie plastiche è di oltre 368 milioni di tonnellate, il 16 % delle quali viene prodotto in Europa [52]. La Cina è il più grande produttore di plastiche, la cui produzione, nel 2019, è pari al 31 % su scala globale, seguita dal NAFTA (*North American Free Trade Agreement*) (19 %) e dall'Europa (16 %) [52], come è possibile notare dalla **Figura 51**.



*Figura 51 - Produzione globale di materie plastiche nel 2019 [52].*

I polimeri più comuni tra i rifiuti plastici sono il polietilene (sia ad alta che a bassa densità, HDPE e LDPE), il polipropilene (PP) ed il polietilentereftalato (PET) in quanto vengono utilizzati per manufatti caratterizzati da un ciclo di vita relativamente breve (es. *packaging* e monouso) [53]. Non tutta la plastica prodotta viene incenerita o riciclata correttamente e circa il 24 % si accumula come rifiuto in discarica o in mare. Da 4 a 12 Mt di plastica finiscono nei mari di tutto il mondo ogni anno incidendo per l'80 % sull'inquinamento marino [54].

La Cina è stata, inoltre, il principale importatore mondiale di rifiuti plastici; tuttavia, l'attenzione sempre maggiore verso la tutela dell'ambiente ha spinto il governo cinese a vietare l'importazione di questi materiali e dal 1 gennaio 2018 è entrato in vigore il blocco delle importazioni dei flussi di plastica di scarsa qualità noto come *China's Ban* [55]. La chiusura del mercato cinese ha comportato per i paesi esportatori, tra i quali l'Europa, cambiamenti sostanziali nella modalità di gestione dei rifiuti plastici. La strategia della Commissione Europea punta soprattutto a migliorare il riciclo delle materie plastiche, con l'obiettivo di rendere il 70 % degli imballaggi in plastica riciclabili entro il 2030.



**Figura 52** - Pellet plastici di LDPE/PP (92,5%wt/7,5%wt).

Il composto modello analizzato, mostrato in **Figura 52**, è costituito da pellet di plastica ( $d = 4 \pm 0,5$  mm) composti per il 92,5 %wt di LDPE e per il 7,5 %wt di PP, ottenuti dal processo di riciclo di plastiche poliolefiniche. La **Tabella 13** mostra la *proximate analysis* e l'analisi elementare dei pellet plastici in esame. La determinazione delle ceneri residue, del contenuto di umidità e delle sostanze volatili è stata effettuata rispettivamente secondo le procedure standard dell'Organizzazione Internazionale per la Standardizzazione (ISO) 3451-1, 15512 e 3251.

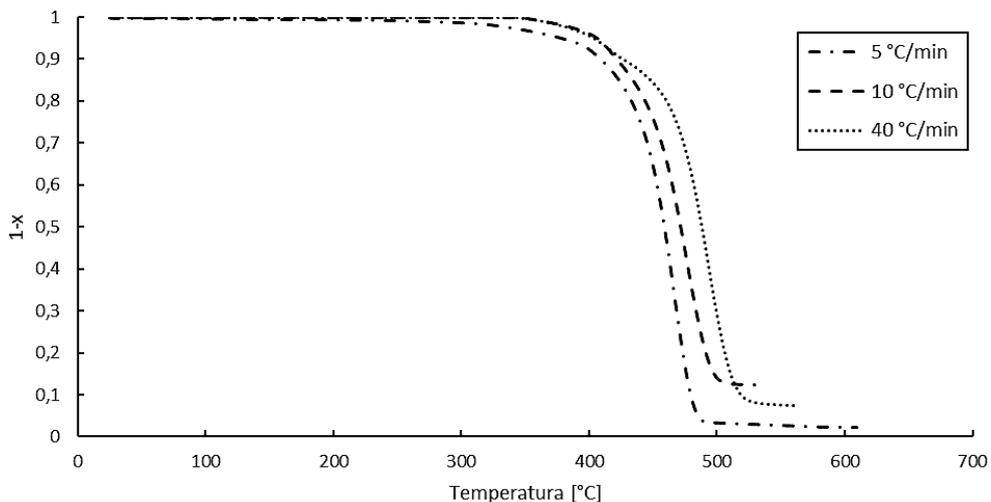
**Tabella 13** – Proximate analysis e analisi elementare del composto modello analizzato [56].

<i>Proximate analysis</i>	[%wt]	<i>Elemental analysis</i>	[%wt]
<i>Moisture content</i>	0,4	<i>Carbon</i>	$80,66 \pm 1,07$
<i>Volatile matter</i>	97,6	<i>Hydrogen</i>	$13,46 \pm 0,31$
<i>Ash content</i>	1,8	<i>Nitrogen</i>	$0,11 \pm 0,05$
<i>Fixed carbon</i>	0,2	<i>Sulfur</i>	$0,06 \pm 0,024$

Come si può vedere dai risultati riportati nella precedente tabella, l'elevata quantità di materia volatile è un indice dell'idoneità del composto modello in analisi per la conversione in prodotto liquido tramite pirolisi.

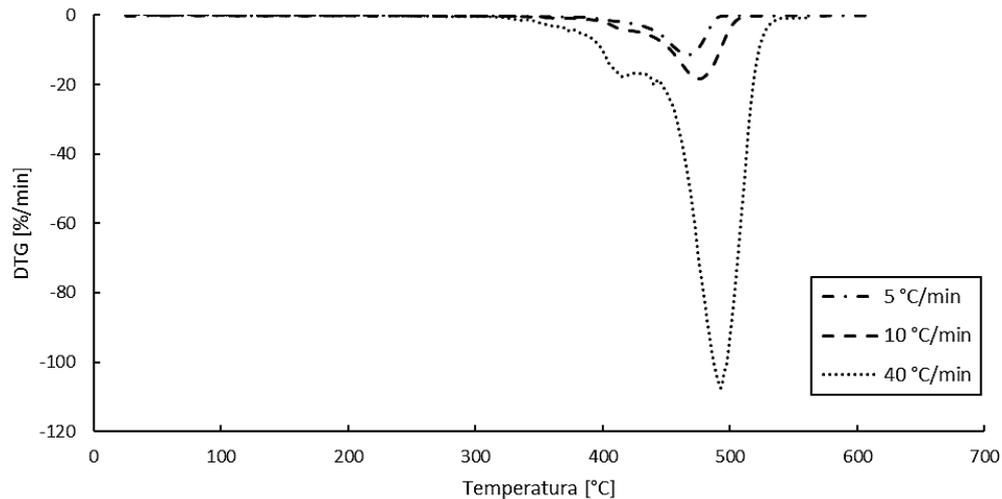
### 6.2.1 Analisi termogravimetrica e scelta delle temperature operative

In **Figura 53** vengono mostrate le curve TG ottenute in atmosfera inerte, a diverse velocità di riscaldamento (5, 10 e 40 °C/min) e impostando una temperatura massima finale pari a 600 °C. Per ogni prova sono stati utilizzati  $75 \pm 5$  mg del composto modello in esame.



**Figura 53** - Curve TG per la miscela LDPE/PP ottenute a diverse velocità di riscaldamento.

La precedente figura mette in evidenza l'effetto della velocità di riscaldamento sul processo di degradazione. Anche in questo caso, come visto per il bitume, si assiste ad uno *shift* delle curve verso valori di temperatura maggiori all'aumentare della velocità di riscaldamento. In particolare, la massa inizia a diminuire a temperature crescenti che variano da 310 °C fino a 370 °C circa.



**Figura 54** - Curve DTG per la miscela LDPE/PP ottenute a diverse velocità di riscaldamento.

In **Figura 54** vengono riportate le curve DTG ottenute. Come previsto, anche in questo caso si assiste ad uno *shift* del picco massimo verso destra all'aumentare della velocità di riscaldamento. Inoltre, all'aumentare di quest'ultima, si nota come anche la velocità del processo di degradazione aumenti significativamente. Quest'ultima, infatti, è direttamente correlabile all'andamento delle curve DTG per definizione (derivata della massa del campione rispetto alla temperatura). In particolare, le temperature in corrispondenza del picco massimo delle curve DTG, riportate in **Tabella 14**, variano da un minimo di 466,5 °C ad un massimo di 492,5 °C.

**Tabella 14** - Intervalli di degradazione termica e perdite di peso percentuali caratteristiche della miscela LDPE/PP a differenti velocità di riscaldamento [56].

Heating Rate [°C/min]	Temperature [°C]			Weight Loss [%]
	Start	Maximum	End	
5	380,5	466,5	494,0	97,30
10	403,0	475,8	508,5	88,66
40	413,0	492,5	544,0	93,70

Le prove sperimentali sono state condotte a tre differenti temperature: 420 °C, 450 °C e 500 °C, pirolizzando 20 g del composto modello in esame. Anche in questo caso le temperature operative alle quali condurre le prove di pirolisi sono state scelte facendo

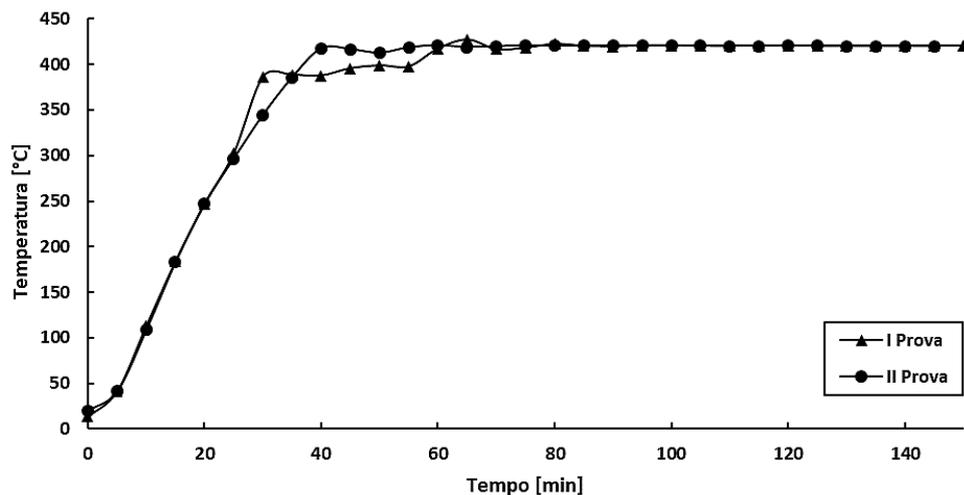
riferimento all'analisi termogravimetrica alla velocità di riscaldamento di 10 °C/min, le cui curve sono rappresentate in **Figura 53** e **Figura 54**.

In riferimento alla curva TG, l'inizio della perdita di peso si ha in corrispondenza di 350 °C e prosegue fino a circa 500 °C, temperatura oltre la quale si osserva un *plateau* e, di conseguenza, una conversione poco significativa del composto modello in esame. Per tale motivo non sono state condotte prove sperimentali oltre la temperatura sopra citata. Inoltre, dalla curva DTG si nota come la temperatura di picco a cui corrisponde la massima velocità di degradazione si ha in corrispondenza di 475,8 °C (cfr. **Tabella 14**). Da ciò si è dedotto come il *range* di temperatura ottimale sia quello compreso tra 400 °C e 500 °C, mantenendosi così nell'intorno della temperatura di picco.

## 6.2.2 Prove sperimentali di pirolisi

### Pirolisi a 420 °C

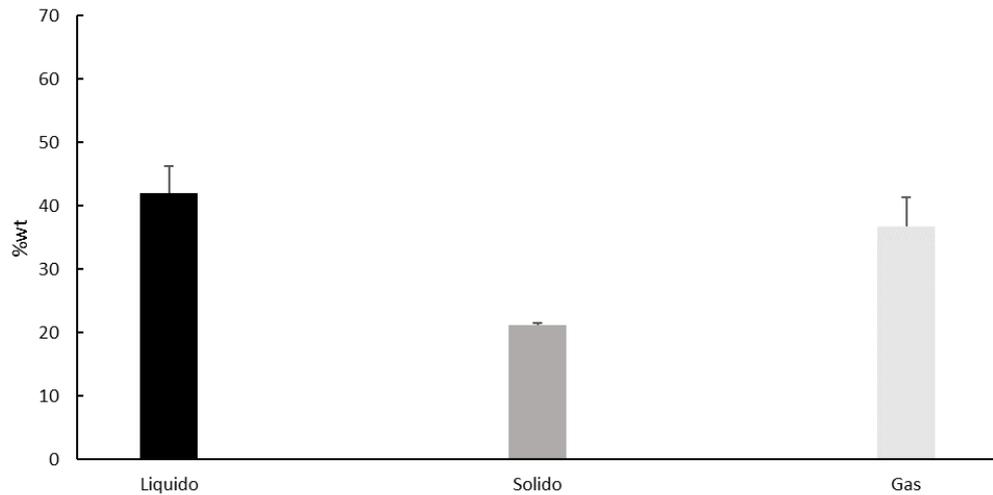
Il primo set di prove è stato condotto a 420 °C. Il riscaldamento è stato monitorato ad intervalli di cinque minuti per l'intera durata della prova che ha permesso di ottenere delle curve temperatura-tempo, mostrate in **Figura 55**, e di verificare l'effettiva velocità di riscaldamento del sistema.



**Figura 55** - Curve temperatura-tempo delle prove a  $T=420$  °C e  $P=1$  bar.

Per entrambe le prove, il valore ricavato oscilla tra 10,7 e 11,9 °C/min. Ciascuna prova ha avuto una durata totale di 150 minuti.

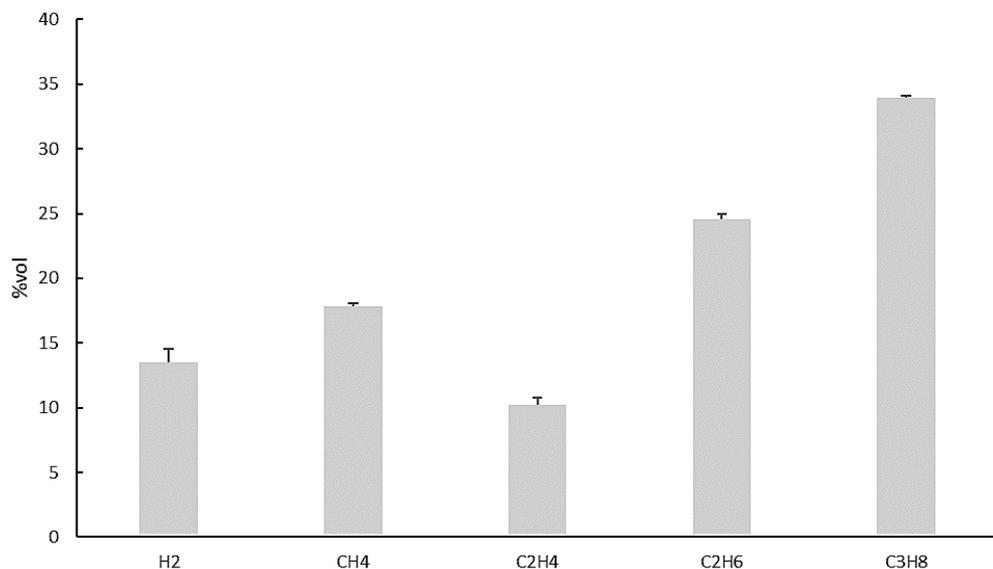
Successivamente è stata calcolata la ripartizione percentuale delle tre fasi prodotte, come è possibile vedere in **Figura 56**.



**Figura 56** - Ripartizione delle fasi prodotte durante le prove a  $T=420\text{ °C}$  e  $P=1\text{ bar}$ .

Da 20 g iniziali di plastica sono state ottenute delle rese percentuali delle frazioni liquida e solida rispettivamente pari a 42 % wt e 21 % wt e una resa in frazione gassosa del 37 % wt. Tali rese sono in accordo con i dati reperiti in letteratura [33].

In **Figura 57** è riportata la composizione della miscela gassosa ottenuta dalla pirolisi della miscela LDPE/PP alla temperatura analizzata.



**Figura 57** - Composizione media della miscela gassosa in uscita dal reattore di pirolisi durante le prove a  $420\text{ °C}$ .

I principali componenti della miscela gassosa sono H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> e C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, indice di buone proprietà combustibili. Dalla pirolisi di poliolefine non si formano invece monossido di carbonio ed anidride carbonica poiché non è presente ossigeno nella catena carboniosa [39]. In riferimento alla fase liquida, il campione mostrato in **Figura 58** è caratterizzato da una minore viscosità e densità rispetto ai campioni raccolti alle prove condotte a temperature

maggiori. Ciò è dovuto alla bassa velocità di riscaldamento e all'elevato tempo di permanenza della fase gassosa all'interno del reattore che comportano un maggiore *cracking* dei prodotti di pirolisi costituiti da lunghe catene idrocarburiche, con conseguente formazione di catene più corte [57]. Nel caso della fase solida, invece, la resa risulta più elevata rispetto a quelle ottenute dalle prove condotte a temperature più alte (e di cui si discuterà nei paragrafi successivi) poiché il solido residuo risulta imbibito di olio, come è possibile notare dalla **Figura 58**. La bassa temperatura d'esercizio non ha permesso, infatti, una completa pirolisi del composto modello in esame. A conferma di ciò, durante la fase di pulizia del reattore con acetone si è osservato come il solido residuo, a contatto con il

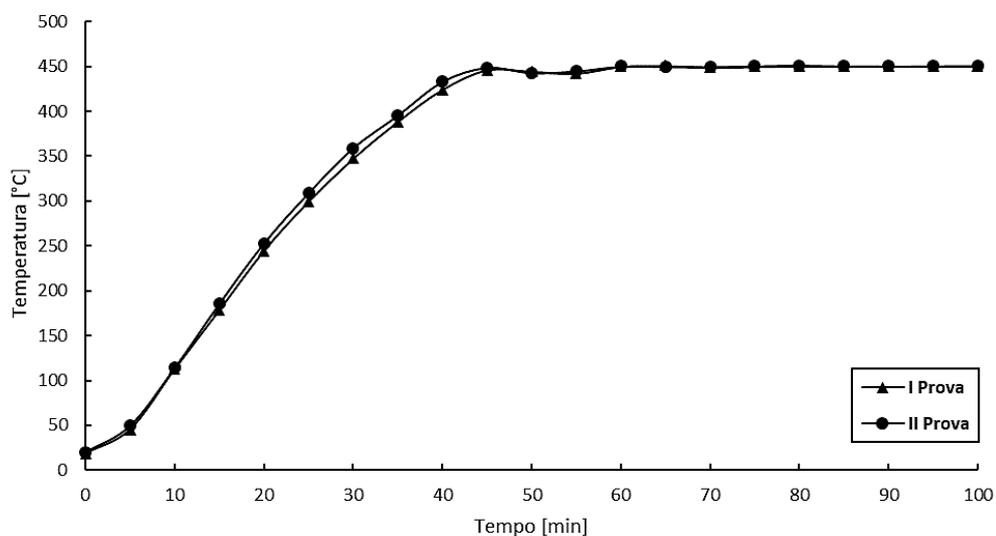


**Figura 58** - Frazioni liquida (a sinistra) e solida (a destra) ottenute dalle prove a  $T=420\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $P=1\text{ bar}$ .

solvente, si sia solubilizzato formando una pozza scura come nel caso già analizzato del bitume. Tale comportamento, invece, non è stato riscontrato nelle successive prove a temperatura maggiore. Inoltre, il solido raccolto è stato lasciato in stufa a  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  per due giorni nel tentativo di essiccarlo; ciò ha portato alla liquefazione della frazione oleosa/cerosa di cui era intriso, dando origine ad un liquido nero molto viscoso che a temperatura ambiente si è solidificato.

### Pirolisi a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$

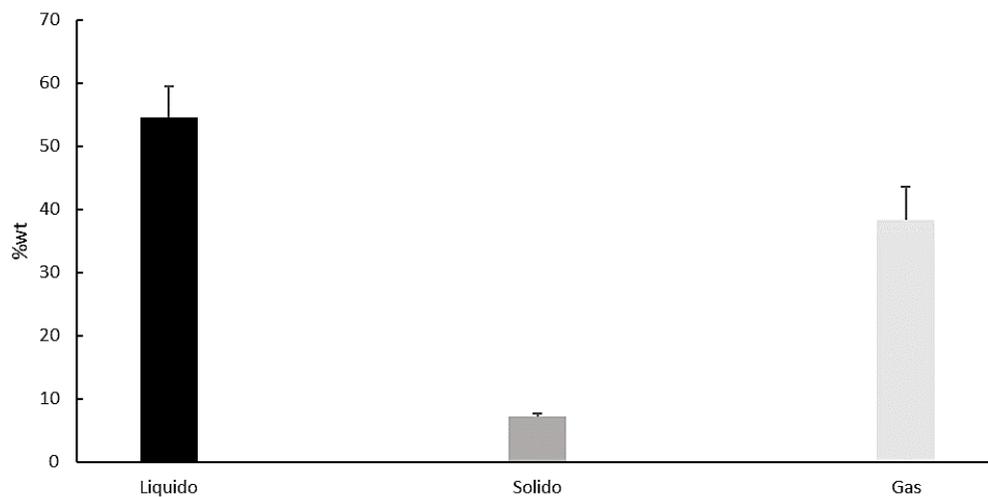
Il secondo set di prove è stato condotto alla temperatura di  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ . In **Figura 59** vengono mostrati i profili di temperatura ottenuti dalle prove sperimentali in esame.



**Figura 59** - Curve temperatura-tempo delle prove a  $T=450\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $P=1\text{ bar}$ .

Ogni prova ha avuto una durata complessiva di 100 minuti. In questo caso è stata calcolata una velocità di riscaldamento che per entrambe le prove varia tra un minimo di 11 ed un massimo di 11,8 °C/min. Tali valori risultano simili rispetto a quelli calcolati per le prove a 420 °C; ciò era prevedibile in quanto la differenza di temperatura tra il set di prove analizzato nel precedente paragrafo e quello in esame non risulta tale da mostrare significative variazioni nel controllo di temperatura.

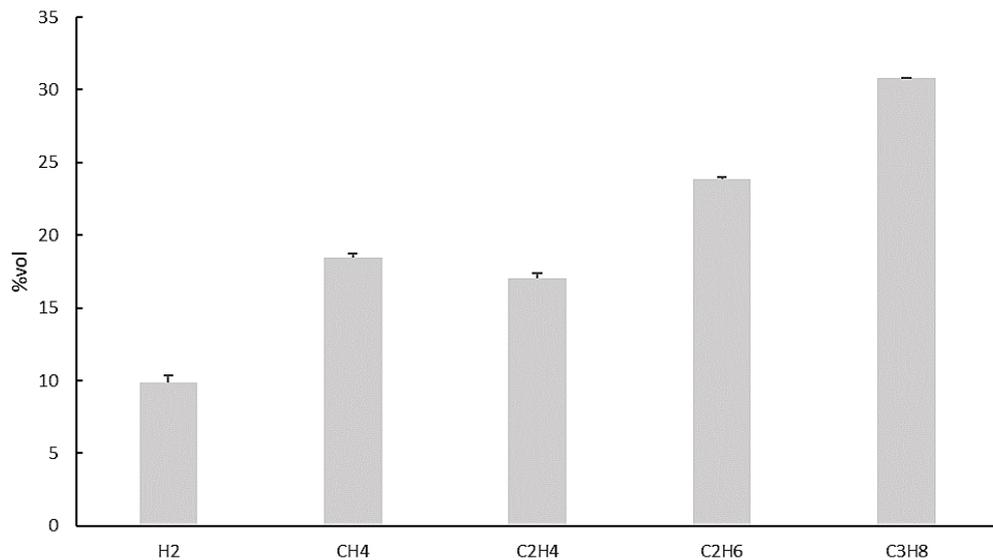
In **Figura 60** viene mostrata la ripartizione delle fasi prodotte dalla pirolisi del composto modello alla temperatura in esame.



**Figura 60** - Ripartizione delle frazioni prodotte durante le prove a  $T=450$  °C e  $P=1$  bar.

Alla temperatura di 450 °C si assiste ad un incremento, rispetto alla temperatura precedentemente analizzata, della frazione liquida dal 42 % wt al 55 % wt a scapito di quella solida, che diminuisce dal 21 % al 7 %. La resa in gas, invece, rimane pressoché invariata, con un minimo incremento dal 37 % al 38 %. Tale risultato, come già spiegato nel precedente paragrafo, risulta perfettamente in linea con l'aver recuperato un residuo solido di pirolisi più secco durante la fase di pulizia del sistema, indice, peraltro, di una pirolisi quasi completa del composto in esame.

Di seguito viene riportata la composizione media della frazione gassosa prodotta.



**Figura 61** - Composizione media della miscela gassosa in uscita dal reattore di pirolisi durante le prove a 450 °C.

Come è possibile notare in **Figura 61**, per questo set di prove si assiste ad una leggera diminuzione del contenuto di idrogeno e, anche in questo caso, alla presenza di un elevato contenuto di composti idrocarburici leggeri, con un incremento più significativo di etilene. Per quanto riguarda la fase “liquida” raccolta, come mostrato in **Figura 62**, in questo caso essa è costituita da una frazione oleosa ed una cerosa che risulta solida a temperatura



**Figura 62** - Frazioni liquida (a sinistra) e solida (a destra) ottenute dalle prove a  $T=450$  °C e  $P=1$  bar.

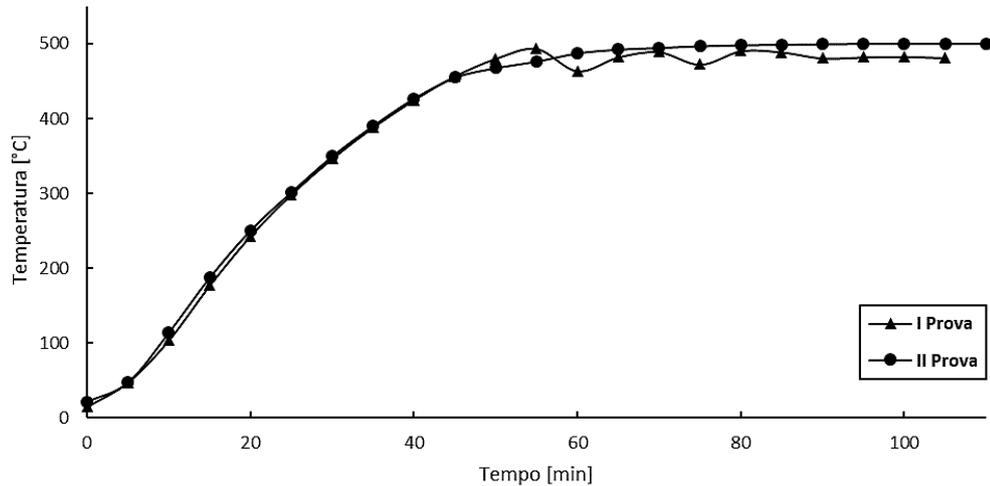
ambiente, contrariamente alla frazione liquida raccolta durante le prove a 420 °C. Una cera è un composto costituito principalmente da paraffine ad alto numero di atomi di carbonio ( $C>11$ ). La sua formazione è favorita a temperature più elevate in quanto prevale il meccanismo di trasferimento di idrogeno intermolecolare che si traduce nella formazione di paraffine; al contrario, a temperature più basse viene favorito il trasferimento di idrogeno intramolecolare che porta, invece, alla formazione di olefine [58].

In accordo con i dati di letteratura, la resa della frazione solida diminuisce all'aumentare della temperatura [29][53].

Diversamente dalla prova precedente il solido, mostrato in **Figura 62**, risulta asciutto e pulverulento.

*Pirolisi a 500 °C*

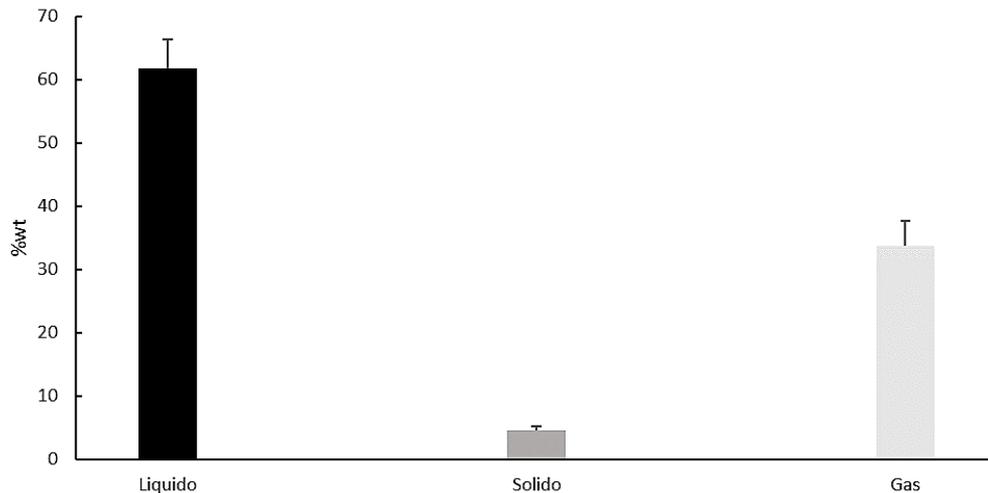
In **Figura 63** sono mostrati i profili di temperatura ottenuti dalle prove di pirolisi a 500 °C. In questo caso, ciascuna prova ha avuto una durata complessiva di 105 minuti.



**Figura 63** - Curve temperatura-tempo delle prove a  $T=500\text{ °C}$  e  $P=1\text{ bar}$ .

Le velocità di riscaldamento calcolate variano tra 9,9 e 10,8 °C/min. In questo caso si osservano delle oscillazioni di temperatura più accentuate in prossimità di quella operativa. Questo a causa di un più difficoltoso e meno efficiente controllo della temperatura.

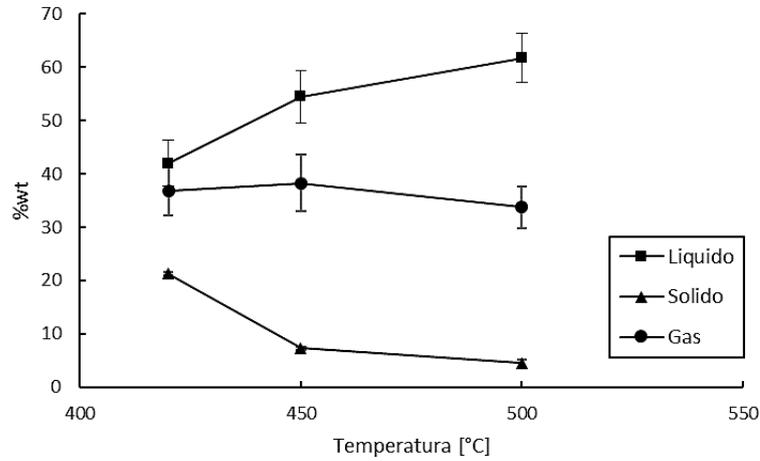
Di seguito viene riportata la ripartizione delle tre fasi prodotte.



**Figura 64** - Ripartizione delle frazioni prodotte durante le prove a  $T=500\text{ °C}$  e  $P=1\text{ bar}$ .

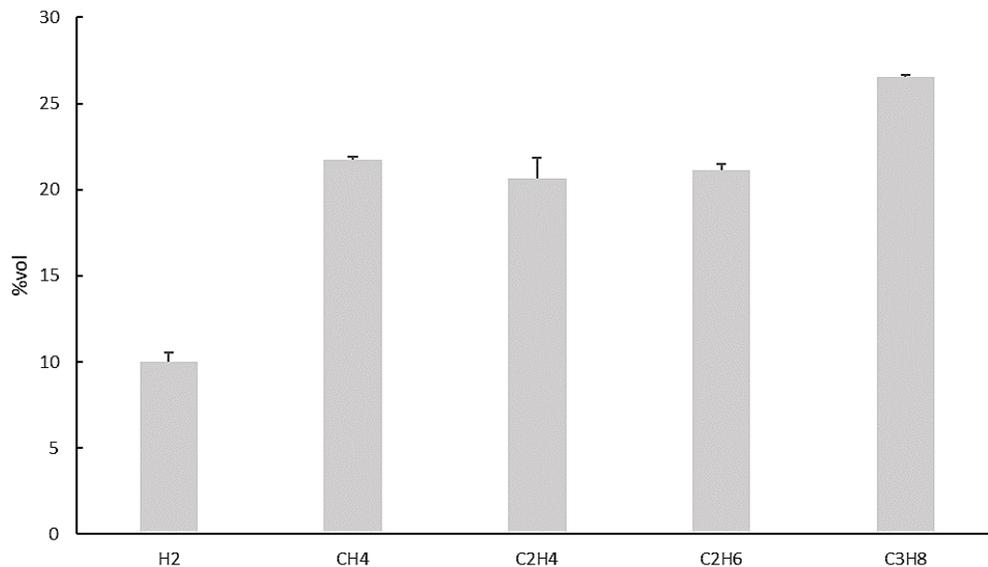
Anche in questo caso all'aumentare della temperatura operativa la percentuale di gas non cambia significativamente, diminuendo dal 38 % al 34 %. Inoltre si assiste ad un ulteriore incremento della resa in cera dal 55 % al 62 %, a discapito di quella in solido che diminuisce dal 7 % al 5 %. In **Figura 65** vengono confrontate le rese ottenute a ciascuna temperatura

operativa analizzata. Gli andamenti riportati risultano in accordo con quelli ottenuti dalla pirolisi di *Refuse Plastic Fuel* [33], composto paragonabile per natura e composizione a quello in esame.



**Figura 65** - Andamento delle rese dei prodotti di pirolisi ottenuti alle tre temperature operative analizzate.

Infine, vengono riportati i valori medi di composizione della miscela gassosa ottenuta dalla pirolisi a 500 °C.



**Figura 66** - Composizione media della miscela gassosa in uscita dal reattore di pirolisi durante le prove a 500 °C.

Come atteso, a temperatura maggiore si ha un ulteriore incremento del contenuto di idrocarburi leggeri (C-C<sub>2</sub>) a scapito di una lieve diminuzione del contenuto di propano a causa di reazioni di cracking secondarie che tendono a rompere le molecole più pesanti.

### 6.2.3 Poteri calorifici

Come è possibile notare dalla **Tabella 15**, i PCS della frazione solida variano tra 26,3 MJ/kg e 11,4 MJ/kg, mentre quelli della frazione liquida tra 45,1 MJ/kg e 46,1 MJ/kg.

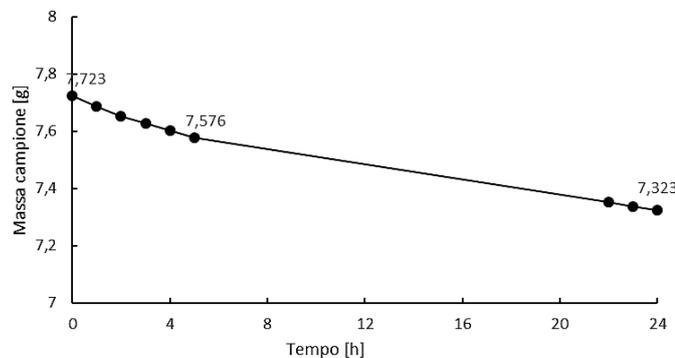
**Tabella 15** - Poteri calorifici delle frazioni pesanti prodotte a ciascuna temperatura di pirolisi.

Temperatura [ $^{\circ}$ C]	PCS <sub>Liquido</sub> [MJ/kg]	PCS <sub>Solido</sub> [MJ/kg]
420	46,1 $\pm$ 0,3	24,6 $\pm$ 0,8
450	45,1 $\pm$ 0,4	25,3 $\pm$ 0,2
500	45,2 $\pm$ 0,1	11,4 $\pm$ 0,5

Gli elevati valori dei PCS delle frazioni liquide ottenute alle differenti temperature operative ne evidenziano le buone proprietà combustibili; tuttavia, a causa della presenza di una non trascurabile frazione cerosa e, quindi, dell'elevata viscosità (soprattutto nel caso delle frazioni liquide raccolte alle temperature più elevate, come discusso al paragrafo precedente) sarebbe necessario un pre-riscaldamento prima dell'utilizzo.

### 6.2.4 Volatilità dell'olio combustibile

La procedura sperimentale seguita per lo studio della volatilità dell'olio combustibile prodotto durante la pirolisi a 420  $^{\circ}$ C (unico campione con assenza di frazione cerosa) risulta analoga a quanto visto per il bitume. I dati ottenuti sono riportati in **Figura 67**.



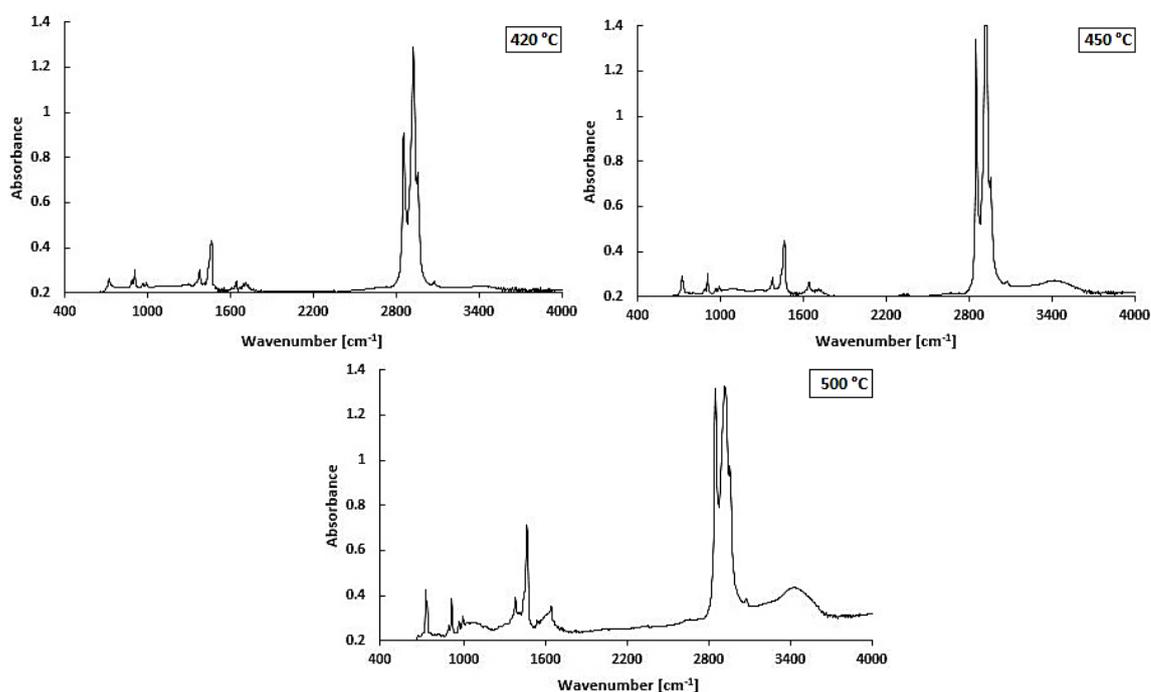
**Figura 67** - Diminuzione del peso nel tempo del campione liquido prodotto dalla pirolisi della miscela in esame alla temperatura di 420  $^{\circ}$ C.

Dalla precedente figura si evince una diminuzione di peso del 1,9 % nelle prime cinque ore ed una diminuzione totale pari al 5,2 %. Successivamente è stata condotta un'ulteriore misura calorimetrica del campione da cui si è misurato un PCS invariato rispetto al valore determinato dal campione di olio prima della prova di volatilità. Ciò suggerisce che i composti volatilizzati nell'arco delle ventiquattro ore non abbiano un elevato potere calorifico. In quest'ultimo caso, infatti, ciò avrebbe comportato una diminuzione più o meno

significativa del PCS del campione analizzato, come visto nel caso del campione di liquido ottenuto da pirolisi di bitume.

### 6.2.5 Analisi FTIR delle frazioni liquide

I campioni delle frazioni liquide prodotte a ciascuna temperatura di pirolisi analizzata sono stati caratterizzati mediante spettroscopia Infrarossa in Trasformata di Fourier (FTIR) con numero d'onda nell'intervallo 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  al fine di rilevarne vari gruppi funzionali e studiarne la composizione qualitativa. Gli spettri ottenuti sono mostrati in **Figura 68**.



**Figura 68** - Spettri FTIR dei campioni liquidi prodotti dalla pirolisi della miscela in esame a differenti temperature operative.

Come è possibile notare dalla precedente figura, tutti gli spettri sono qualitativamente simili per ogni temperatura di pirolisi nonostante a 420 °C il campione liquido raccolto non presentasse frazione cerosa. I picchi nell'intervallo 2854-2924  $\text{cm}^{-1}$ , caratteristico dello *stretching* del legame C-H, indicano la presenza di alcani. I picchi più piccoli, invece, compresi tra 1377-1640  $\text{cm}^{-1}$  e 721-909  $\text{cm}^{-1}$  indicano rispettivamente la presenza di composti aromatici e alcheni. Questi risultati sono simili a quelli ottenuti da Anuar Sharuddin *et al.* [59] e confermano come l'olio di pirolisi prodotto sia costituito principalmente da composti alifatici. In particolare, dati reperiti in letteratura evidenziano come l'olio pirolitico da plastica presenti un elevato contenuto di frazioni idrocarburiche appartenenti ai tagli della benzina (C6 – C12) e del diesel (C13 – C22). Ciò conferma come

il processo di pirolisi risulti ottimale nell'ottica della valorizzazione e del recupero dei rifiuti plastici [45]. Inoltre, a temperature relativamente più basse la fase liquida risulta ricca in olefine. L'elevata concentrazione di olefine nel campione di olio può avere diverse applicazioni industriali, in quanto esse costituiscono il *feedstock* per prodotti come l'acetato di vinile e l'acetaldeide, utilizzati come materia prima per sintetizzare nuovi polimeri. Infine, la presenza di polipropilene nel composto modello analizzato e l'elevato tempo di permanenza della fase gas nel reattore comporta la presenza di idrocarburi a catena ramificata nell'olio di pirolisi [52][57][58]. Ciò è indice di un elevato numero di ottano che rende l'olio di pirolisi un possibile combustibile.

Infine, è stata calcolata la densità del campione di olio raccolto a 420 °C come segue:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (18)$$

dove  $m$  è la massa del campione di olio e  $V$  è il suo volume. La massa è stata determinata alla temperatura controllata e costante di 25 °C. Il valore ottenuto è di 791 kg/m<sup>3</sup>.

#### 6.2.6 Analisi cinetica

La determinazione dei parametri cinetici del processo globale di decomposizione risulta fondamentale per una corretta progettazione dei reattori di pirolisi. Nel seguente paragrafo verranno analizzati i risultati ottenuti applicando due modelli cinetici iso-conversione: il modello CR modificato e quello OFW, discussi nel dettaglio al paragrafo 5.6.

##### *Coats-Redfern (CR): verifica ordine cinetico di reazione*

Per la determinazione dell'energia di attivazione e del fattore pre-esponenziale vengono utilizzati dei modelli cinetici in cui spesso si ipotizza un ordine cinetico di reazione unitario. Per questo motivo, si è deciso di verificare tale assunzione preliminarmente mediante il modello Coats-Redfern (CR) [44]. In **Figura 69** viene mostrato il grafico ottenuto diagrammando  $Y = \ln[-\ln(1-x)/T^2]$  in funzione di  $1/T$  alla velocità di riscaldamento di 10 °C/min (rappresentativa delle analisi svolte in laboratorio), considerando un *range* di conversioni compreso tra 0,2 e 0,8.

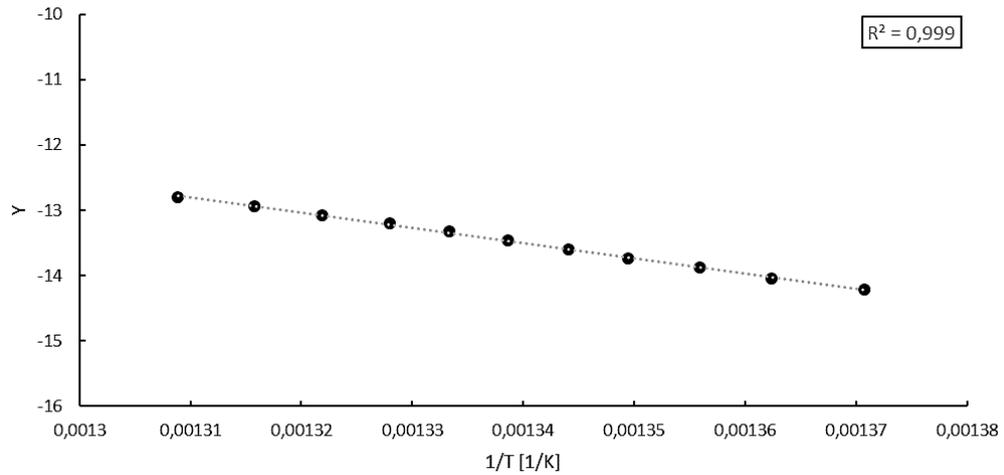


Figura 69 – Grafico  $Y=\ln[-\ln(1-x)/T^2]$  vs  $1/T$  alla velocità di riscaldamento di  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

La retta che interpola i dati ottenuti con il metodo CR, ipotizzando un ordine di reazione  $n=1$ , ha un coefficiente di correlazione  $R^2$  molto elevato e pari a 0,999. Quindi si può correttamente assumere che la pirolisi della miscela LDPE/PP in esame può essere considerata come unico step reattivo. Dunque, l'ipotesi dei modelli cinetici è verificata.

#### Coats-Redfern modificato

Diagrammando  $\ln[\beta/T^2]$  vs  $1/T$  alle tre diverse velocità di riscaldamento considerate ( $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  e  $40\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ) in un range di conversione compreso tra 0,3 e 0,8 si ottiene il grafico mostrato in Figura 70.

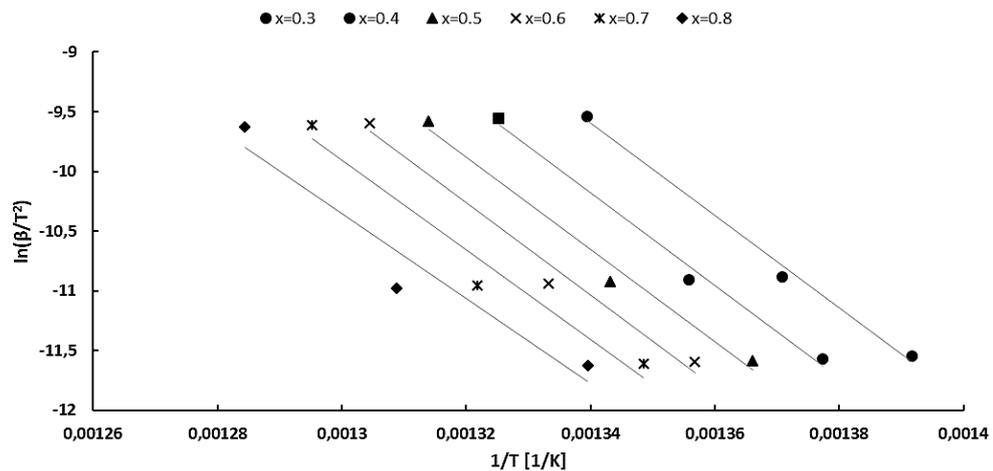


Figura 70 - Curve  $\ln(\beta/T^2)$  vs  $1/T$  a conversione fissata [56].

Per ogni valore di conversione si ottengono tre punti, rappresentativi delle tre diverse velocità di riscaldamento, che vengono fittati da una retta; ricavando graficamente la pendenza e l'intercetta delle rette interpolanti e sostituendo questi valori nell'equazione (11) è possibile calcolare l'energia di attivazione apparente ed il fattore pre-esponenziale. Non sono stati considerati valori di conversione esterni al range analizzato in quanto,

considerando il *fitting* non ottimale ottenuto, essi potevano portare a dei valori dei parametri cinetici non corretti e/o ad una non corretta interpretazione del processo di degradazione termica. I risultati ottenuti sono riassunti in **Tabella 16** per i sei valori di conversione considerati. I valori medi dell'energia di attivazione e del fattore pre-esponenziale sono stati determinati rispettivamente calcolando la media aritmetica e la media logaritmica.

**Tabella 16** - Parametri cinetici determinati mediante il modello CR modificato [56].

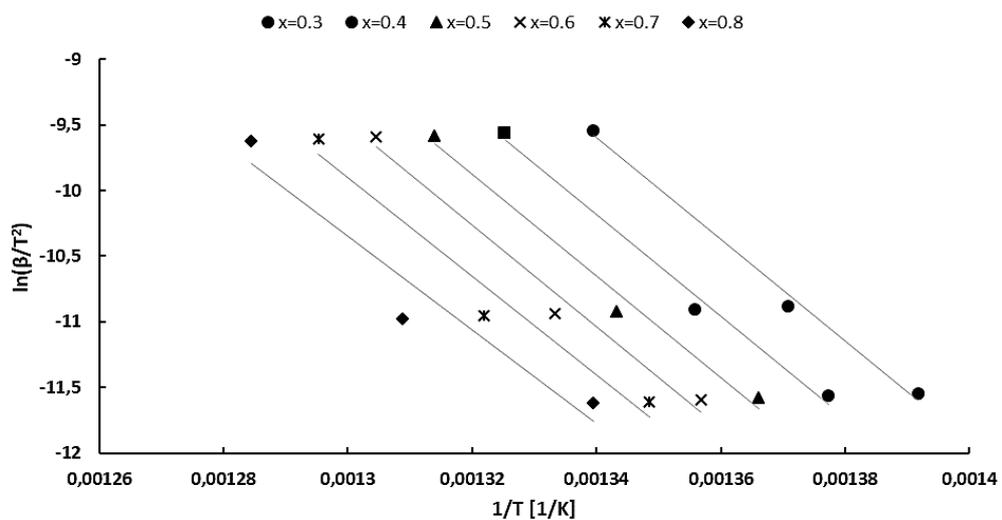
Conversion Ratio	$E$ [kJ/mol]	$A$ [1/min]	$R^2$
0,3	321,8	3,14E+22	0,9937
0,4	322,9	3,01E+22	0,9915
0,5	322,4	2,33E+22	0,9844
0,6	321,0	1,69E+22	0,9813
0,7	311,7	3,31E+21	0,9609
0,8	295,9	2,28E+20	0,9310
Mean	<b>316,0</b>	<b>8,09E+21</b>	

### Ozawa-Flynn-Wall (OFW)

Il metodo OFW risulta uno dei più comuni ed accettati per la stima dei parametri cinetici basati sulle analisi termogravimetriche [33][46].

Per condurre l'analisi cinetica alle tre diverse velocità di riscaldamento (5 °C/min, 10 °C/min e 40 °C/min), è stato considerato un range di conversione compreso tra 0,3 e 0,8.

Diagrammando  $\ln(\beta)$  vs  $1/T$  a conversione fissata, si ottiene il grafico mostrato in **Figura 71**.



**Figura 71** – Curve  $\ln(\beta)$  in funzione di  $1/T$  a fissata conversione [56].

La **Tabella 17** riporta i valori di  $E$  e di  $A$  calcolati per i sei valori di conversione considerati in maniera analoga a quanto visto al paragrafo precedente. Anche in questo caso, i valori medi dell'energia di attivazione e del fattore pre-esponenziale sono stati determinati rispettivamente calcolando la media aritmetica e la media logaritmica.

*Tabella 17 - Parametri cinetici determinati mediante il modello OFW [56].*

<i>Conversion Ratio</i>	<i>E [kJ/mol]</i>	<i>A [1/min]</i>	<i>R<sup>2</sup></i>
0,3	317,5	1,74E+22	0,9941
0,4	318,6	1,69E+22	0,9921
0,5	318,5	1,40E+22	0,9898
0,6	317,0	9,88E+21	0,9826
0,7	309,3	2,49E+21	0,9705
0,8	287,9	6,68E+19	0,9321
<i>Mean</i>	<b>311,5</b>	<b>4,35E+21</b>	

### 6.2.7 Bilancio energetico

Anche in questo caso sono state calcolate le rese energetiche dei prodotti di pirolisi al fine di valutare come il contenuto energetico iniziale dei pellet di plastica si ripartisce tra le tre frazioni prodotte. I risultati sono riassunti in **Tabella 18**. Il calcolo dei PCS e dei PCI dei prodotti di pirolisi risulta analogo a quanto visto per il bitume al paragrafo 6.1.7.

$E_{\text{plastica}}$  è costante per ogni prova sperimentale analizzata e pari a 0,852 MJ. I rendimenti energetici, quindi, sono stati calcolati mediante l'equazione (15).

*Tabella 18 - Rese energetiche dei prodotti di pirolisi a differenti temperature [56].*

<i>Pyrolysis temperature [°C]</i>	<i>Energy Yields [%]</i>		
	<i>Oil</i>	<i>Solid</i>	<i>Gas</i>
420	43,0	7,4	37,8

I risultati riportati nella precedente tabella sono relativi alla sola pirolisi alla temperatura di 420 °C in quanto l'analisi elementare è stata condotta solo sulle frazioni prodotte da questa prova sperimentale. Come è possibile notare, la maggior parte del contenuto energetico iniziale si ripartisce tra le frazioni liquida e gassosa. La somma dei rendimenti energetici è di poco inferiore a 100 per l'approssimazione dell'equazione (16) e per l'assenza di composti solforati nella frazione gassosa (non rilevata mediante analisi cromatografica). Come nel caso già analizzato del bitume, anche per la miscela in esame è stata studiata la potenzialità del processo di autosostenersi. Il calcolo del contenuto energetico della frazione gassosa prodotta e i limiti inferiore e superiore con cui confrontarlo sono analoghi a quanto visto al

paragrafo 6.1.7. In questo caso, il PCS del composto modello in esame (non noto a priori come nel caso del bitume) è stato stimato sulla base dell'analisi elementare discussa al paragrafo 6.2 come segue [49]:

$$PCS = 32.780C + 142.107H + 9.257S \quad (19)$$

I risultati sono riassunti in **Tabella 19**.

*Tabella 19 - Confronto tra contenuto energetico del gas prodotto e limite energetico inferiore/superiore per valutare il potenziale di autosostenersi del processo [56].*

Pyrolysis temperature [°C]	Gas LHV [MJ/kg]	Gas Energy Content [MJ/kg]	Energy demand of the process [MJ/Kg]	
			min	max
420	46,4	17,7	2,7	6,8
450	45,3	18,4		
500	46,2	15,6		

I valori calcolati evidenziano che il gas di pirolisi prodotto potrebbe essere sufficiente per autosostenere il processo in quanto il contenuto energetico del gas risulta maggiore della richiesta energetica del processo ad ogni temperatura di pirolisi analizzata. Il contenuto energetico del gas risulta inferiore alla temperatura di pirolisi più elevata a causa della diminuzione del contenuto di idrogeno. Questa analisi preliminare mostra il potenziale della plastica come materia prima e, soprattutto, il grande potenziale della pirolisi come tecnologia per il trattamento e la valorizzazione dei rifiuti plastici.

#### 6.2.8 Caso studio su rifiuti plastici industriali: Teloni e CDR

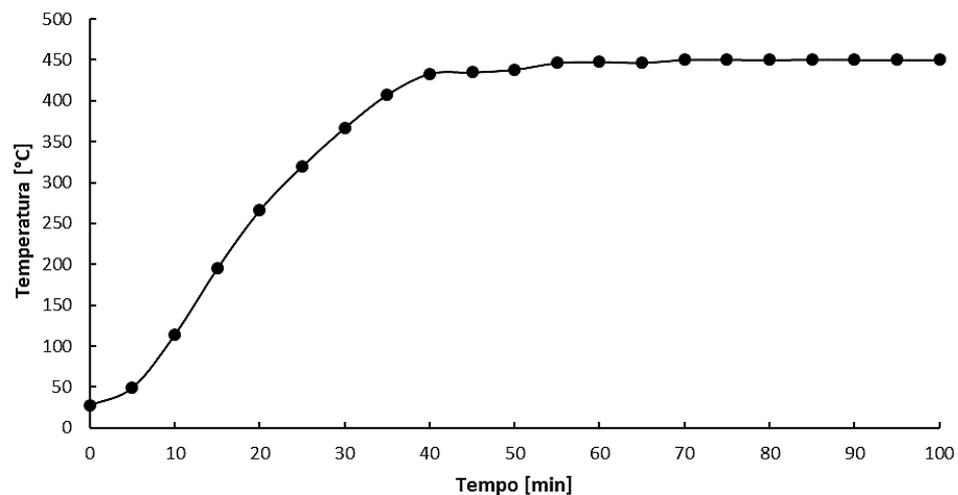
Una parte della sperimentazione durante tale progetto di ricerca è stata dedicata al caso studio riguardante due composti modello forniti dalla società *Archimede S.r.l.* Il principale obiettivo ha riguardato lo studio delle rese del processo in esame su materie prime equiparabili a quelle trattate in un possibile impianto su scala industriale. I composti modello utilizzati durante le prove sperimentali sono: teloni dismessi di varia natura ed un miscuglio di materiali solidi di scarto a costituire un campione rappresentativo di Combustibile Derivato da Rifiuti (CDR).

Vista la natura dei composti modello in esame, le temperature operative sono state scelte sulla base dei risultati ottenuti dalla pirolisi della miscela di LDPE/PP precedentemente discussa. Dall'analisi termogravimetrica, la temperatura di picco relativa alla curva DTG ottenuta alla velocità di riscaldamento di 10 °C/min è di circa 475 °C (vedi **Tabella 14**). Per tale motivo si è deciso di realizzare le prove sperimentali su teloni e CDR nell'intorno di quest'ultima temperatura. In particolare, le prove sperimentali relative ai teloni sono state

condotte a 450 °C, mentre quelle relative al CDR a 450 °C e 500 °C. Ciò ha permesso di studiare l'effetto della temperatura operativa sul processo di pirolisi.

### Teloni

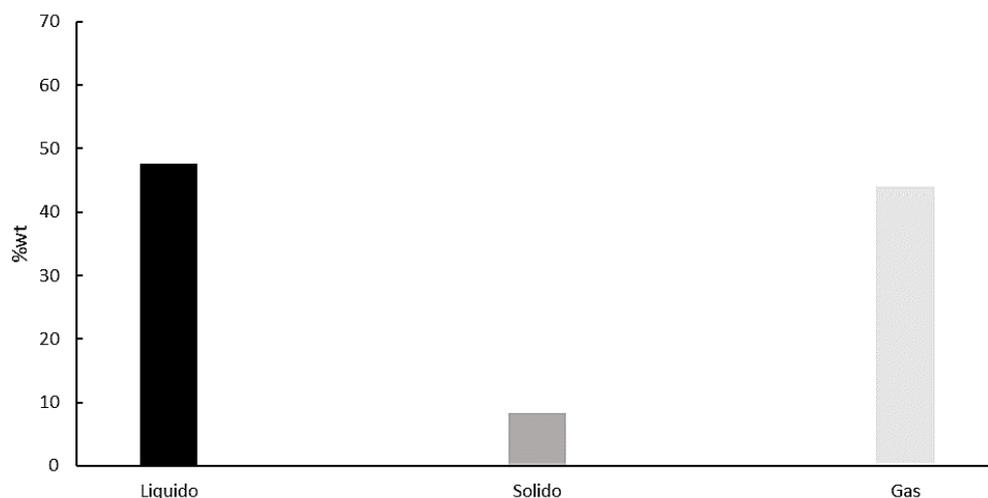
I teloni analizzati, provenienti per lo più da aziende agricole siciliane, sono di varia origine. In **Figura 72** è mostrato il profilo di temperatura ottenuto monitorando tale parametro ad intervalli di 5 minuti. Sono stati caricati 15 g del composto modello in esame all'interno del reattore, opportunamente triturato in maniera tale da ridurre le dimensioni e facilitarne la movimentazione all'interno del reattore. La prova sperimentale ha avuto una durata complessiva di 100 minuti.



**Figura 72** - Curva temperatura-tempo della pirolisi di teloni alla temperatura di 450 °C e  $P=1$  bar.

La velocità di riscaldamento ricavata risulta pari a 11,4 °C/min, in linea con quanto visto finora con le altre analisi sperimentali analizzate.

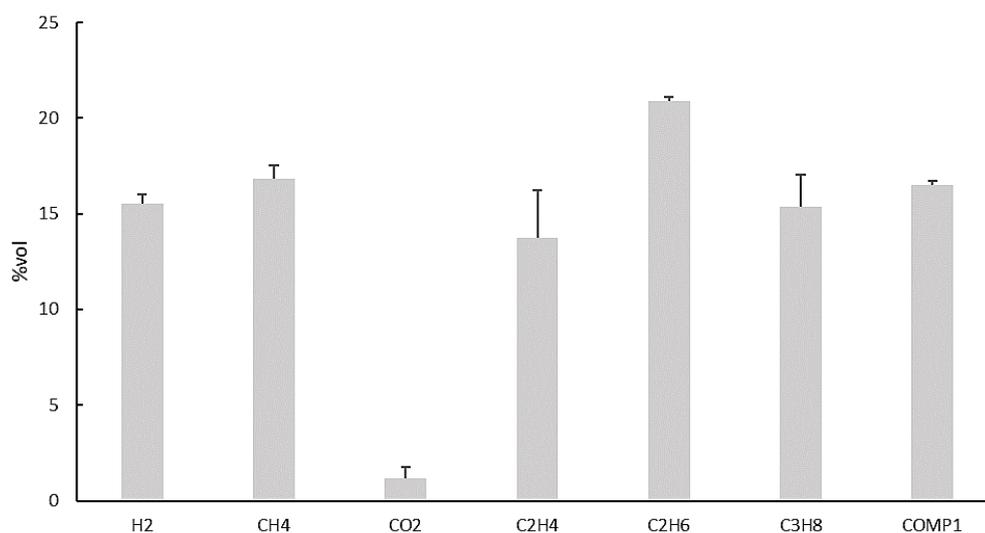
In **Figura 73** sono riportate le rese percentuali dei prodotti di pirolisi ottenuti.



**Figura 73** - Ripartizione delle fasi prodotte dalla pirolisi di teloni a  $T= 450$  °C e  $P= 1$  bar.

Dai 15 g iniziali del composto modello in esame sono state ottenute delle rese percentuali di liquido, solido e gas rispettivamente pari a 48 %wt, 8 %wt e 44 %wt. In particolare, la frazione liquida raccolta è caratterizzata da viscosità e densità visibilmente maggiori rispetto ad un comune olio combustibile a causa della formazione di composti cerosi, in linea con quanto osservato nel caso della pirolisi della miscela di LDPE/PP.

Di seguito sono riportati i risultati dell'analisi cromatografica della frazione gassosa prodotta.



**Figura 74** - Composizione della miscela gassosa prodotta dalla pirolisi di teloni a  $T=450$  °C e  $P=1$  bar.

I principali costituenti della miscela gassosa sono H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> e COMP1 (componente rilevato tramite analisi cromatografica ma non calibrato). Sulla base del tempo di ritenzione si può ipotizzare che sia un composto idrocarburico leggero (C-C3), verosimilmente un alchene. Inoltre, sono state riscontrate piccole tracce di CO<sub>2</sub> derivanti, probabilmente, dalla presenza di ossigeno nella catena carboniosa del materiale polimerico costituente il composto modello in esame.

### *CDR*

Il Combustibile Derivato da Rifiuti (CDR) è il prodotto finale di un processo lavorativo che vede, a partire da rifiuti non pericolosi, la creazione di un composto che possa generare energia pulita, rinnovabile, a basso costo e riutilizzabile in vari settori. Il termine CDR può sembrare improprio in quanto la normativa attualmente in vigore non ne consente più la produzione. Tuttavia, dal punto di vista della caratterizzazione merceologica, il composto modello analizzato è a tutti gli effetti assimilabile al CDR. In **Tabella 20** viene mostrata la composizione del composto pirolizzato.

Tabella 20 - Composizione del CDR in esame.

Componente	%wt
Carta/Cartone	45
Plastica	30
Organico	6
Lignocellulosici	5
Poliaccoppiati	4
Tessili	7
Gomme	3

Nello specifico, per la plastica sono stati utilizzati dei pellet di PET, per l'organico della buccia di zuccina, per i lignocellulosici del sughero, per i poliaccoppiati tetrapak commerciale, per i tessili garza medica e per le gomme degli elastici.

Di seguito verranno analizzati i risultati della pirolisi di CDR alla temperatura operativa di 450 °C. La **Figura 75** mostra il profilo di temperatura della prova sperimentale in analisi.

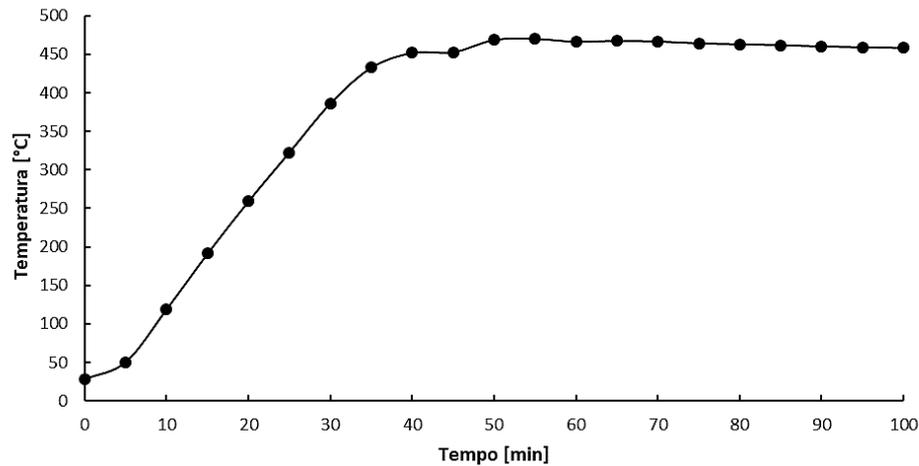


Figura 75 - Curva temperatura-tempo della pirolisi di CDR alla temperatura di 450 °C e P=1 bar.

In questo caso è stata stimata una velocità di riscaldamento di 11,7 °C/min. Di seguito sono, invece, mostrate la ripartizione delle fasi prodotte e la composizione della frazione gassosa.

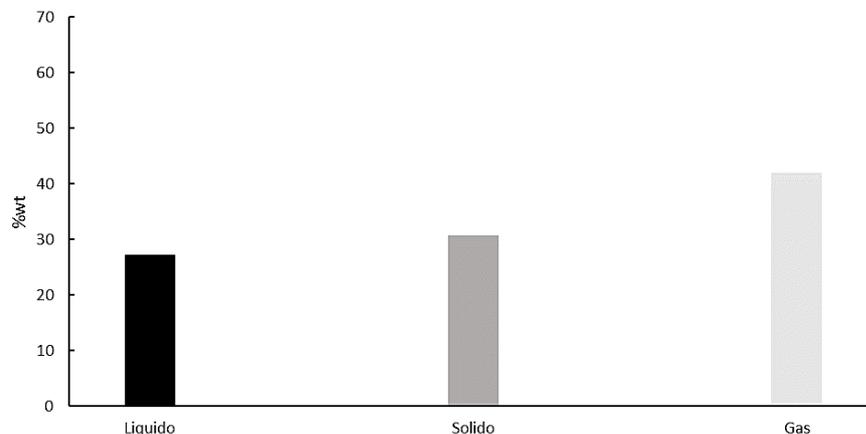
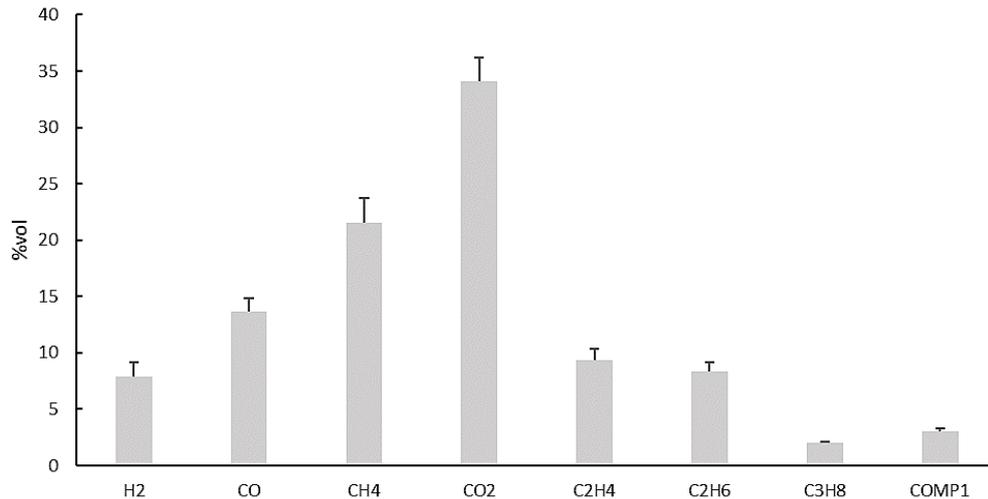


Figura 76 - Ripartizione delle fasi prodotte dalla pirolisi di CDR a T= 450 °C e P= 1 bar.



**Figura 77** - Composizione della miscela gassosa prodotta dalla prova di pirolisi di CDR a 450 °C e P=1 bar.

Come si evince dai risultati mostrati, i prodotti di pirolisi sono fortemente influenzati dal tipo di composto modello processato. In questo caso, infatti, la frazione solida è pari al 30,7 %wt e risulta decisamente maggiore rispetto a quella ottenuta dalla degradazione

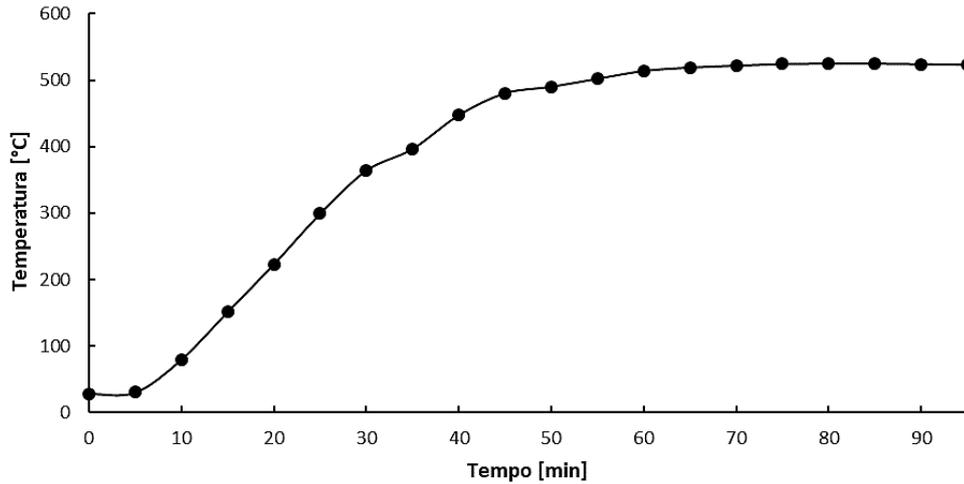


**Figura 78** - Solido residuo raccolto dalla prova di pirolisi di CDR a 450 °C.

termica dei teloni (8 %wt). Inoltre, la **Figura 78** mostra come in questo caso è stato raccolto un solido altamente eterogeneo e molto asciutto, al contrario del solido tipicamente pulverulento raccolto dalle prove di pirolisi sui teloni. Come conseguenza si è assistito ad una diminuzione della frazione liquida (27,3 %wt). La resa in gas, invece, è rimasta pressoché invariata e pari al 42 %wt. Inoltre, la frazione liquida in questo caso non presenta alcun residuo

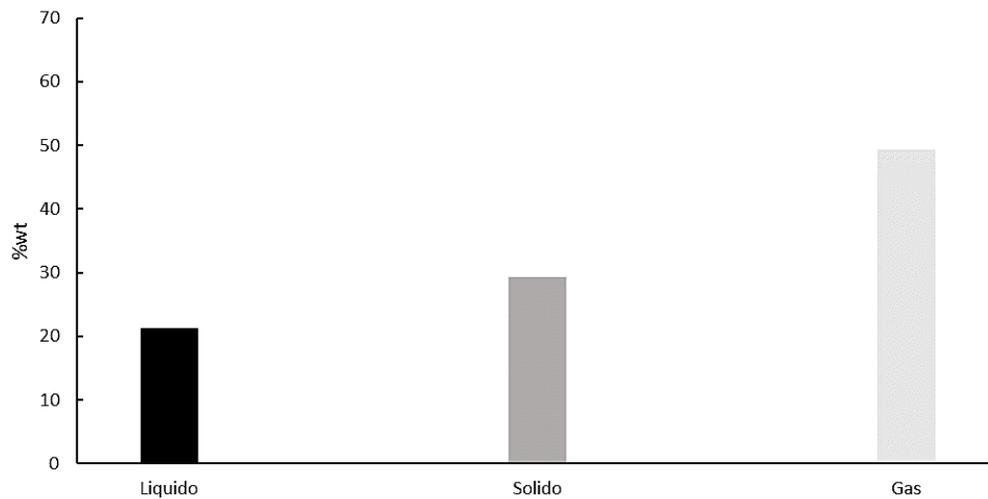
ceroso e risulta, a temperatura ambiente, visibilmente meno densa e meno viscosa rispetto all'olio ottenuto dalla pirolisi di teloni. Per quanto riguarda la composizione della frazione gassosa, anche in questo caso i costituenti principali sono H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> e COMP1 (con tempo di ritenzione simile al composto COMP1 visto nel caso dei teloni). In questo caso, però, come è possibile notare dalla **Figura 77**, sono presenti quantità non trascurabili di monossido (CO) e biossido di carbonio (CO<sub>2</sub>). Ciò implica una sostanziale diminuzione dei composti idrocarburici leggeri (C-C3). Tale risultato era prevedibile in quanto nel composto modello in esame è presente biomassa, ricca per natura di ossigeno.

In **Figura 79** è mostrato il grafico temperatura-tempo relativo alla pirolisi di CDR condotta a 500 °C.



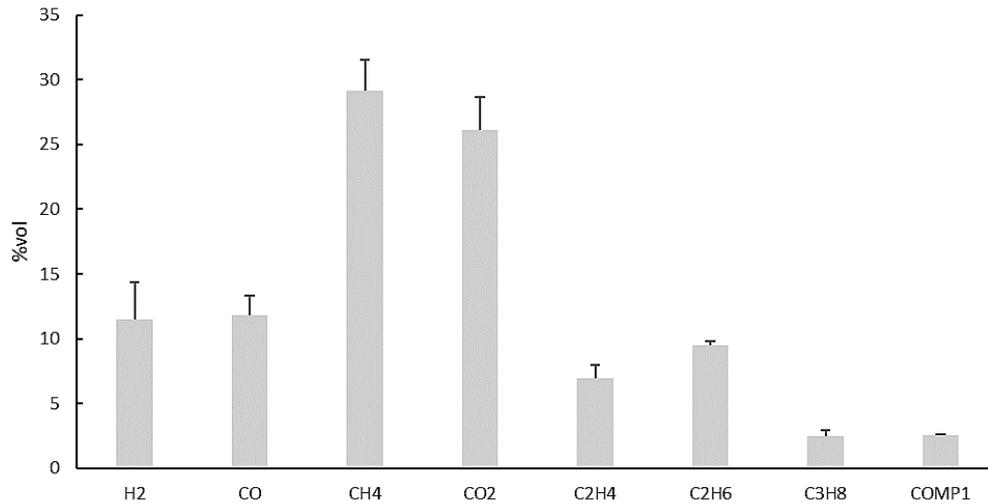
*Figura 79 - Curva temperatura-tempo della prova di pirolisi di CDR a  $T=500\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $P=1\text{ bar}$ .*

La velocità di riscaldamento calcolata in questo caso è risultata pari a  $12,2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . In **Figura 80** viene riportata la ripartizione delle tre fasi prodotte.



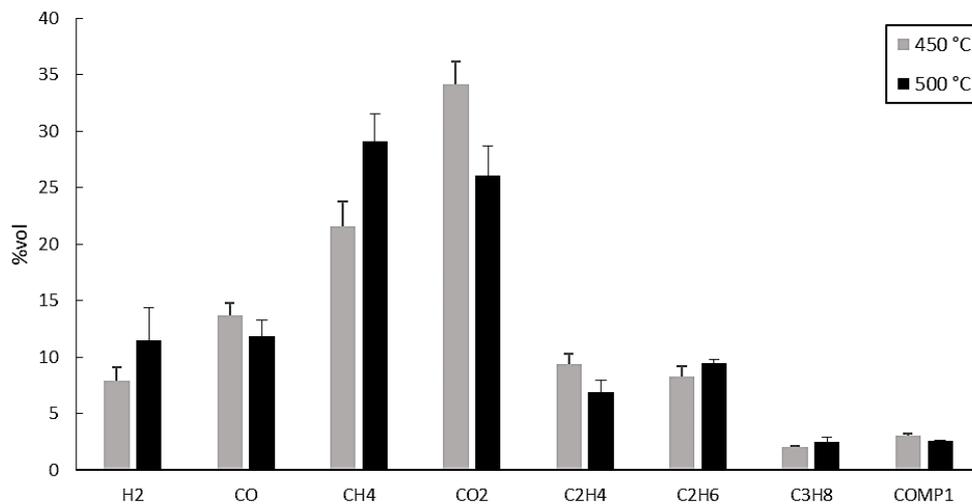
*Figura 80 - Ripartizione delle fasi prodotte dalla pirolisi di CDR a  $T=500\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $P=1\text{ bar}$ .*

Come previsto, all'aumentare della temperatura operativa si assiste ad un incremento della frazione gassosa, che aumenta dal 42 %wt a  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  al 49 %wt a  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a scapito di una diminuzione di quella liquida, che varia dal 27 %wt al 21 %wt. La frazione solida, invece, non subisce significative variazioni tra le due prove sperimentali, con una diminuzione dal 31 %wt al 29 %wt. Anche in questo caso è stato ottenuto un solido eterogeneo e asciutto. Infine, in **Figura 81** vengono riportati i valori di composizione della miscela gassosa prodotta.



**Figura 81** - Composizione della miscela gassosa prodotta dalla prova di pirolisi di CDR a 500 °C e P=1 bar.

La composizione della fase gassosa presenta variazioni anche significative rispetto a quella prodotta durante la pirolisi a 450 °C. Anche in questo caso, i componenti principali della miscela gassosa sono H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> e COMP1. Per un più immediato paragone, in **Figura 82** vengono messe a confronto le composizioni delle frazioni gassose prodotte alle due differenti temperature di pirolisi in esame.



**Figura 82** – Composizioni a confronto delle miscele gassose prodotte dalla pirolisi di CDR a differenti temperature.

Come è possibile notare dalla precedente figura, si assiste ad un incremento dei componenti più leggeri (H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>) e ad una conseguente generale diminuzione dei composti idrocarburici più pesanti. Inoltre, si nota anche una diminuzione dei composti ossigenati.

### 6.3 Conclusioni

Dallo studio della *slow pyrolysis* di rifiuti è emerso come tale processo costituisca un metodo per la valorizzazione di questi ultimi molto promettente. Da tale processo, infatti, si ottengono prodotti ad alto valore aggiunto a partire da *feedstock* che, altrimenti, dovrebbero essere smaltiti o commercializzati ad un valore nettamente inferiore. Proprio nell'ottica di una valorizzazione dei prodotti di pirolisi, si è proceduto alla caratterizzazione delle tre frazioni pirolitiche: liquido, solido e gas. In particolare, dall'analisi termica è emerso come le fasi liquide abbiano PCS superiori ai 40 MJ/kg per ciascuna temperatura operativa analizzata. Essi variano da un minimo di 43 MJ/kg ad un massimo di 44,1 MJ/kg per il bitume e tra 45,1 MJ/kg e 46,1 MJ/kg per l'olio pirolitico ottenuto da pirolisi della miscela LDPE/PP. Ciò è indice di buone proprietà combustibili della frazione liquida. Anche le frazioni solide hanno mostrato valori del PCS elevati, compresi tra 34,7 MJ/kg e 35,6 MJ/kg per il *char* da bitume e tra 11,4 MJ/kg e 25,3 MJ/kg per il *char* da plastica. Relativamente alla ripartizione dei prodotti di pirolisi, si è visto come questi ultimi siano influenzati dalla temperatura operativa e dal tipo di *feedstock* processato. Nel caso del bitume, i risultati migliori sono stati ottenuti alla temperatura di 550 °C in cui si è avuta una ripartizione pressoché equa tra le tre fasi prodotte (31 %wt liquido, 33 %wt solido e 36 %wt gas). La miscela gassosa prodotta per ciascuna temperatura operativa analizzata è costituita principalmente da H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> e C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> con una resa che aumenta all'aumentare della temperatura, come atteso. Per quanto riguarda le rese da pirolisi di plastica, anche in questo caso alla temperatura operativa maggiore analizzata si è riusciti a massimizzare la percentuale in liquido e gas ed a minimizzare quella in solido. Di contro, si è visto come all'aumentare della temperatura si abbia un incremento significativo di frazione cerosa. La sua formazione, infatti, è favorita a temperature più elevate in quanto prevale il meccanismo di trasferimento di idrogeno intermolecolare che si traduce nella formazione di paraffine ad elevato numero di atomi di carbonio [58]. Tale fenomeno porta ad una più complessa gestione dell'apparato sperimentale a causa di ostruzioni lungo la linea e ad una difficile fase di raccolta della frazione liquida-cerosa. Per tale motivo, nella pirolisi di materiali plastici, risulta fondamentale ottimizzare la temperatura operativa in maniera da minimizzare la produzione di frazione cerosa. In quest'ottica, quindi, la temperatura che ha prodotto i migliori risultati è quella di 420 °C (42 %wt liquido, 21 %wt solido e 37 %wt gas) alla quale non si è ottenuto residuo ceroso. La miscela gassosa prodotta è costituita da H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> e C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>. Inoltre, da dati reperiti in letteratura si evince come la fase oleosa ottenuta

presenti un elevato contenuto di frazioni idrocarburiche appartenenti ai tagli della benzina (C6 – C12) e del diesel (C13 – C22) che conferma come il processo di pirolisi risulti ottimale nell'ottica della valorizzazione e del recupero dei rifiuti plastici [45]. Inoltre, a temperature relativamente più basse la fase liquida risulta ricca in olefine. L'elevata concentrazione di olefine nel campione di olio può avere diverse applicazioni industriali, in quanto esse costituiscono il *feedstock* per prodotti come l'acetato di vinile e l'acetaldeide, utilizzati come materia prima per sintetizzare nuovi polimeri. Tali risultati sono stati qualitativamente confermati dalle analisi FTIR sui campioni liquidi raccolti. Infine, la presenza di polipropilene nel composto modello analizzato e l'elevato tempo di permanenza della fase gas nel reattore comporta la presenza di idrocarburi a catena ramificata nell'olio di pirolisi [52][57][58]. Ciò è indice di un elevato numero di ottano che rende l'olio di pirolisi un possibile combustibile.

Dal bilancio energetico effettuato si è visto come, sia nel caso di pirolisi di bitume sia nel caso di pirolisi della miscela LDPE/PP, il gas prodotto potrebbe autosostenere il processo. Inoltre, il contenuto energetico iniziale dei composti modello si concentra principalmente nelle frazioni liquide. Infine, dall'analisi cinetica condotta mediante metodo OFW sulla pirolisi di bitume sono stati stimati dei valori medi dell'energia di attivazione apparente e del fattore pre-esponenziale rispettivamente di 258,4 kJ/mol e  $5,77E-17 \text{ min}^{-1}$ . Nel caso della pirolisi della miscela LDPE/PP, invece, energia di attivazione apparente e fattore pre-esponenziale sono stati calcolati utilizzando il metodo Coats-Redfern (CR) modificato ed il metodo Ozawa-Flynn-Wall (OFW). Sono stati ricavati, rispettivamente, i seguenti valori: 315,978 kJ/mol;  $9,20E+21 \text{ min}^{-1}$  e 315,5 kJ/mol;  $4,35E+21 \text{ min}^{-1}$ .

Infine, dal caso studio sulla pirolisi di teloni è stato confermato come dalla pirolisi di *feedstock* costituiti da materiali plastici si ottiene una frazione gassosa ricca di composti idrocarburici e idrogeno e povera di composti ossigenati (in particolare mono- e biossido di carbonio). Al contrario, dalla pirolisi di CDR è emerso come la presenza di biomasse comporti un incremento significativo del contenuto di CO e CO<sub>2</sub>. In questo senso, un parametro fondamentale per migliorare la qualità della frazione gassosa prodotta è la temperatura operativa. Infatti, all'aumentare della temperatura di pirolisi si ha una diminuzione dei composti ossigenati ed un incremento dei composti idrocarburici leggeri (C-C3).

## 7. Pirolisi di biomasse

---

L'utilizzo di biomasse come *feed* per il processo di pirolisi risulta una valida alternativa all'uso di rifiuti poiché costituiscono una risorsa abbondante, pulita e ad impatto zero sulle emissioni nette di anidride carbonica, come discusso al capitolo 2. Uno dei principali svantaggi nel pirolizzare tali composti è legato alle non ottimali proprietà combustibili dei prodotti ottenuti a causa della presenza di composti ossigenati. Per tale motivo, i prodotti ottenuti da pirolisi di biomasse vengono spesso sottoposti a particolari processi di post-trattamento (cracking catalitico, idrodeossigenazione, metanazione ecc. [60]) per un *upgrading* o, ancora, utilizzati in ambiti diversi da quello energetico. Il *biochar*, ad esempio, può essere usato per aumentare la fertilità dei terreni colturali [15][21] o per migliorare le proprietà di materiali biocompositi [27]. Un'altra valida alternativa per l'*upgrading* dei prodotti di pirolisi è un processo di co-pirolisi della biomassa con rifiuti ad elevato contenuto carbonioso, come materie plastiche o pneumatici [31].

Nel seguente capitolo verranno analizzati i risultati delle prove sperimentali relativi alle materie prime classificabili come biomasse e/o contenenti una percentuale significativa di queste ultime. In particolare, lo studio del processo di pirolisi come metodo di valorizzazione di biomasse residuali e non, è il fulcro del PON *Biofeedstock* (vedi paragrafo 2.2) in cui si inquadra tale progetto di ricerca. Anche in questo caso, come spiegato al capitolo precedente, ciascuna prova sperimentale si è articolata in due fasi.

### 7.1 Scarto da industria alimentare: carrube

Secondo l'ultimo report "*World-Carob-Market Analysis, Forecast, Size, Trends and Insights*" pubblicato da *IndexBox* nel 2020 e aggiornato ad ottobre del 2021, nel 2018 il valore del mercato globale delle carrube si è attestato intorno ai 110 milioni di dollari. Nello stesso anno, la produzione mondiale di carrube è stata di 165 kt, con un incremento dell'1,8% rispetto all'anno precedente.

In riferimento allo stesso anno, i principali produttori di carrube sono il Portogallo (43 kt), l'Italia (29 kt) e la Spagna (23 kt), che insieme costituiscono il 58 % della produzione globale, seguiti da Marocco, Turchia, Grecia e Algeria, che ne rappresentano un ulteriore 35 %.

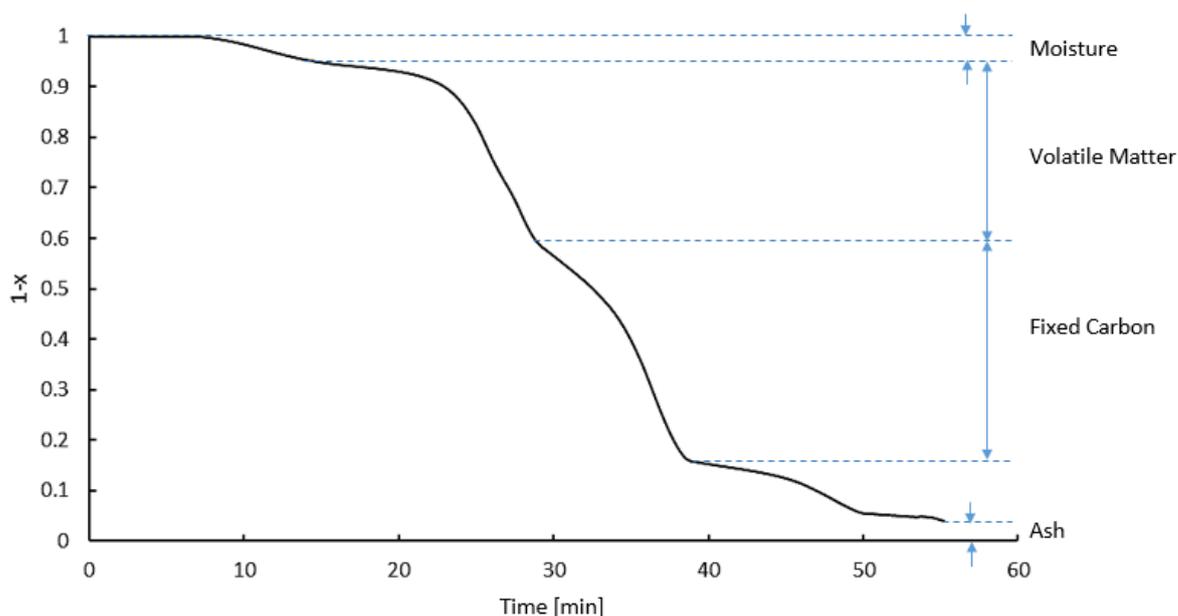
Con il continuo incremento della richiesta di tale composto principalmente nei settori farmaceutico ed alimentare, nel periodo 2018-2025 si prevede che il mercato manterrà l'attuale *trend*, con un tasso di crescita annuale composto (CAGR) previsto pari a +0,8 %.



**Figura 83** - Composto modello in esame: scarti di carrube.

Il composto modello analizzato (**Figura 83**), fornito dall'azienda palermitana *Caramelle Terranova Maestri caramellai dal 1890*, è costituito da scarti di carrube ottenuti a valle del processo di estrazione dello sciroppo per la produzione di caramelle. Per ciascuna prova sperimentale ne sono stati pirolizzati 20 g.

La **Figura 84** mostra la *proximate analysis* effettuata sul campione di biomassa in esame tramite analisi termogravimetrica. In questo caso  $100 \pm 5$  mg del campione sono stati riscaldati dalla temperatura ambiente fino a  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  in atmosfera inerte di azoto; solo nell'ultima parte dell'analisi è stata flussata aria per ossidare il campione e determinarne così il contenuto residuo di ceneri. Le percentuali che si andranno ad analizzare di seguito sono state calcolate su *air-dried basis*, trascurando quindi il contenuto di umidità ambiente. A seguito di ciò, il contenuto di carbonio fisso è stato determinato come complemento a 100 della somma dei contenuti di umidità, composti volatili e ceneri residue.

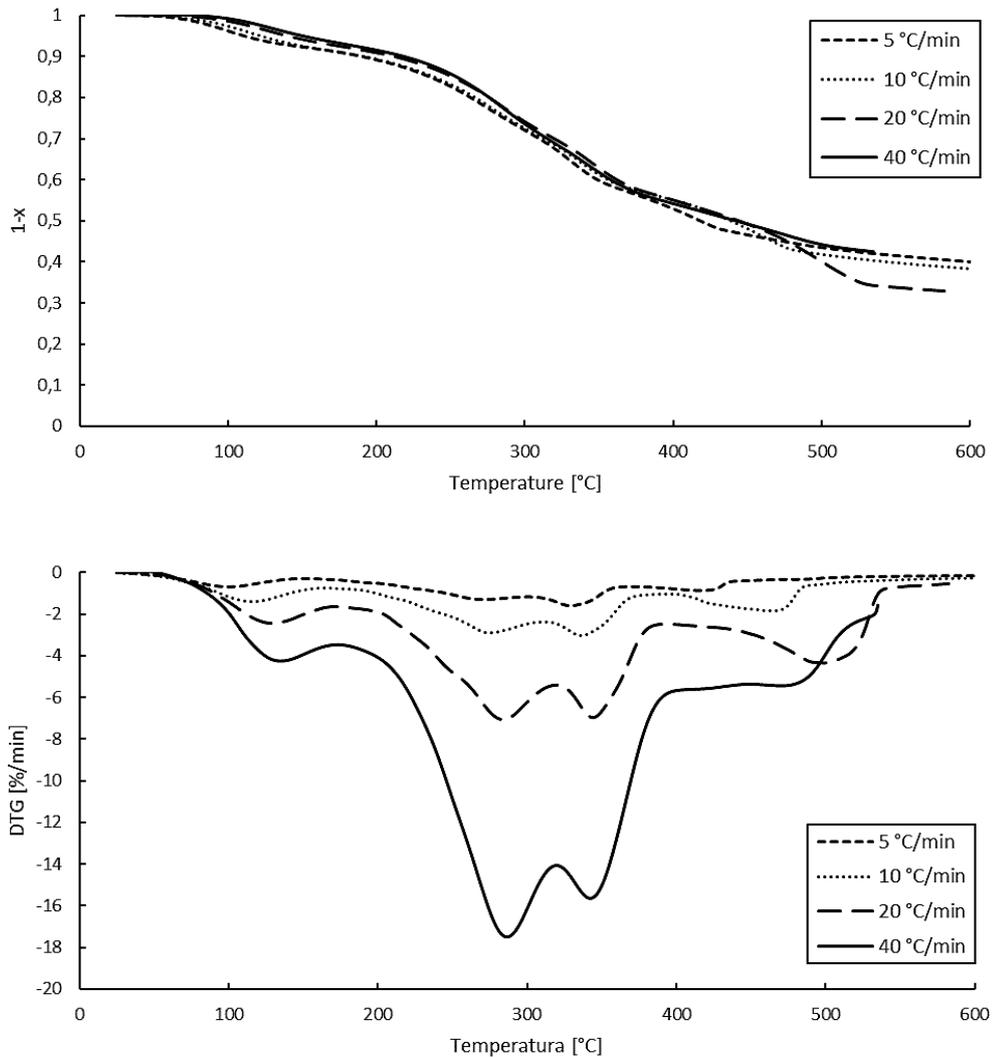


**Figura 84** - Proximate analysis effettuata sul composto modello in esame (*air-dried basis*) [61].

Il carbonio fisso è correlato alla resa della frazione solida, mentre i composti volatili sono correlati alla resa delle frazioni gassosa e liquida [62]. Come è possibile notare dalla precedente figura, il composto modello in esame è caratterizzato da un contenuto di umidità basso e pari al 5,1 %wt. Composti volatili e carbonio fisso, invece, sono pari rispettivamente al 38,3 %wt e al 52,8 %wt, rappresentando quindi più del 50 % del peso iniziale del campione in esame. Infine, le ceneri residue sono pari al 3,8 %wt.

### 7.1.1 Analisi termogravimetrica e scelta delle temperature operative

In **Figura 85** vengono mostrate le curve TG e DTG relative al composto modello in esame ottenute in atmosfera inerte, a diverse velocità di riscaldamento (5, 10, 20 e 40 °C/min), riscaldando  $90 \pm 5$  mg di campione dalla temperatura ambiente fino a 600 °C.



**Figura 85** - Curve TG e DTG per gli scarti di carrube ottenute a diverse velocità di riscaldamento.

Come è possibile notare dalla precedente figura, all'aumentare della velocità di riscaldamento si assiste ad uno *shift* delle curve TG e DTG verso destra ovvero verso valori di temperatura più elevati. Tale fenomeno, osservato anche nel caso dei precedenti composti modello già analizzati, è in questo caso meno evidente. Infatti, è possibile notare come all'aumentare della velocità di riscaldamento le curve TG siano quasi sovrapposte. Da ciò è possibile dedurre un più blando effetto di tale parametro sulla pirolisi del composto in esame. In particolare, per ciascuna velocità di riscaldamento la massa del campione inizia a

diminuire a partire da 100 °C circa. A tal proposito, il processo di pirolisi della biomassa lignocellulosica può essere suddiviso in tre macro-regioni:

- Rimozione dell'umidità e dei componenti volatili molto leggeri ( $T < 120$  °C);
- degradazione dell'emicellulosa (220 – 315 °C);
- decomposizione della lignina e della cellulosa (315 - 400°C) e degradazione della lignina ( $T > 450$  °C) [63].

In accordo con quanto appena analizzato (facendo riferimento alla curva DTG ottenuta a 10 °C/min), gli scarti di carruba in esame mostrano che la degradazione dell'emicellulosa avviene a 274,5 °C, mentre la decomposizione della lignina e della cellulosa e la degradazione della lignina avvengono rispettivamente a 336,3 °C e 464,5 °C. Nella tabella di seguito sono riassunte le temperature di picco e la relativa perdita di peso ottenuti dalle analisi termogravimetriche a differenti velocità di riscaldamento.

*Tabella 21 - Temperature di picco e perdita di peso caratteristiche del composto modello in esame a differenti velocità di riscaldamento.*

<i>Velocità di riscaldamento [°C/min]</i>	<i>Temperatura di picco [°C]</i>	<i>Perdita di peso [%]</i>
<b>5</b>	270,3 / 329,0 / 417,5	60,29
<b>10</b>	274,5 / 336,3 / 464,5	61,93
<b>20</b>	283,9 / 344,1 / 498,0	67,21
<b>40</b>	286,5 / 342,4 / 496,0	57,63

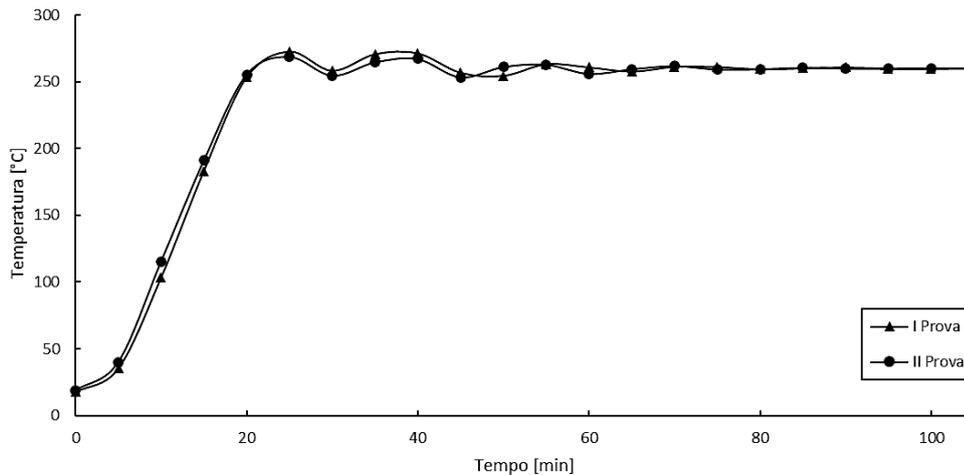
In **Tabella 21** sono riportate tutte le temperature di picco per ciascuna velocità di riscaldamento, ad eccezione di quelle nell'intorno dei 100 °C, caratteristiche della rimozione dell'umidità del composto (ininfluenti ai fini dell'analisi dei risultati). Come già accennato in precedenza, dai valori riportati in tabella è possibile notare come le temperature di picco si discostino relativamente poco tra una velocità di riscaldamento e l'altra e, quindi, tale parametro risulta poco influente sul processo di pirolisi.

Le temperature operative alle quali condurre le prove sperimentali di pirolisi lenta sul composto modello in esame sono state scelte sulla base delle curve TG e DTG ottenute alla velocità di riscaldamento di 10 °C/min. In riferimento ai valori riportati in **Tabella 21**, si è deciso di condurre tali prove a 280 °C, 340 °C e 400 °C, pirolizzando 20 g di composto. La temperatura di 400 °C è stata scelta come temperatura di compromesso tra il minor dispendio energetico necessario al riscaldamento del sistema (inferiore rispetto al caso di 464,5 °C) e la massimizzazione delle performance del processo di pirolisi.

### 7.1.2 Prove sperimentali di pirolisi

#### *Pirolisi a 280 °C*

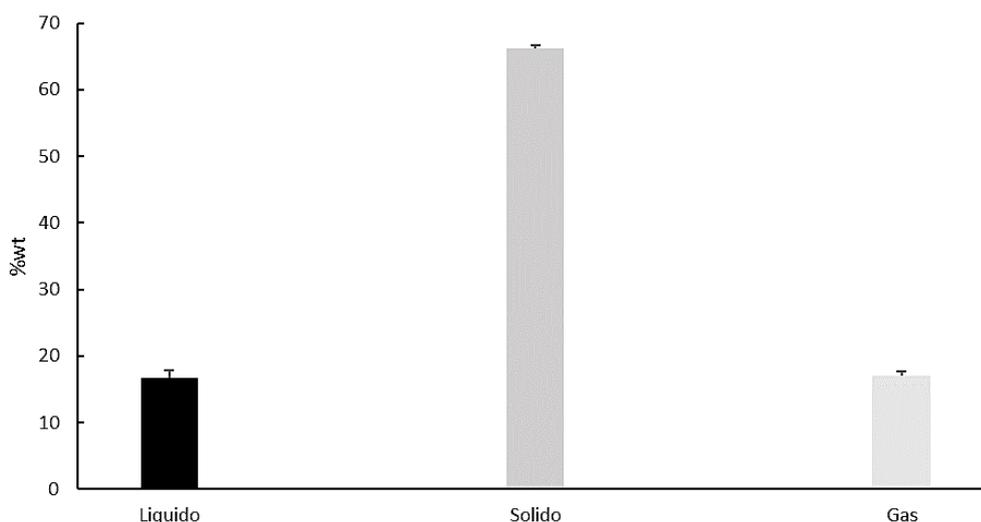
Il primo set di prove sperimentali sugli scarti di carruba è stato condotto alla temperatura di 280 °C. Come già analizzato per altri composti modello, anche in questo caso la temperatura dell'apparato sperimentale è stata monitorata ad intervalli di 5 minuti così da ottenere dei profili di temperatura e stimare l'effettiva velocità di riscaldamento instauratasi durante la prova. Le curve temperatura-tempo così ottenute sono riportate di seguito.



**Figura 86** - Curve temperatura-tempo delle prove a  $T=280$  °C e  $P=1$  bar.

In questo caso è stata stimata una velocità di riscaldamento che varia tra 12,4 °C/min e 11,8 °C/min per entrambe le prove. È possibile notare delle oscillazioni in entrambi i profili di temperatura. Tale fenomeno è strettamente legato al sistema di controllo della temperatura dell'apparato sperimentale che entra in azione non appena si ha una variazione nel *set point*. Ciascuna prova ha avuto una durata totale pari a 105 minuti.

Successivamente sono state calcolate le ripartizioni delle tre fasi ottenute. I risultati sono mostrati in **Figura 87**.

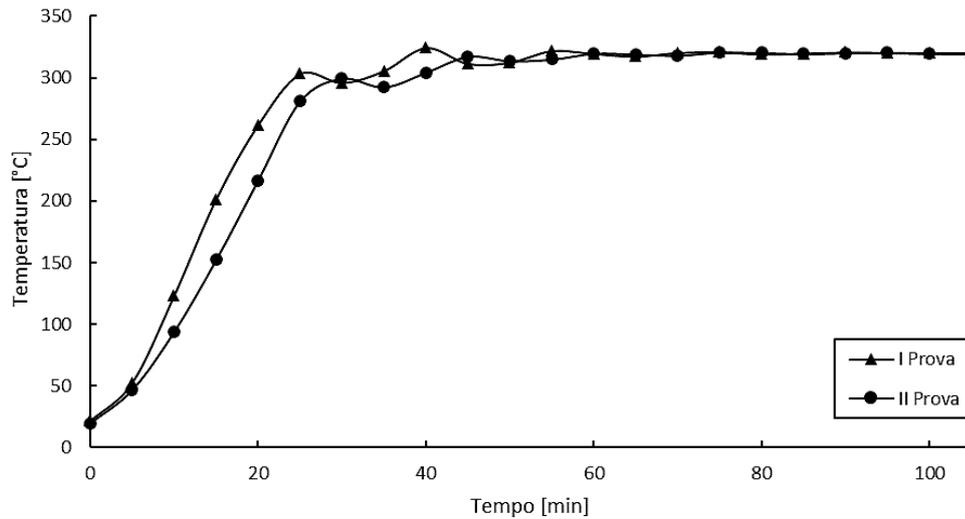


**Figura 87** - Ripartizione delle frazioni prodotte dalle prove a  $T=280\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $P=1\text{ bar}$ .

A partire da 20 g iniziali di scarti di carrube sono state ottenute delle rese percentuali delle frazioni liquida e solida rispettivamente pari al 17 % wt e al 66 % wt e, dal bilancio di massa, una resa in gas del 17 % wt. Come atteso, la resa in solido risulta quella predominante e particolarmente elevata. Ciò era prevedibile se si pensa alla *proximate analysis* precedentemente discussa e in particolare all'elevato contenuto di carbonio fisso del composto pirolizzato, correlato alla resa in solido [62]. Inoltre, la temperatura operativa analizzata è relativamente bassa e ciò non ha permesso una completa degradazione del composto modello. La frazione liquida raccolta, invece, è una fase prevalentemente acquosa con tracce di olio di pirolisi, rendendo così impossibile la misurazione sperimentale del PCS.

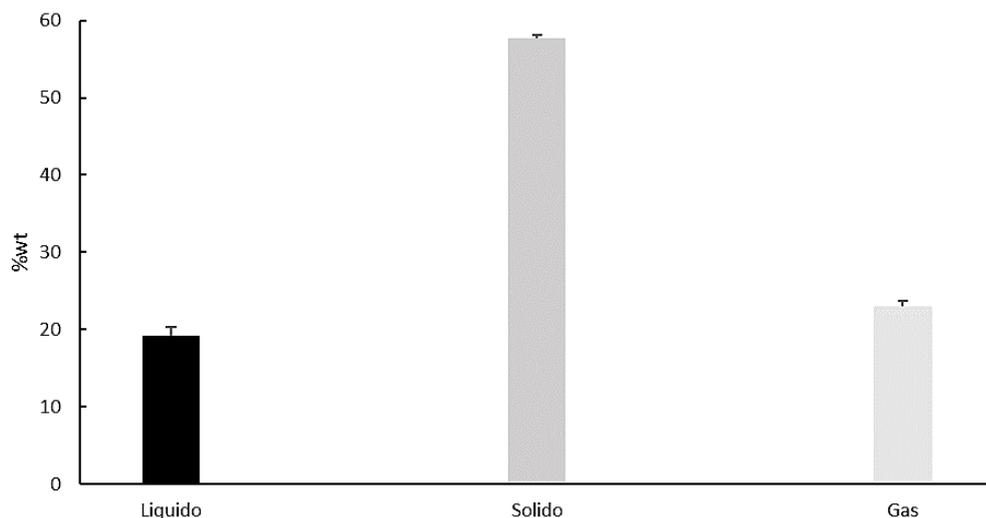
#### *Pirolisi a 340 °C*

La seconda temperatura operativa analizzata, scelta sulla base della curva DTG ottenuta ad una velocità di riscaldamento pari a  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  (cfr. **Figura 85** e **Tabella 21**), è pari a  $340\text{ }^{\circ}\text{C}$ . In **Figura 88** è rappresentato il profilo di temperatura ottenuto per ciascuna prova sperimentale.



**Figura 88** - Curve temperatura-tempo delle prove a  $T=340\text{ °C}$  e  $P=1\text{ bar}$ .

Anche in questo caso si notano delle oscillazioni nel profilo di temperatura strettamente legate all'azione del sistema di controllo di temperatura del reattore. Tuttavia, i profili rimangono buoni e a temperatura pressoché costante dopo i 40 minuti. La velocità di riscaldamento si è attestata a  $12,1\text{ °C/min}$  e  $11\text{ °C/min}$  rispettivamente per la prima e la seconda prova. Sono stati pirolizzati 20 g del composto modello in esame per una durata totale di 105 minuti per ciascuna prova sperimentale. In **Figura 89** sono invece mostrate le rese percentuali dei singoli prodotti di pirolisi ottenuti.



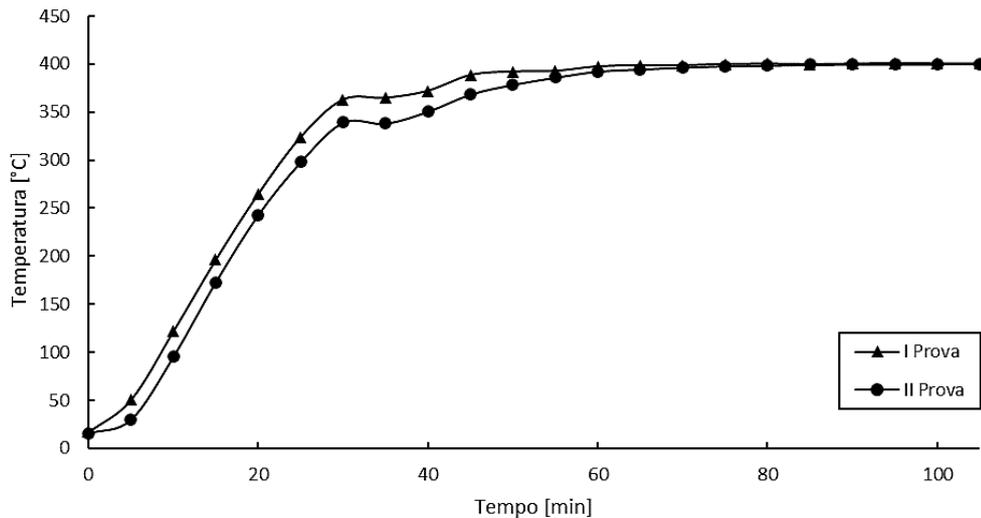
**Figura 89** - Ripartizione delle frazioni prodotte dalle prove a  $T=340\text{ °C}$  e  $P=1\text{ bar}$ .

Alla temperatura di  $340\text{ °C}$  si assiste ad un incremento della fase gassosa dal 17 % al 23 % a scapito di quella solida, che diminuisce dal 66 % al 58 %. La fase liquida subisce, invece, un lieve incremento dal 17 % al 19 %; resta, tuttavia, una fase prevalentemente acquosa con tracce di olio pirolitico. Tali risultati sono in linea con quanto atteso poiché, all'aumentare

della temperatura operativa, si favoriscono le reazioni di *cracking* tipiche del processo di pirolisi con un conseguente incremento delle frazioni liquida e gassosa.

#### *Pirolisi a 400 °C*

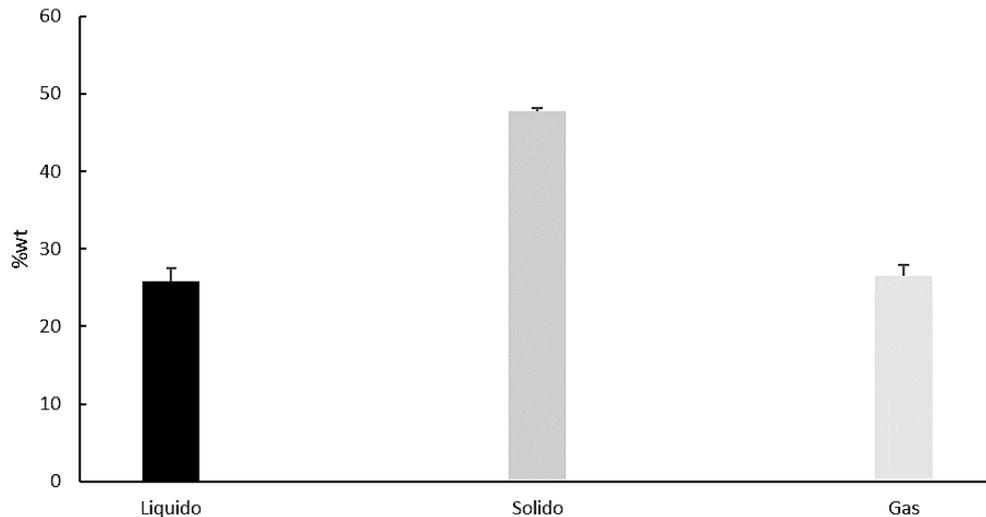
L'ultima temperatura operativa analizzata è quella di 400 °C. Come già accennato, tale temperatura è stata scelta come compromesso tra dispendio energetico necessario per riscaldare il reattore e massimizzazione delle performance del processo di pirolisi. In **Figura 90** sono mostrati i profili di temperatura ottenuti.



**Figura 90** - Curve temperatura-tempo delle prove a  $T=400$  °C e  $P=1$  bar.

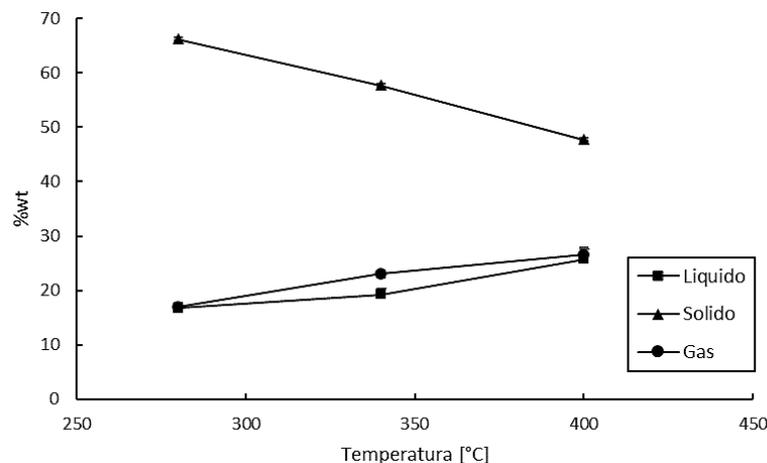
In questo caso sono state stimate delle velocità di riscaldamento di 12,4 °C/min e 11,8 °C/min. Il controllo della temperatura è risultato più efficace durante l'intero arco delle prove. Per ciascuna prova sono stati pirolizzati 20 g di scarti di carrube per 105 minuti.

In **Figura 91** è riportata la ripartizione delle tre fasi prodotte durante le prove sperimentali in laboratorio.



**Figura 91** - Ripartizione delle frazioni prodotte dalle prove a  $T=400\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $P=1\text{ bar}$ .

All'aumentare della temperatura operativa si assiste ad un ulteriore incremento della resa in gas fino al 27 % wt. Ciò è principalmente imputabile alla temperatura di pirolisi più alta rispetto alle altre temperature finora analizzate. Inoltre, la frazione liquida è pari al 26 % wt, mentre la resa in solido diminuisce ulteriormente al 48 % wt. In **Figura 92** vengono messe a confronto le rese delle tre frazioni prodotte a ciascuna temperatura operativa.

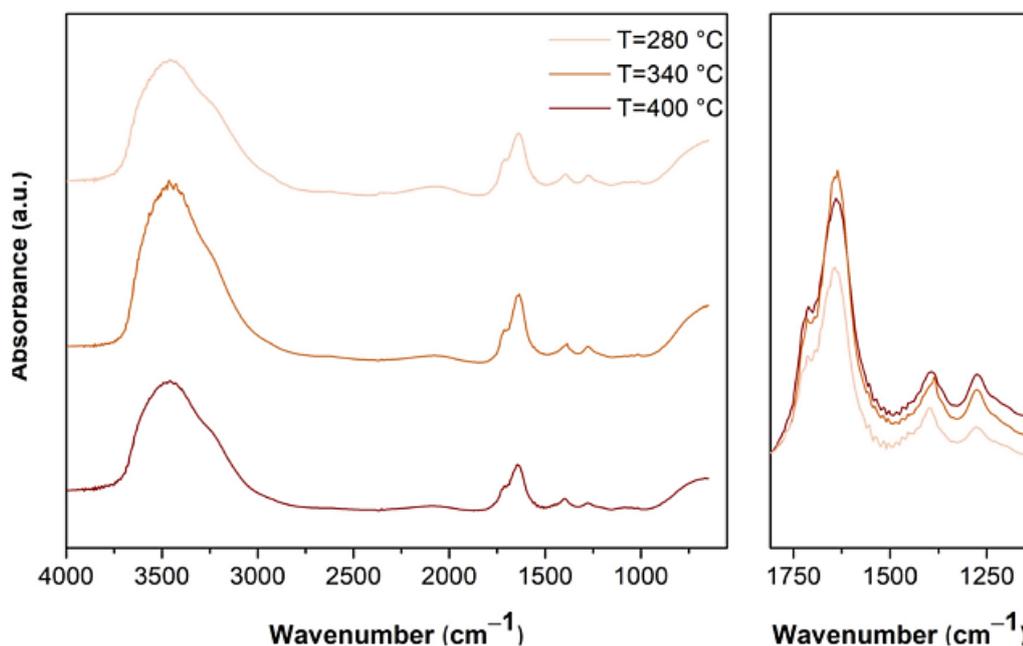


**Figura 92** - Andamento delle rese dei prodotti di pirolisi ottenuti alle tre temperature operative analizzate.

Come si può notare dalla precedente figura, le rese della fase liquida aumentano all'aumentare della temperatura dal 17 % wt a 280 °C al 27 % wt a 400 °C. La fase solida è la frazione predominante e le rese diminuiscono con l'aumentare della temperatura dal 67 % al 48 %, rispettivamente a 280 e 400 °C, in accordo con i dati reperiti in letteratura [62][63]. Per quanto riguarda la fase gassosa, è possibile notare come le rese in massa aumentino all'aumentare della temperatura dal 17 %, alla temperatura di pirolisi più bassa, al 27 %, alla massima temperatura analizzata.

### 7.1.3 Analisi FTIR delle frazioni liquide

Come già spiegato nei precedenti paragrafi, le frazioni liquide ottenute dalla pirolisi di scarti di carrube alle tre differenti temperature operative analizzate sono fasi acquose con tracce di olio di pirolisi. Ciò ha reso impossibile la misura sperimentale del potere calorifico. Per tale motivo i campioni raccolti sono stati analizzati mediante spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FTIR) nell'intervallo  $4000\text{--}650\text{ cm}^{-1}$  con una risoluzione di  $1\text{ cm}^{-1}$ , al fine di avere informazioni qualitative circa la composizione degli stessi. In **Figura 93** sono mostrati gli spettri ottenuti.

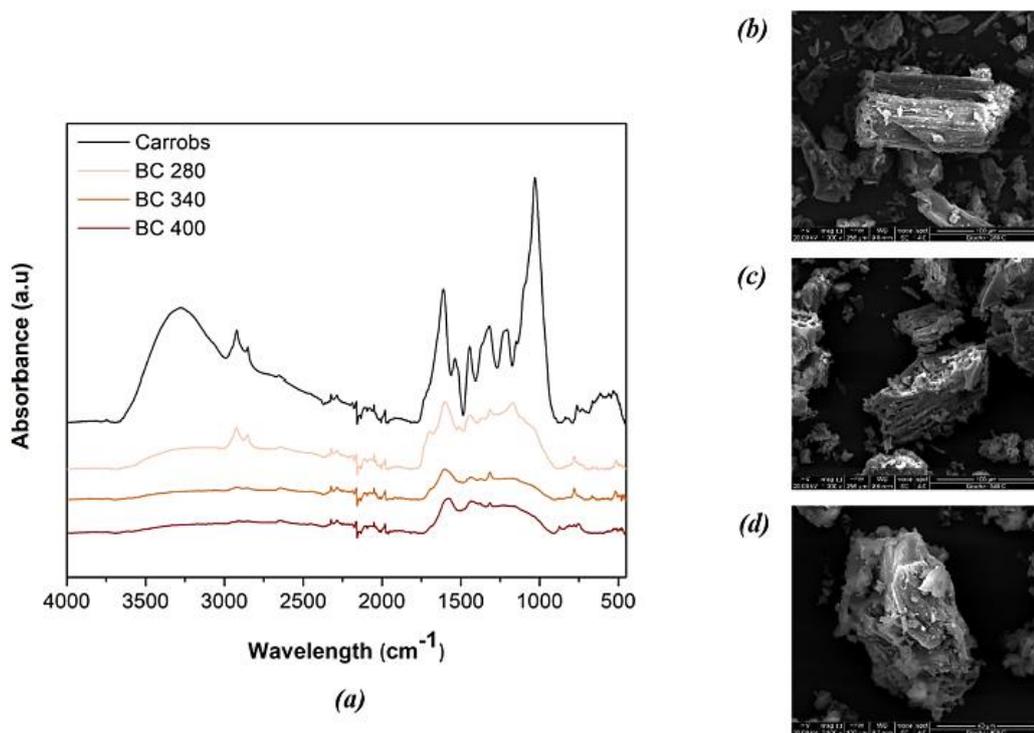


**Figura 93** - spettri FTIR delle frazioni liquide prodotte ad ogni temperatura di pirolisi (a sinistra); dettaglio degli spettri FTIR nell'intervallo  $1800\text{--}1140\text{ cm}^{-1}$  (a destra) [61].

La presenza di grandi picchi nell'intervallo  $3650\text{--}3150\text{ cm}^{-1}$  negli spettri mostrati in figura sono correlati a vibrazioni del gruppo  $\text{-OH}$ , legate alla presenza di molecole di  $\text{H}_2\text{O}$  libere. Ciò conferma come i campioni raccolti siano costituiti per lo più da acqua. I picchi nell'intervallo  $1740\text{--}1640\text{ cm}^{-1}$  sono caratteristici di vibrazioni del gruppo  $\text{>C=O}$  e vibrazioni del doppio legame  $\text{-C=C-}$ , legate rispettivamente alla presenza di acidi carbossilici e alcheni. I picchi a  $1390\text{ cm}^{-1}$  possono essere attribuiti a *blending vibrations* di  $\text{C-H}$ , legate alla presenza di aldeidi, mentre i picchi a  $1270\text{ cm}^{-1}$  sono legati a composti azotati come le ammine e rappresentano lo stiramento del gruppo  $\text{C-N}$  [61].

#### 7.1.4 Caratterizzazione delle frazioni solide

I risultati analizzati finora hanno mostrato come le frazioni liquida e gassosa non siano di particolare interesse ai fini dell'utilizzo delle stesse come combustibili tranne nel caso di processi di *upgrading*. Per tale motivo, si è posta particolare attenzione alla frazione solida prodotta e ad un suo possibile riutilizzo. Il *biochar*, infatti, può avere differenti applicazioni oltre l'utilizzo come semplice combustibile solido [19][28][66]. Una di queste, vede la possibilità di realizzare dei materiali biocompositi di ultima generazione in cui il *biochar* è inserito all'interno di una matrice polimerica, comportando miglioramenti nelle proprietà del materiale. Infatti, esso possiede proprietà uniche tra cui la struttura porosa, l'ampia superficie specifica, l'elevata stabilità termica, la buona conduttività, la fonte di materie prime rinnovabile e abbondante, che forniscono proprietà eccellenti, benefici ambientali e bassi costi di produzione [67]. In **Figura 94** sono messi a confronto gli spettri ottenuti dall'analisi FTIR a riflettanza totale attenuata (ATR) degli scarti di carrube non pirolizzati e delle frazioni solide raccolte per ciascuna temperatura di pirolisi analizzata, insieme alle immagini ottenute al SEM (microscopio elettronico a scansione) ad una magnitudine di 1000x.



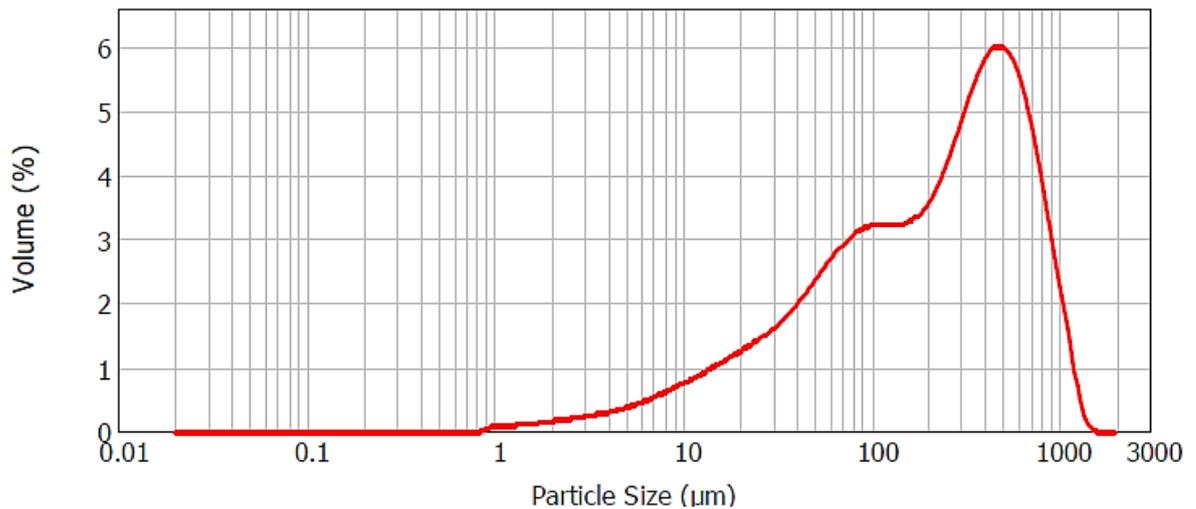
**Figura 94** - (a) Spettri ATR-FTIR degli scarti di carruba non pirolizzati e frazioni solide ottenute a ciascuna temperatura di pirolisi; immagini al SEM di (b) BioChar (BC) ottenuto a 280 °C, (c) BC340 e (d) BC400 [61].

Gli spettri riportati in (a) evidenziano una riduzione nell'intensità dei picchi tipici dei composti lignocellulosici all'aumentare della temperatura di pirolisi. Infatti, lo spettro

relativo agli scarti di carruba non pirolizzati mostra un'ampia banda compresa nell'intervallo 3600-3300  $\text{cm}^{-1}$  dovuta alla presenza del gruppo -OH, che diminuisce significativamente già per il biochar ottenuto a 280 °C (BC280) e ancor di più nel caso di BC340 e di BC400. Inoltre, coerentemente con quanto visto nelle curve DTG (vedi **Figura 85**), i picchi simmetrici e asimmetrici relativi a -CH a 2930 e 2850  $\text{cm}^{-1}$  sono molto piccoli per BC340, temperatura alla quale si ha la massima velocità di degradazione dell'emicellulosa, e scompaiono del tutto per BC400. I picchi nell'intervallo compreso tra 1680 e 1480  $\text{cm}^{-1}$  relativi a  $>\text{C}=\text{O}$  (1732  $\text{cm}^{-1}$ ) e -C=C-, solitamente attribuiti alla presenza di strutture aromatiche o insaturi, permangono anche per BC400. Anche in questo caso i risultati sono in accordo con quanto emerso dall'analisi termogravimetrica, se si considera che la decomposizione della lignina avviene a temperatura più elevata. Quindi, all'aumentare della temperatura di pirolisi si ottiene un *biochar* sempre più ricco in particelle carboniose, con la perdita del gruppo funzionale predominante relativo alla struttura dell'emicellulosa e di parte della struttura della lignina. Le immagini ottenute al SEM ad una magnitudine di 1000x confermano ulteriormente tali risultati. Infatti, BC280 (b) mostra una tipica struttura lignocellulosica, mentre BC400 (d) ha caratteristiche di una particella carboniosa. BC340 (c) mostra, invece, una struttura intermedia tra le due precedenti.

Per quanto riguarda l'analisi calorimetrica, i campioni di solido raccolti hanno mostrato dei PCS crescenti all'aumentare della temperatura operativa e pari a 23,5 MJ/kg a 280 °C, 25,1 MJ/kg a 340 °C e 28,6 MJ/kg a 400 °C. Tali valori risultano in linea con quelli di un combustibile solido convenzionale.

Uno dei parametri fondamentali nello studio del biochar come riempitivo per la produzione di materiali biocompositi è la dimensione delle particelle che lo compongono. Tale fattore, infatti, interferisce con il processo di incorporamento delle particelle nella matrice e influenza le caratteristiche finali del biocomposito. Per tale motivo, è stata condotta un'analisi granulometrica a diffrazione laser mediante un *MasterSizer2000* (Malvern Instruments Ltd., Malvern, UK) sul *biochar* ottenuto dalla pirolisi degli scarti di carrube alla temperatura di 400 °C. In questo caso 0,4 g di campione, sottoposto a semplice macinazione meccanica tramite pestello, sono stati aggiunti a 600 ml di acqua deionizzata. Per garantire una ottimale miscelazione e una corretta sospensione delle particelle, il sistema acqua-particelle è stato messo in agitazione a 2600 rpm e sonicato per 5 minuti. La distribuzione granulometrica ottenuta è mostrata in **Figura 95**.



**Figura 95** - Distribuzione granulometrica del biochar ottenuto dalla pirolisi lenta di scarti di carrube alla temperatura di 400 °C.

Dalla precedente figura è possibile notare come la curva relativa alla distribuzione granulometrica delle particelle costituenti il biochar in esame sia bimodale, ovvero con due picchi distinti, uno nell'intorno di 100 µm ed uno nell'intorno di 500 µm. Il diametro mediano ( $D_{50}$ ) è pari a 225,8 µm. I risultati mostrano una distribuzione granulometrica delle particelle piuttosto ampia. Ciò era prevedibile in quanto il campione analizzato è stato sottoposto a semplice macinazione meccanica, senza setacciatura. Studi approfonditi dovranno essere affrontati sull'effetto della distribuzione granulometrica delle particelle di *biochar* sul biocomposito per valutarne proprietà e caratteristiche.

#### 7.1.5 Analisi cinetica

Per la determinazione dell'energia di attivazione apparente e del fattore pre-esponenziale è stato utilizzato il metodo Ozawa-Flynn-Wall (vedi paragrafo 5.6.3) nell'intervallo di conversione compreso tra 0,1 e 0,5. Diagrammando  $\ln(\beta)$  vs  $1/T$  a fissata conversione, si ottiene il grafico mostrato **Figura 96**. I risultati dell'analisi cinetica sono riassunti in **Tabella 22**.

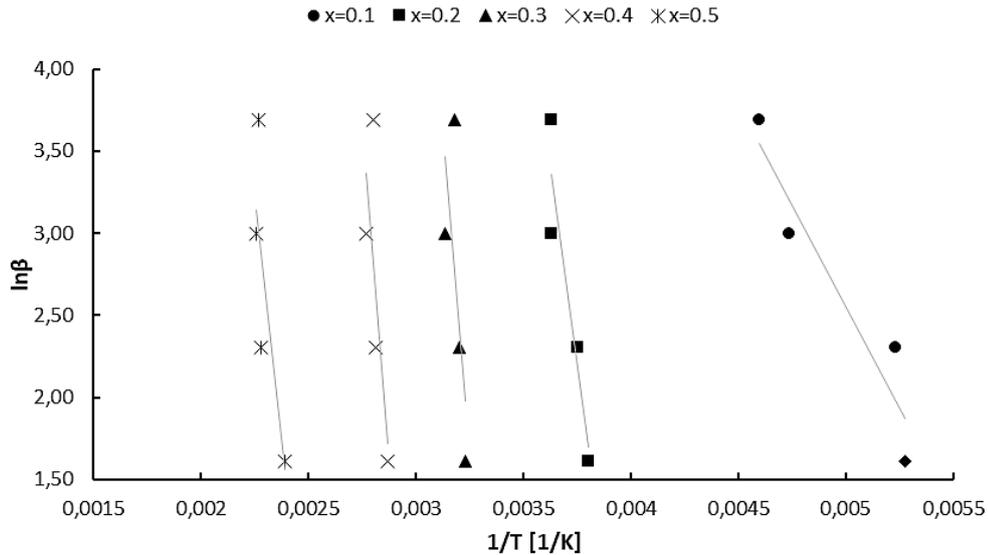


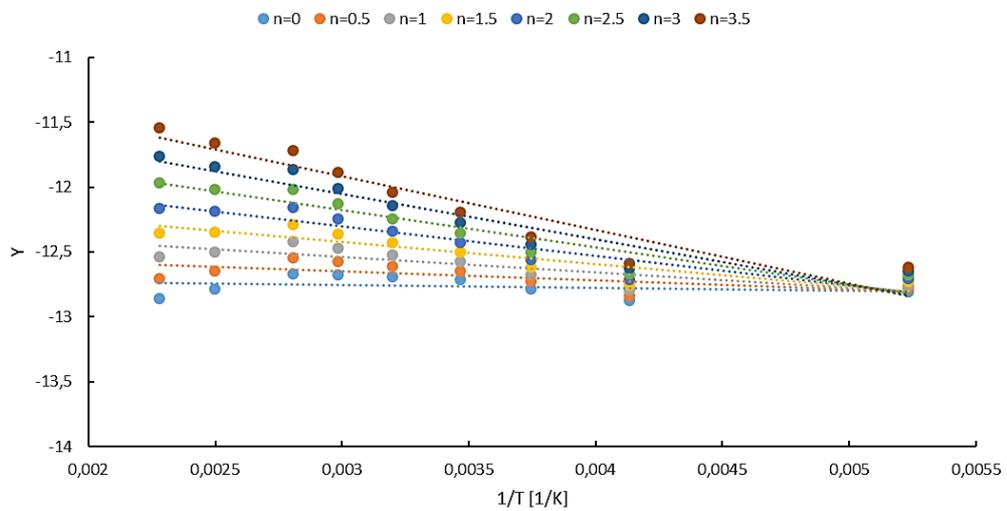
Figura 96 - Curve  $\ln(\beta)$  in funzione di  $1/T$  a fissata conversione.

Tabella 22 - Parametri cinetici determinati mediante il metodo OFW

Conversione	$E$ [kJ/mol]	$A$ [1/min]	$R^2$
0,1	19,4	2,72E+04	0,902
0,2	76,2	2,30E+14	0,890
0,3	121,9	1,63E+20	0,500
0,4	131,0	1,69E+19	0,593
0,5	92,2	8,27E+10	0,6695
Media	<b>88,2</b>	<b>6,77E+13</b>	

I valori medi dell'energia di attivazione e del fattore pre-esponenziale sono stati determinati rispettivamente calcolando la media aritmetica e la media logaritmica dei valori calcolati per ciascuna conversione e risultano in linea con i dati reperiti in letteratura [63][68]. Come è possibile notare dai risultati in tabella, i valori di  $R^2$  calcolati non risultano particolarmente elevati. Ciò poiché l'ipotesi di reazione con cinetica del primo ordine risulta, nel caso del composto modello in esame, una forzatura. Infatti, come è possibile notare dalle curve DTG mostrate in **Figura 85** e come discusso al paragrafo 7.1.1, il processo di degradazione degli scarti di carruba è costituito da almeno tre step reattivi, in corrispondenza di ciascun picco. Per tale motivo si è deciso di determinare le costanti cinetiche mediante il metodo CR (cfr. paragrafo 5.6.1), mettendo a parametro nell'equazione (9) l'ordine cinetico di reazione  $n$ , nell'intervallo di conversione 0,1-0,5. In tal modo è stato possibile condurre uno studio circa l'ordine cinetico di reazione del processo di pirolisi in esame e, al contempo, confrontare i valori ottenuti nel caso di ordine cinetico di reazione unitario con quelli ottenuti mediante il metodo OFW. Diagrammando  $Y = \ln \left[ \frac{1 - (1-x)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right]$  (per  $n \neq 1$ ) e  $Y = \ln \left[ -\frac{\ln(1-x)}{T^2} \right]$  (per  $n = 1$ ) in

funzione di  $1/T$ , si ottiene il grafico mostrato in **Figura 97**. I risultati dell'analisi cinetica sono riportati in **Tabella 23**.



**Figura 97** - Grafico  $Y$  vs  $1/T$  alla velocità di riscaldamento di  $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$  per il composto modello in esame.

**Tabella 23** - Parametri cinetici determinati mediante il metodo CR.

$n$	$R^2$	$E$ [kJ/mol]	$A$ [1/min]
0	0,0667		
0,5	0,4288		
<b>1</b>	<b>0,6907</b>	<b>1,0</b>	<b>1,16E+05</b>
1,5	0,8073		
2	0,8562		
2,5	0,8766		
3	0,8845		
3,5	<b>0,8865</b>	<b>3,4</b>	<b>8,95E+04</b>

Come è possibile notare dalla precedente tabella, i valori determinati mediante metodo CR non sono confrontabili (nel caso di  $n=1$ ) con quelli ottenuti mediante metodo OFW e non risultano in linea con quelli reperiti in letteratura.

## 7.2 Sottoprodotto da digestione anaerobica: digestato

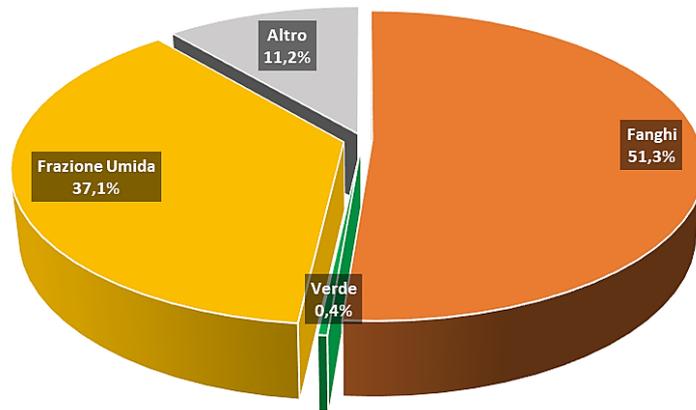
La digestione anaerobica della frazione umida dei rifiuti sta assumendo sempre maggiore rilevanza per i suoi indubbi benefici energetici ed ambientali. Il prodotto principale della digestione anaerobica è il biogas, una miscela gassosa costituita principalmente da metano (dal 50 al 75 %vol) e biossido di carbonio. Il principale sottoprodotto della digestione anaerobica, invece, è il digestato. Esso può essere sottoposto a una fase di spremitura e di separazione di una parte eminentemente solida, da avviare al processo di compostaggio, da una parte prevalentemente liquida, da avviare a un impianto di depurazione di acque reflue e/o da inviare all'impianto di compostaggio, dove può essere sfruttata come acqua di processo. Il digestato sottoposto a post-compostaggio può trovare spazi di applicazione in giardinaggio, vivaistica in vaso e in terra, nella semina di prati ecc. e, inoltre, può essere impiegato e commercializzato come "ammendante compostato" sulla base del disposto della normativa sui fertilizzanti.

Secondo il *Rapporto Rifiuti Urbani 2020* pubblicato dall'ISPRA, gli impianti per la digestione anaerobica operanti nel 2019 in Italia sono 23 (per una capacità massima complessiva pari a circa 1,1 milioni di tonnellate di rifiuti): 21 localizzati nelle regioni del Nord e 2 nel Meridione. In **Tabella 24** sono riportate le quantità di rifiuti gestiti nei suddetti impianti.

*Tabella 24 - Ripartizione impianti di digestione anaerobica in Italia con i rispettivi quantitativi di rifiuti trattati, anno 2019 (Fonte: ISPRA).*

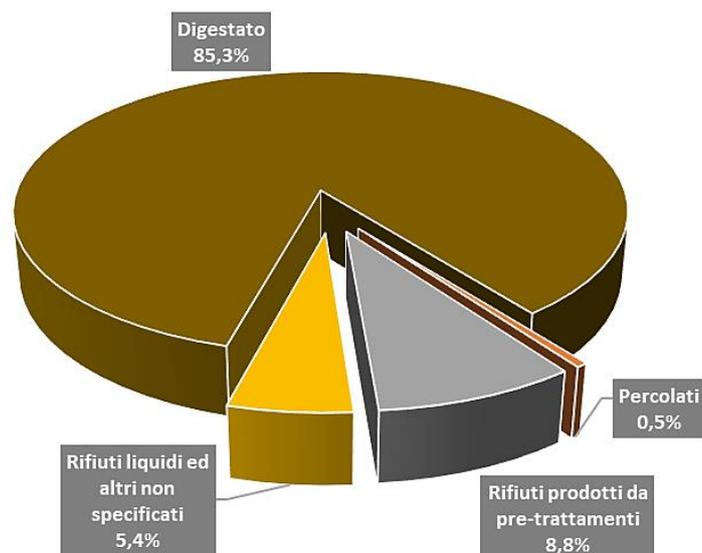
	<i>Numero impianti</i>	<i>Capacità massima</i>	<i>Rifiuti trattati</i>
<i>Nord</i>	21	945.144	792.234
<i>Sud</i>	2	114.360	84.926
<b><i>Italia</i></b>	<b>23</b>	<b>1.059.504</b>	<b>877.160</b>

Il quantitativo complessivo avviato a digestione anaerobica, pari ad oltre 877 mila tonnellate, evidenzia un incremento del 10,6 % rispetto al 2018. La tipologia dei rifiuti predominante in tale trattamento, come è possibile vedere dalla **Figura 98**, è rappresentata da fanghi provenienti da trattamento dei reflui dell'industria agro alimentare e da trattamento delle acque reflue urbane.



**Figura 98** - Tipologie dei rifiuti trattati negli impianti di digestione anaerobica, anno 2019 (Fonte: ISPRA).

Il digestato prodotto dagli impianti di digestione anaerobica è pari a circa 367 mila tonnellate e rappresenta l'85,3 % dei rifiuti prodotti, come mostrato in **Figura 99**.



**Figura 99** - Tipologie dei rifiuti prodotti dagli impianti di digestione anaerobica, anno 2019 (Fonte: ISPRA)

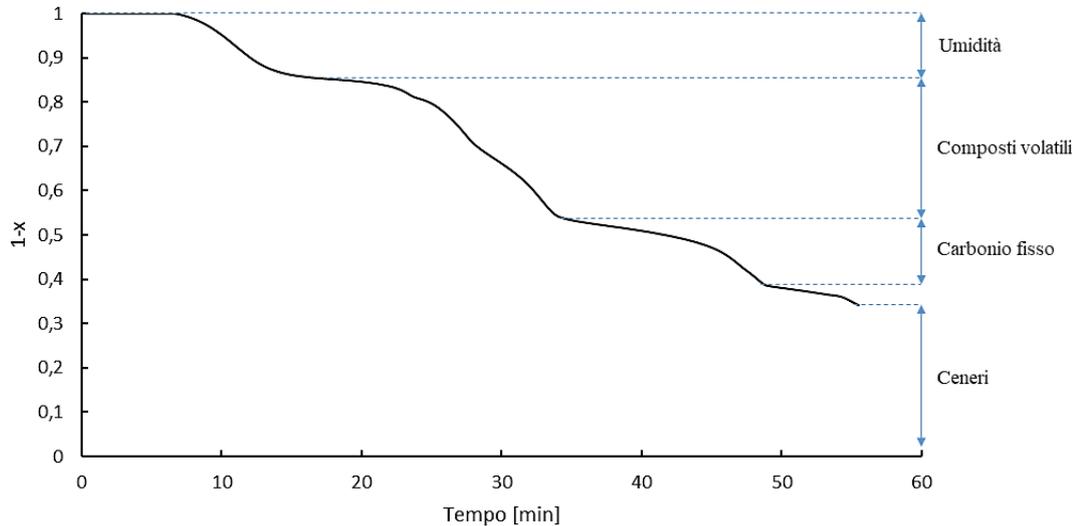
Le altre tipologie sono costituite per l'8,8 % da rifiuti prodotti da trattamenti di selezione, triturazione e vagliatura dei rifiuti in ingresso e per il 5,4 % da rifiuti liquidi e altri rifiuti non specificati. I percolati costituiscono, infine, una quota pari allo 0,5 %.



**Figura 100** - Composto modello in esame: digestato.

Il composto modello in esame (**Figura 100**), costituito principalmente da biomassa di scarto di origine vegetale e animale, fornito dalla società Archimede S.r.l., presenta aspetto e consistenza simile al terriccio. Per ciascuna prova sperimentale sono stati pirolizzati 30 g di composto. In **Figura 101** e in **Tabella 25** sono riportati i risultati della *proximate analysis* relativa al

digestato in esame. La procedura seguita per determinare il contenuto di umidità, composti volatili, carbonio fisso e ceneri residue risulta analoga a quanto visto in precedenza per gli scarti di carrube. Inoltre, anche in questo caso le percentuali relative alla *proximate analysis* sul composto modello in esame sono state calcolate su *air-dried basis* (cfr. paragrafo 7.1).



**Figura 101** - Proximate analysis effettuata sul composto modello in esame (*air-dried basis*).

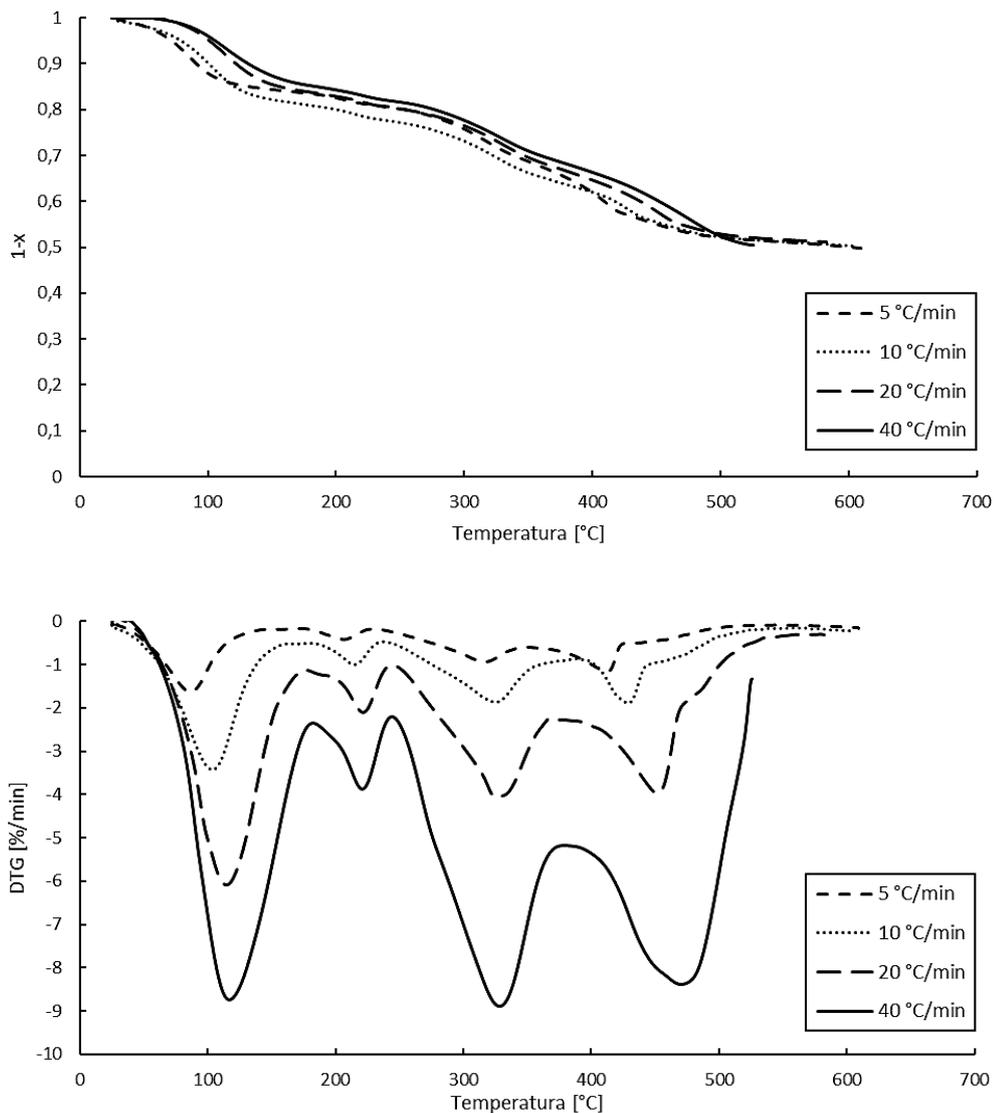
**Tabella 25** - Proximate analysis per il digestato (*air-dried basis*).

	<i>[%wt]</i>
<i>Umidità</i>	14,8
<i>Composti volatili</i>	32,0
<i>Carbonio fisso</i>	19,1
<i>Ceneri</i>	34,1

Come è possibile notare dalla precedente tabella, il composto modello analizzato presenta un contenuto di umidità relativamente elevato e pari al 14,8 % wt. Ciò implica la necessità di essiccare il composto prima del processo di pirolisi al fine di ridurne il contenuto. Il quantitativo di carbonio fisso e ceneri supera il 50 % del peso iniziale del campione, attestandosi rispettivamente al 19,1 % e al 34,1 %. Da ciò è possibile dedurre come la frazione predominante prodotta dal processo di pirolisi sarà quella solida. Infatti, come analizzato in precedenza per gli scarti di carrube (cfr. paragrafo 7.1), la percentuale di carbonio fisso è correlata alla resa in *biochar* del processo pirolitico. Infine, il contenuto di composti volatili è pari al 32 % wt. Tali risultati sono in accordo con quanto reperito in letteratura per *feedstock* simili [69].

### 7.2.1 Analisi termogravimetrica e scelta delle temperature operative

In **Figura 102** vengono mostrate le curve TG e DTG relative al composto modello in esame ottenute in atmosfera inerte, a diverse velocità di riscaldamento (5, 10, 20 e 40 °C/min), riscaldando  $60 \pm 5$  mg di campione dalla temperatura ambiente fino a 600 °C.



**Figura 102** - Curve TG e DTG per il digestato ottenute a diverse velocità di riscaldamento.

Come è possibile notare dalla precedente figura, così come per i composti modello finora analizzati, all'aumentare della velocità di riscaldamento si assiste ad uno *shift* delle curve TG e DTG verso valori di temperatura più elevati. In questo caso, rispetto alle curve relative agli scarti di carrube (vedi **Figura 85**), tale fenomeno risulta più accentuato. Da ciò è possibile dedurre come la velocità di riscaldamento influenzi in maniera più significativa il processo di degradazione del composto in esame. A causa della eterogeneità intrinseca del digestato, le curve DTG presentano quattro picchi per ciascuna velocità di riscaldamento

analizzata. Ciò implica che il processo degradativo avvenga in almeno tre step reattivi e che ad ogni temperatura di picco individuabile corrisponderà la degradazione di uno specifico composto costituente il digestato. Anche in questo caso, il picco nell'intorno di 100 °C è caratteristico della rimozione dell'umidità e dei componenti volatili molto leggeri. Come è possibile notare dalle curve TG, la massa del campione inizia a diminuire a partire da 100 °C circa per ciascuna velocità di riscaldamento analizzata. Nella tabella di seguito sono riassunte le temperature di picco e la relativa perdita di peso ottenuti dalle analisi termogravimetriche a differenti velocità di riscaldamento.

*Tabella 26 - Temperature di picco e perdita di peso caratteristiche del digestato a differenti velocità di riscaldamento.*

<i>Velocità di riscaldamento [°C/min]</i>	<i>Temperatura di picco [°C]</i>	<i>Perdita di peso [%]</i>
<b>5</b>	317,0 / 412,7	50,1
<b>10</b>	325,3 / 429,0	49,6
<b>20</b>	325,9 / 452,1	49,3
<b>40</b>	328,0 / 469,8	49,7

In **Tabella 26** sono riportate tutte le temperature di picco per ciascuna velocità di riscaldamento ad eccezione di quelle nell'intorno dei 100 °C, caratteristiche della rimozione dell'umidità del composto, e dei 200 °C, in quanto temperatura troppo bassa per il processo di pirolisi.

Le temperature operative alle quali condurre le prove sperimentali di pirolisi lenta sul composto modello in esame sono state scelte sulla base dell'analisi termogravimetrica condotta alla velocità di riscaldamento di 10 °C/min. In riferimento ai valori riportati nella precedente tabella, si è inizialmente deciso di condurre tali prove a 330 °C, 400 °C e 500 °C, pirolizzando 30 g del composto modello. Tuttavia, la temperatura di 330 °C non ha prodotto risultati soddisfacenti in quanto troppo bassa e, di conseguenza, si è deciso di condurre le prove sperimentali alle temperature di 400 °C, 450 °C e 500 °C, tutte nell'intorno della temperatura di picco di 429 °C riportata in **Tabella 26** relativa alla velocità di riscaldamento di 10 °C/min.

### 7.2.2 Prove sperimentali di pirolisi

#### *Pirolisi a 400 °C*

Il primo set di prove sperimentali di pirolisi lenta di digestato è stato condotto alla temperatura di 400 °C. In **Figura 103** sono riportati i profili di temperatura ottenuti

monitorando quest'ultima ad intervalli di 5 minuti durante la pirolisi di 30 g di composto modello per ciascuna prova.

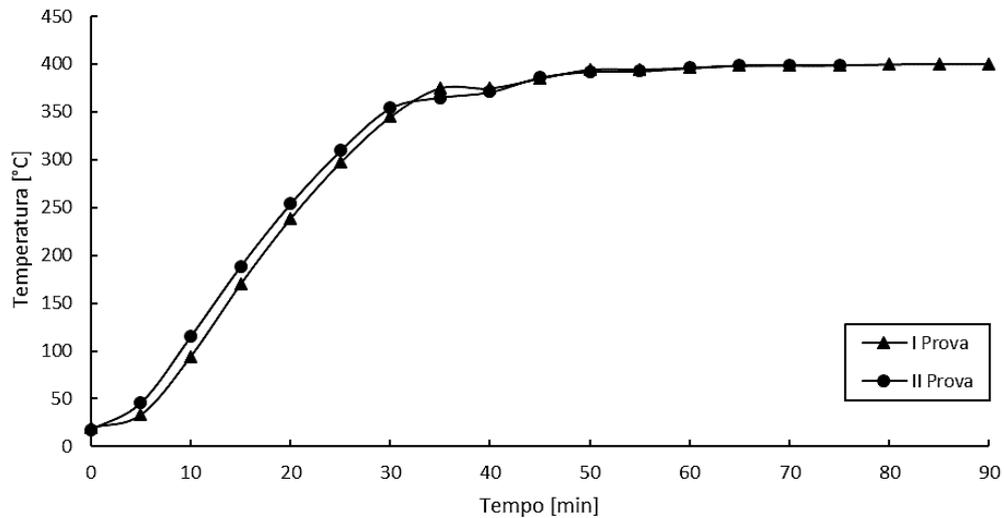


Figura 103 - Curve temperatura-tempo delle prove a  $T=400\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $P=1\text{ bar}$ .

Come è possibile notare dalla precedente figura, il controllo di temperatura è risultato ottimale per entrambe le prove a  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ . ciascuna prova ha avuto una durata totale di 90 minuti. Le velocità di riscaldamento stimate sono pari a  $12,3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e  $11,8\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  rispettivamente per la prima e la seconda prova sperimentale.

In **Figura 104** sono riportate le rese dei prodotti di pirolisi, mediati per entrambe le prove.

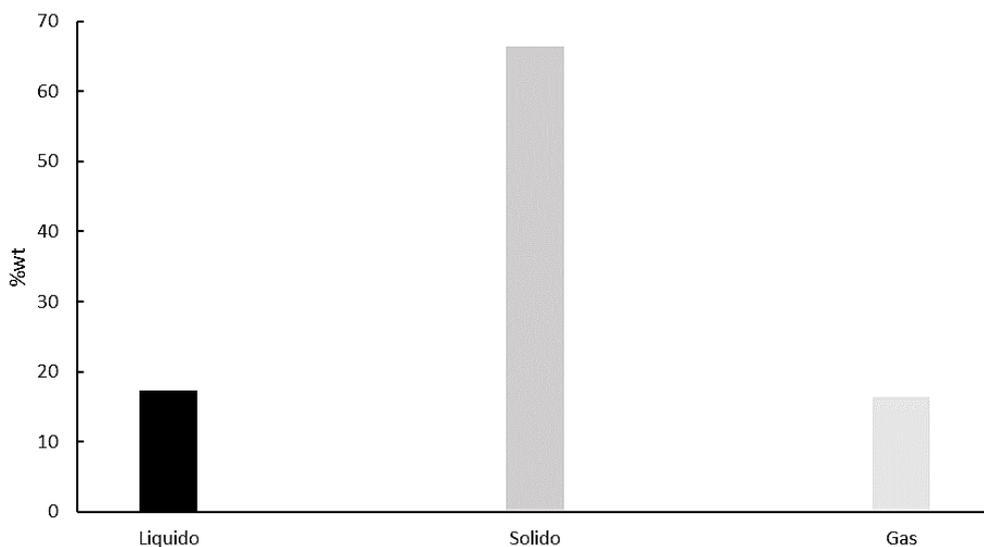
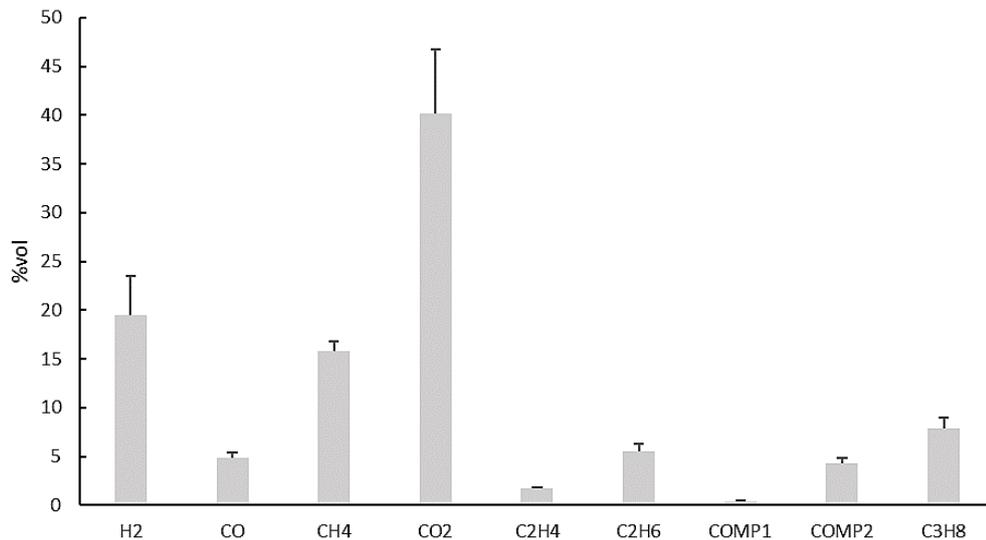


Figura 104 - Ripartizione delle frazioni prodotte dalle prove a  $T=400\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $P=1\text{ bar}$ .

Come atteso, la resa in biochar risulta elevata e pari al  $66\text{ }^{\circ}\text{wt}$ . Infatti, tale risultato era prevedibile dalla *proximate analysis* condotta sul composto modello in esame, caratterizzato da un elevato contenuto di carbonio fisso e ceneri residue (vedi **Tabella 25**). Le rese delle

frazioni liquida e gassosa, invece, risultano paragonabili e pari entrambe al 17 %wt. Tali risultati sono in linea con quanto reperito in letteratura per composti simili [70][71]. La frazione liquida raccolta, in questo caso, è costituita da una miscela al 70 %vol di acqua e al 30 %vol di olio. Per quanto riguarda la composizione della frazione gassosa prodotta, in **Figura 105** sono riportati i risultati dell'analisi cromatografica.

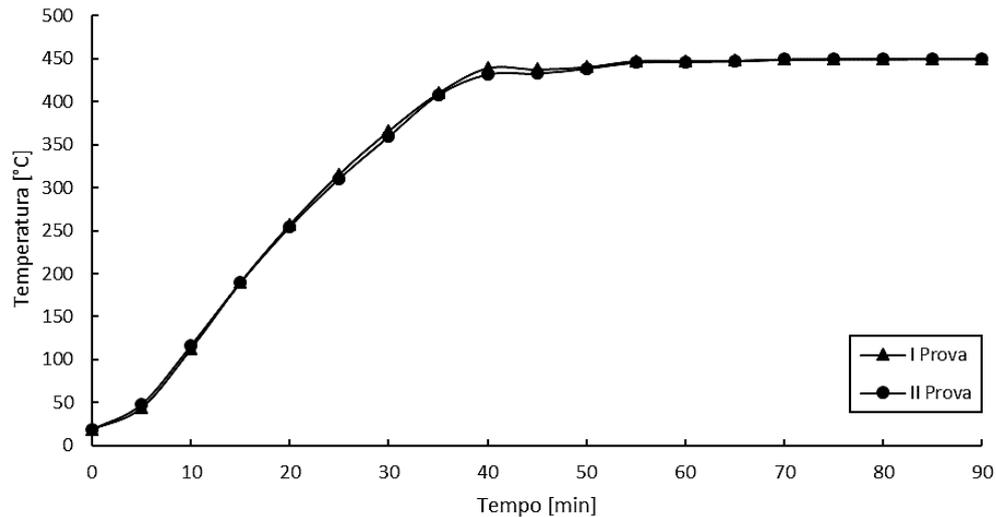


**Figura 105** - Composizione media della miscela gassosa in uscita dal reattore di pirolisi durante le prove a 400 °C.

Dalla **Figura 105** è possibile notare come i principali costituenti della miscela gassosa siano H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> e COMP2. Anche in questo caso, come prevedibile da pirolisi di biomassa, il componente prevalente è l'anidride carbonica, presente per il 40 %vol nella miscela analizzata. La principale differenza con quanto visto nel precedente paragrafo, relativo alla pirolisi di carrube, è la presenza di composti ad elevato contenuto energetico quali idrocarburi leggeri (tra i principali, CH<sub>4</sub> con 16 %vol) e idrogeno, con una percentuale in volume prossima al 20 %. Ciò è strettamente legato alla eterogeneità intrinseca del digestato e alla presenza di tracce di materiali plastici che arricchiscono la frazione gassosa. Da ciò è possibile dedurre migliori proprietà combustibili della miscela in esame che possono essere ulteriormente migliorate attraverso processi di *upgrading* per diminuire il tenore di composti ossigenati. Relativamente ai composti COMP1 e COMP2, dai tempi di ritenzione ottenuti è possibile dedurre che si tratti di composti idrocarburei leggeri insaturi (C<sub>3</sub>). Tali risultati sono in linea con quanto reperito in letteratura [70].

#### *Pirolisi a 450 °C*

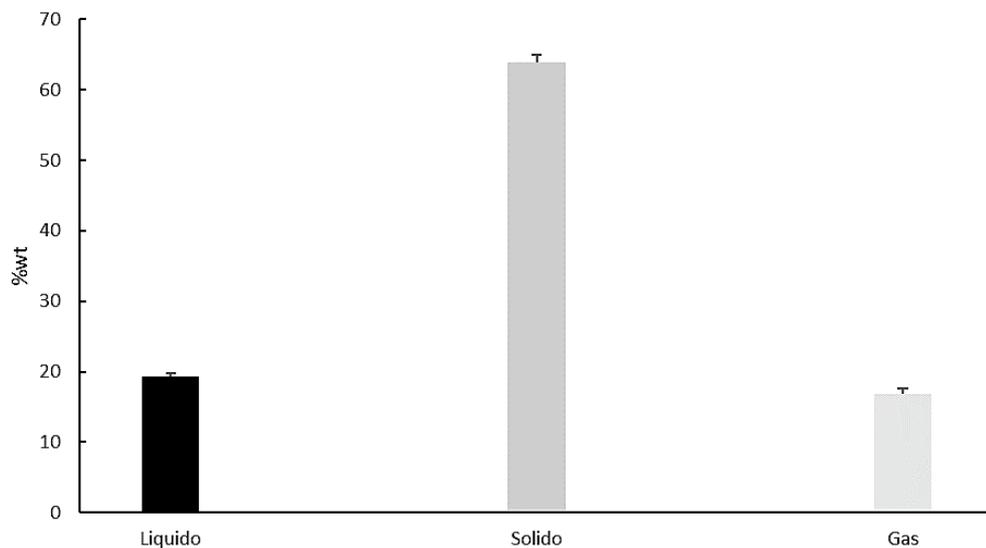
In **Figura 106** è mostrato il profilo di temperatura ottenuto dal set di prove condotte alla seconda temperatura operativa analizzata, pari a 450 °C.



**Figura 106** - Curve temperatura-tempo delle prove a  $T=450\text{ °C}$  e  $P=1\text{ bar}$ .

Le velocità di riscaldamento stimate sono pari a  $11,4\text{ °C/min}$  e  $11,1\text{ °C/min}$ . Anche in questo caso sono stati pirolizzati 30 g del composto modello in esame. Ciascuna prova ha avuto una durata totale di 90 minuti.

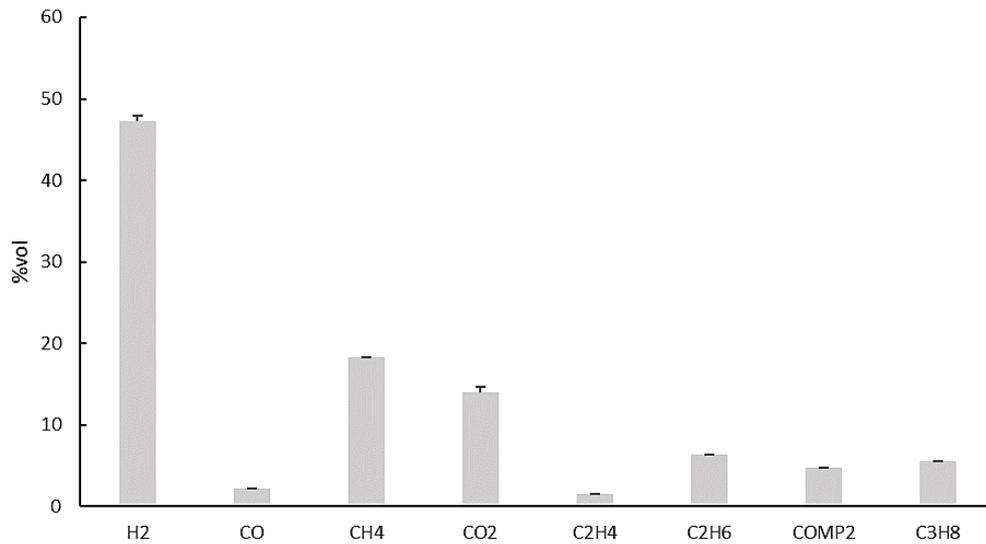
In **Figura 107** sono mostrate le rese delle tre frazioni prodotte durante la pirolisi del digestato.



**Figura 107** - Ripartizione delle frazioni prodotte dalle prove a  $T=450\text{ °C}$  e  $P=1\text{ bar}$ .

Dai 30 g iniziali, la resa in solido rimane pressoché invariata e pari al 64 %. La resa in liquido subisce un lieve incremento all'aumentare della temperatura, attestandosi al 19 %. Quest'ultimo, inoltre, è costituito da una miscela acqua/olio con rapporto in volume pari a 58/42. Al contrario, la resa in gas rimane invariata.

Di seguito viene mostrata la composizione della frazione gassosa prodotta alla temperatura di 450 °C.

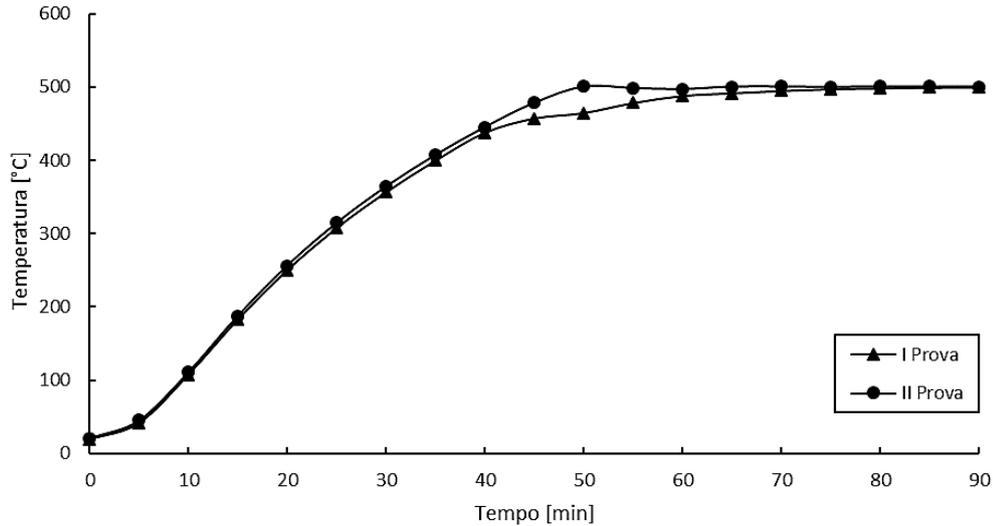


**Figura 108** - Composizione media della miscela gassosa in uscita dal reattore di pirolisi durante le prove a 450 °C.

Anche in questo caso, i principali costituenti della miscela gassosa sono H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> e COMP2. È possibile notare come, alla temperatura di 450 °C, si abbia un significativo incremento del contenuto di idrogeno che passa dal 20 %vol circa a 400 °C al 47 %vol a 450 °C. Contestualmente, si ha una sostanziale riduzione del contenuto di composti ossigenati e, in particolare, di CO<sub>2</sub> che passa dal 40 % al 14 % alla temperatura analizzata. Inoltre, dall'analisi cromatografica non è stato rilevato il picco relativo a COMP1 in quanto, a temperature operative maggiori sono favorite le reazioni di *cracking* con conseguente formazione di composti più leggeri. Infine, anche il contenuto di metano, seppur in maniera meno evidente, aumenta all'aumentare della temperatura operativa dal 16 % a 400 °C al 18 % a 450 °C.

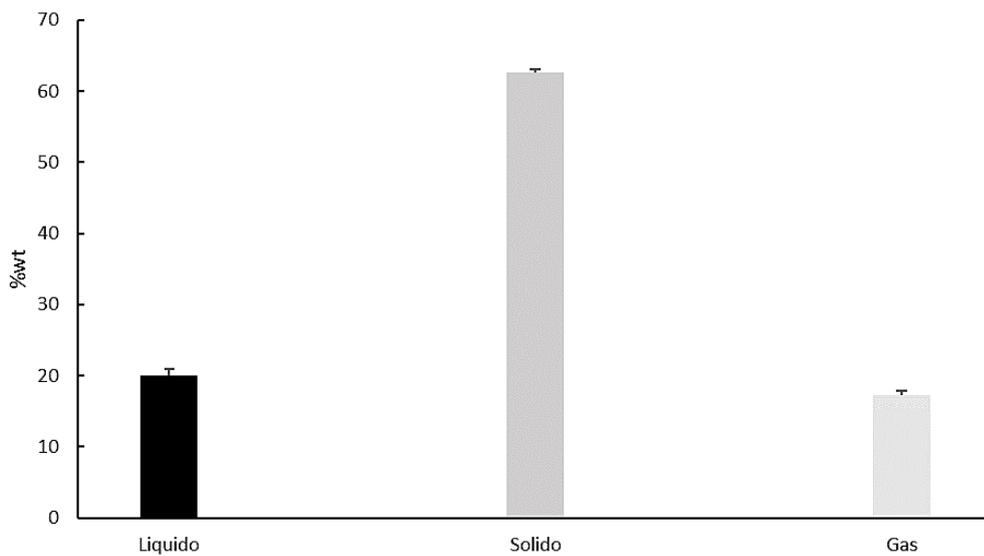
#### *Pirolisi a 500 °C*

Nella figura di seguito sono riportati i profili di temperatura relativi alle prove di pirolisi lenta sul digestato alla temperatura di 500 °C.



**Figura 109** - Curve temperatura-tempo delle prove a  $T=500\text{ °C}$  e  $P=1\text{ bar}$ .

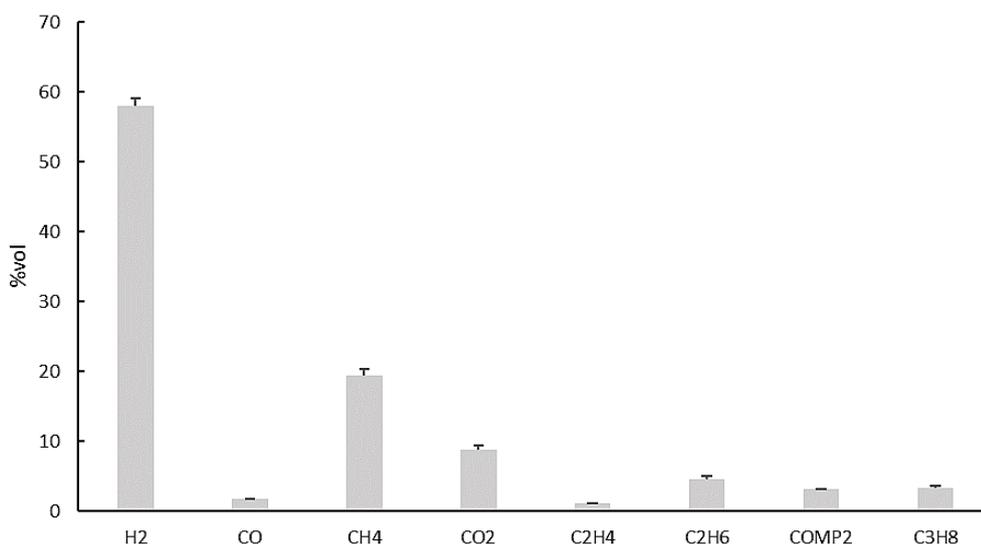
Le velocità di riscaldamento stimate sono pari a  $11,2\text{ °C/min}$  e  $11,4\text{ °C/min}$  rispettivamente per la prima e la seconda prova alla temperatura operativa analizzata. Ciascuna prova sperimentale ha avuto una durata totale di 90 minuti. In **Figura 110** viene mostrata la ripartizione delle fasi prodotte durante le prove sperimentali in laboratorio.



**Figura 110** - Ripartizione delle frazioni prodotte dalle prove a  $T=500\text{ °C}$  e  $P=1\text{ bar}$ .

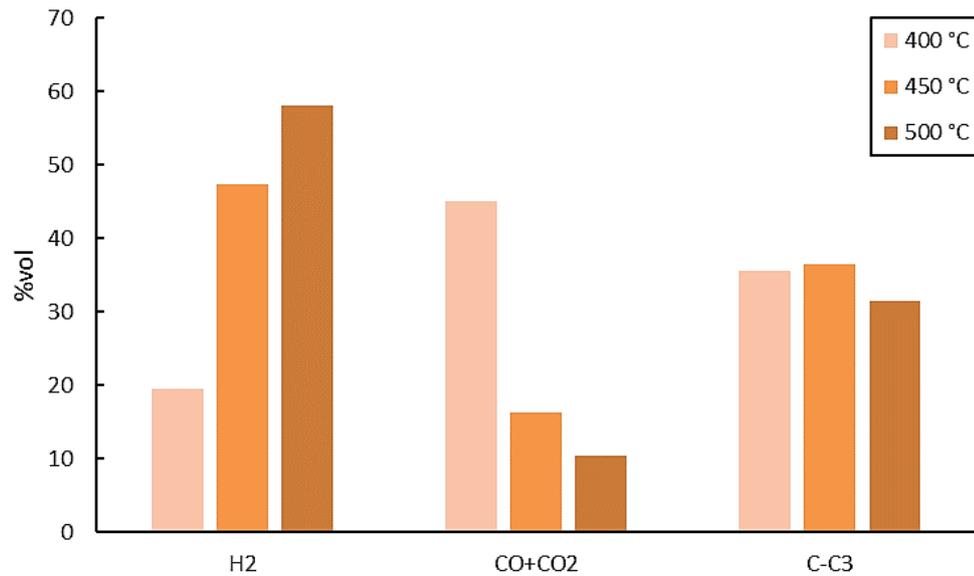
Vista la variazione di temperatura di soli  $50\text{ °C}$  rispetto alla temperatura operativa precedentemente analizzata, come atteso le rese percentuali delle tre frazioni prodotte non hanno subito sostanziali variazioni. In particolare, la resa in solido è diminuita dal  $64\text{ %wt}$  a  $450\text{ °C}$  al  $63\text{ %wt}$  alla temperatura analizzata. La frazione liquida ha subito un ulteriore lieve incremento con la temperatura, passando dal  $19\text{ %}$  al  $20\text{ %}$  a  $500\text{ °C}$ . In questo caso, la miscela acqua/olio presenta un rapporto in volume pari a  $58/42$ , analogo al campione liquido

raccolto alla temperatura di 450 °C. Infine, la percentuale di frazione gassosa prodotta non ha subito variazioni, mantenendosi al 17 %wt. Nonostante ciò, anche in questo caso la variazione più evidente rispetto alla prova sperimentale precedentemente analizzata risulta la composizione della fase gassosa prodotta, mostrata in **Figura 111**.



**Figura 111** - Composizione media della miscela gassosa in uscita dal reattore di pirolisi durante le prove a 500 °C.

Come è possibile notare dalla precedente figura, all'aumentare della temperatura operativa si assiste ad un ulteriore incremento nel contenuto di idrogeno che passa dal 47 %vol a 450 °C al 58 %vol a 500 °C. La CO<sub>2</sub>, invece, diminuisce ulteriormente dal 14 % a 450 °C a poco più dell'8 % a 500 °C, in linea con quanto atteso dalla letteratura [72] che vede una significativa diminuzione dei composti ossigenati all'aumentare della temperatura di pirolisi di biomassa. Il metano non subisce variazioni di rilievo rispetto alla temperatura precedentemente analizzata. In generale, si assiste ad una lieve diminuzione del contenuto di idrocarburi leggeri. Tale comportamento può essere spiegato tramite condensazione di parte di questi ultimi, che vanno quindi ad arricchire la fase liquida. Ciò è imputabile al complesso meccanismo di reazione di tipo radicalico, caratteristico del processo di pirolisi. Ulteriori conferme di tale ipotesi dovranno essere avvalorate da successive analisi quantitative sulla composizione della frazione liquida prodotta. In **Figura 112** viene mostrato l'andamento del contenuto di idrogeno, di composti ossigenati (CO e CO<sub>2</sub>) e idrocarburi (CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, COMP1, COMP2, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) nelle miscele gassose ottenute alle tre differenti temperature di pirolisi analizzate.



**Figura 112** - Andamento dei contenuti di idrogeno, composti ossigenati e idrocarburi nelle miscele gassose prodotte dalla pirolisi di digestato per ciascuna temperatura operativa analizzata.

Come accennato nei precedenti paragrafi, il contenuto di idrogeno subisce un sostanziale incremento con la temperatura, passando da poco meno del 20 %vol a 400 °C al 58 %vol a 500 °C. I composti ossigenati, invece, diminuiscono all'aumentare della temperatura. Infine, i composti idrocarburi non subiscono significative variazioni al variare della temperatura operativa. Tali risultati suggeriscono delle buone proprietà combustibili del gas pirolitico prodotto, soprattutto a temperature più elevate.

### 7.2.3 Poteri calorifici

Una prima fase di caratterizzazione delle frazioni più pesanti prodotte (liquido e solido) si è incentrata sulla misura sperimentale dei poteri calorifici delle suddette frazioni ottenute a ciascuna temperatura di pirolisi analizzata. Per la determinazione del PCS delle frazioni liquide, ciascun campione raccolto è stato preliminarmente centrifugato in modo da separare e recuperare la fase oleosa da quella acquosa. In **Tabella 27** sono riassunti i risultati ottenuti.

**Tabella 27** - Poteri calorifici delle frazioni pesanti prodotte a ciascuna temperatura di pirolisi.

Temperatura [°C]	PCS <sub>Liquido</sub> [MJ/kg]	PCS <sub>Solido</sub> [MJ/kg]
400	37,7	9,7
450	38,3	8,4
500	38,3	6,8

Come è possibile notare dalla precedente tabella, i PCS delle frazioni liquide prodotte risultano elevati e paragonabili a quelli di un comune combustibile liquido. Le frazioni solide, invece, presentano un PCS al di sotto dei 10 MJ/kg per ciascuna temperatura di

pirolisi e diminuiscono all'aumentare della temperatura operativa. Tali risultati sono in linea con quanto reperito in letteratura [69][73].

Dai risultati ottenuti è possibile dedurre come la frazione oleosa recuperata possieda buone proprietà combustibili, al contrario delle frazioni solide. Ciò suggerisce come queste ultime debbano avere un utilizzo diverso da quello di semplice combustibile solido come, per esempio, quello di riempitivo in materiali biocompositi come già analizzato per il biochar prodotto da pirolisi di scarti di carrube.

#### 7.2.4 Caratterizzazione delle frazioni liquide: densità e viscosità

Una seconda fase sperimentale per la caratterizzazione delle frazioni liquide si è incentrata sulla misura di densità e viscosità. Tali proprietà sono state determinate esclusivamente per i campioni di liquido raccolti dalle prove di pirolisi condotte alle temperature di 400 °C e 500 °C per metterne maggiormente in evidenza la variazione con la temperatura operativa. Anche in questo caso, i campioni di liquido per la misura della viscosità e della densità sono stati preliminarmente separati dalla fase acquosa mediante centrifugazione. In **Tabella 28** sono riportati i risultati ottenuti.

*Tabella 28 - Proprietà fisiche dei campioni di olio raccolti dalle prove condotte a 400 °C e 500 °C.*

<i>Temperatura [°C]</i>	<i>Densità @ 40 °C [kg/m<sup>3</sup>]</i>	<i>Viscosità cinematica @ 40 °C [cSt]</i>	<i>Viscosità dinamica @ 40 °C [Pa·s]</i>
400	726	16,0	1,2E-02
500	617	5,6	3,4E-03

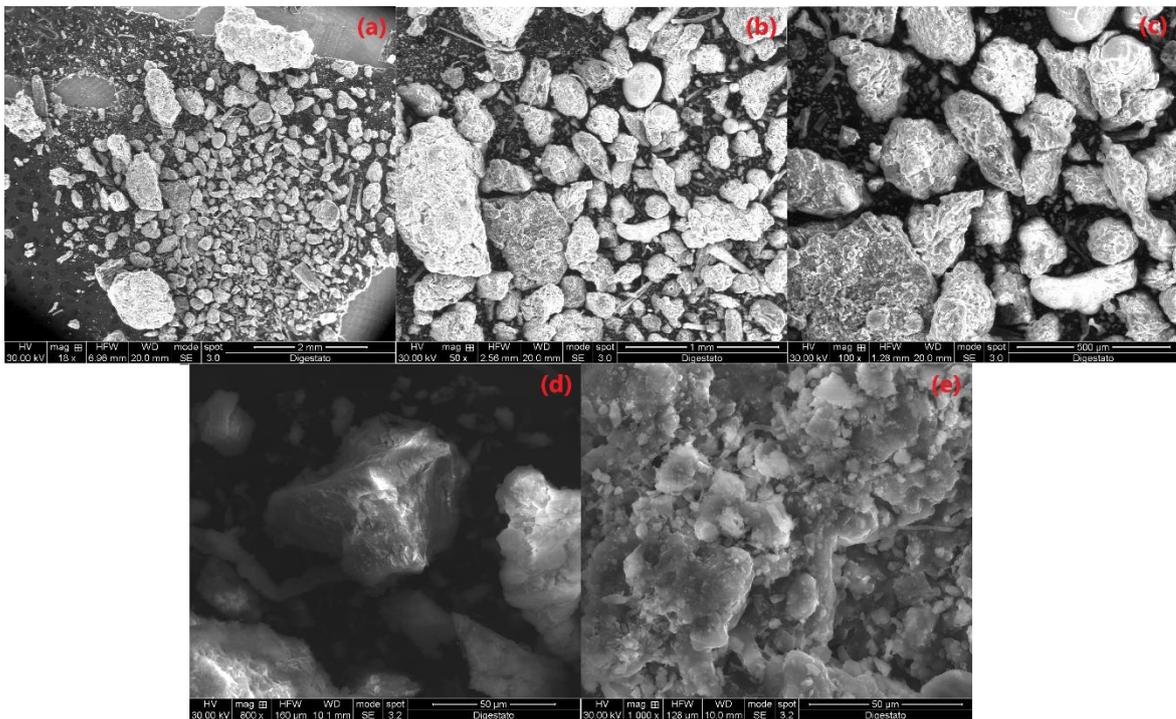
I valori di densità sono stati calcolati come segue:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (20)$$

Dove m è la massa del campione analizzato e V il suo volume. Il campione è stato inserito all'interno di un cilindro graduato, opportunamente tarato, e la sua massa è stata misurata mediante bilancia di precisione ad una temperatura controllata e termostata di 40 °C. La viscosità, invece, è stata misurata con il sistema *Lauda Viscoclock Plus* (vedi paragrafo 4.4.4). Come atteso, densità e viscosità dell'olio pirolitico prodotto dalla prova condotta a 500 °C risultano inferiori rispetto a quelle misurate per il campione ottenuto a temperatura più bassa. Ciò a causa del meccanismo di reazione del processo di pirolisi che, a temperature maggiori, vede favorite le reazioni di cracking primarie e secondarie con la conseguente formazione di composti più leggeri che andranno ad arricchire sia la frazione liquida sia quella gassosa.

### 7.2.5 Caratterizzazione delle frazioni solide

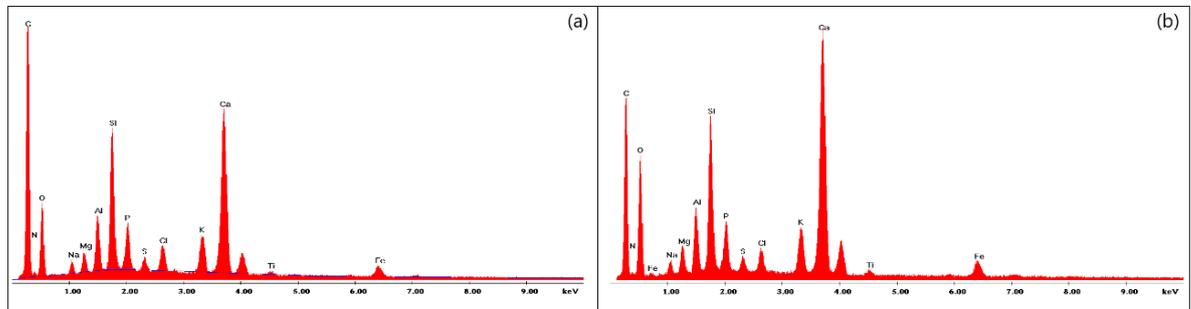
Per una completa caratterizzazione del biochar prodotto, si è proceduto all'analisi dello stesso mediante microscopia elettronica a scansione. Tale analisi ha fornito importanti informazioni sulla morfologia del campione. Inoltre, sono state misurate alcune particelle del campione in esame per avere una prima, qualitativa idea sulla distribuzione granulometrica della polvere. In **Figura 113** sono mostrate le immagini catturate al SEM a diversi valori di magnitudine del biochar ottenuto dalla pirolisi lenta del digestato, condotta ad una temperatura di 400 °C e ad una pressione di 1 bar.



**Figura 113** - Immagini SEM del biochar ottenuto dalla pirolisi lenta del digestato a  $T=400$  °C e  $P= 1$  bar a diversi valori di magnitudine: (a) 18x, (b) 50x, (c) 100x, (d) 800x, (e) 1000x.

Come è possibile notare dalla precedente figura, la granulometria del campione in analisi risulta particolarmente eterogenea. Inoltre, per cercare di analizzare un campione quanto più rappresentativo del solido raccolto a valle della prova sperimentale, quest'ultimo è stato opportunamente mescolato prima di prelevare il quantitativo necessario (pochi mg) per effettuare le analisi microscopiche. Sono state misurate particelle con diametro variabile tra 83 μm e 463 μm ed alcune, come visibile dalla figura (a), che raggiungono il millimetro. Successivamente si è proceduto alla spettroscopia EDAX (*Energy Dispersive X-ray Analysis*), che sfrutta l'emissione di raggi X generati da un fascio elettronico accelerato incidente sul campione, per valutare la composizione superficiale del biochar in esame.

L'analisi è stata condotta a due diversi valori di ingrandimento. Infatti, il campione è stato analizzato mediante spettroscopia sia ad un ingrandimento 1000x su una frazione di particella che ad un ingrandimento di 50x su una frazione più estesa dello stesso. I risultati sono riportati in **Figura 114** e in **Tabella 29**.



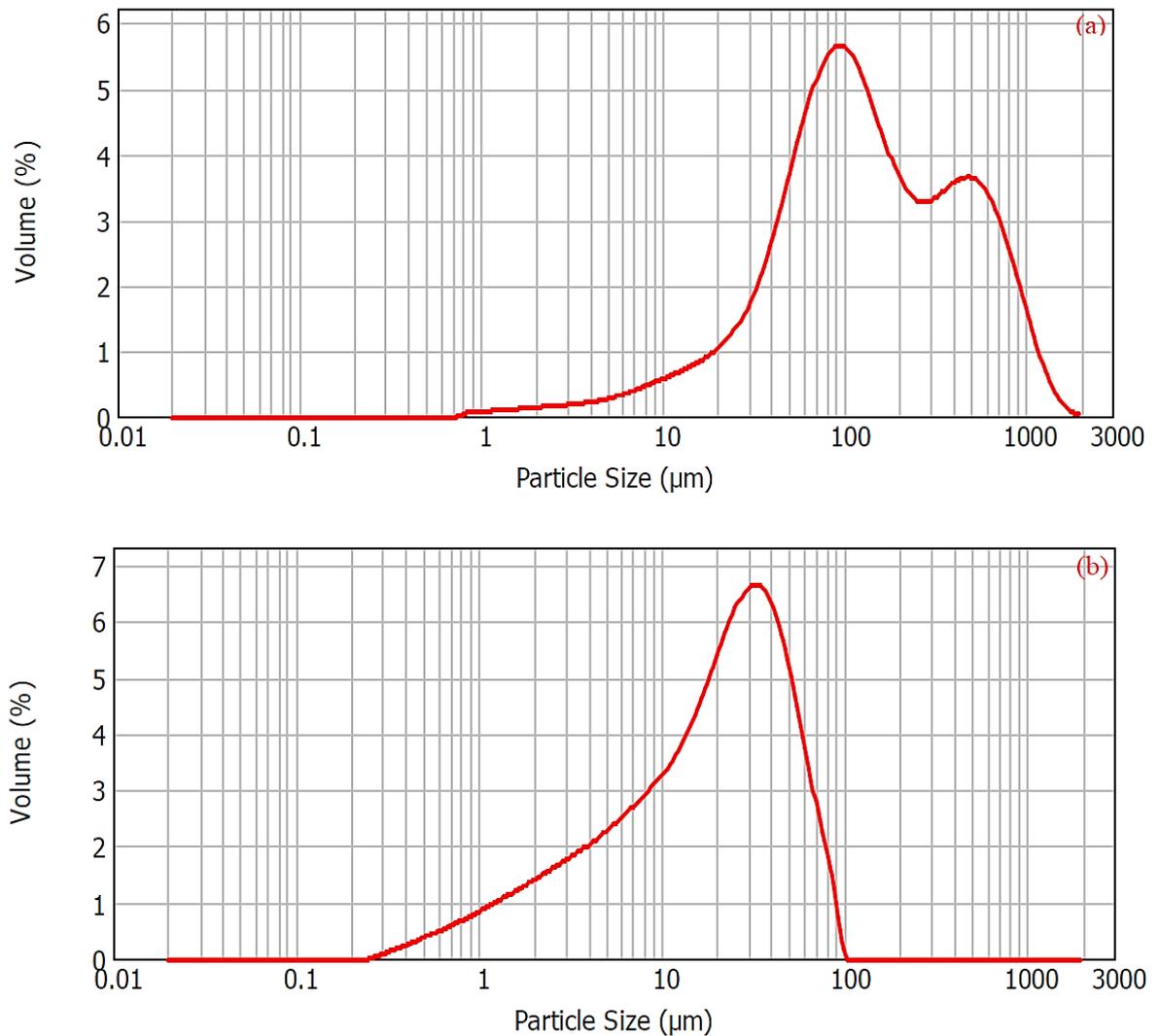
**Figura 114** - Spettri EDAX del biochar ottenuto dalla pirolisi lenta del digestato a  $T=400\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $P=1\text{ bar}$  a diversi valori di magnitudine: (a) 1000x e (b) 50x.

**Tabella 29** - Analisi EDAX semi-quantitativa.

<i>Elemento</i>	<i>1000x %wt</i>	<i>50x %wt</i>
<i>C</i>	62,74	49,44
<i>N</i>	4,09	3,68
<i>O</i>	16,23	24,99
<i>Na</i>	0,72	0,85
<i>Mg</i>	0,78	1,11
<i>Al</i>	1,66	2,06
<i>Si</i>	3,84	4,37
<i>P</i>	1,29	1,40
<i>S</i>	0,34	0,37
<i>Cl</i>	0,69	0,61
<i>K</i>	1,12	1,38
<i>Ca</i>	5,49	8,30
<i>Ti</i>	0,15	0,24
<i>Fe</i>	0,83	1,20

Gli spettri confermano qualitativamente come il campione, dal punto di vista della composizione superficiale, risulti omogeneo. L'analisi quantitativa, come prevedibile, differisce di qualche punto percentuale tra i due diversi ingrandimenti. Tuttavia, tutti gli atomi con peso atomico inferiore a quello del sodio (Na) presentano un'incertezza intrinseca nella determinazione della percentuale in peso. Inoltre, il contenuto di carbonio può essere influenzato dalla presenza dell'adesivo in carbonio utilizzato per far aderire il campione di *biochar* sul piattino campionatore. Come si può notare dalla tabella, sono stati individuati diversi elementi (dal carbonio al ferro e al titanio). I principali elementi rilevati sono carbonio e ossigeno. Inoltre, tra gli elementi con %wt maggiore dell'unità vi sono azoto, alluminio, silicio, fosforo, potassio e calcio.

Successivamente è stata condotta un'analisi granulometrica a diffrazione laser sul *biochar* ottenuto dalla pirolisi di digestato alla temperatura di 400 °C. La procedura sperimentale seguita risulta analoga a quanto descritto al paragrafo 7.1.4 per il *biochar* ottenuto da pirolisi di scarti di carrube. In questo caso sono stati analizzati due campioni differenti: il primo campione analizzato non ha subito alcun processo di macinazione meccanica e setacciatura, il secondo ha subito un processo di macinazione e setacciatura con setaccio da 45  $\mu\text{m}$ . In **Figura 115** sono riportate le distribuzioni granulometriche ottenute.



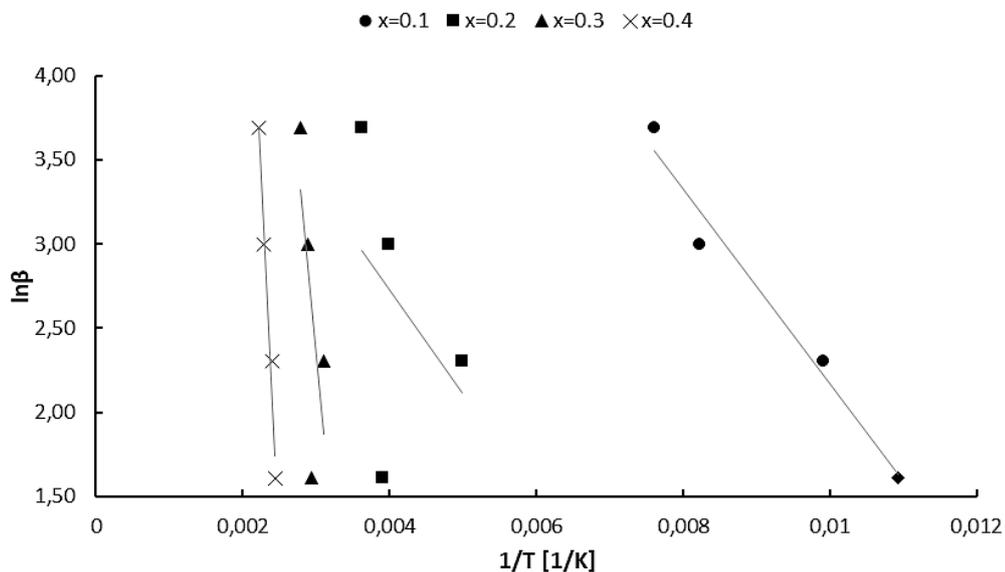
**Figura 115** - Distribuzione granulometrica del *biochar* ottenuto dalla pirolisi lenta di digestato alla temperatura di 400 °C: non macinato e non setacciato (a); macinato e setacciato a 45  $\mu\text{m}$  (b).

Come atteso, il campione non macinato e non setacciato (**Figura 115** (a)) presenta una distribuzione granulometrica piuttosto ampia. La relativa curva è bimodale, con un primo picco tra 90 e 100  $\mu\text{m}$  ed un secondo picco nell'intorno di 500  $\mu\text{m}$ . Il diametro mediano ( $D_{50}$ ) è pari a 125,2  $\mu\text{m}$ . Per quanto riguarda il campione che ha subito un processo di macinazione meccanica e setacciatura a 45  $\mu\text{m}$  (**Figura 115** (b)), come prevedibile la

distribuzione si presenta più ristretta e con un unico picco proprio nell'intorno di 45  $\mu\text{m}$ . in questo caso  $D_{50}$  è pari a 19,6  $\mu\text{m}$ . Ciò mette in evidenza come il *biochar*, opportunamente trattato, possa avere una distribuzione granulometrica "controllata" e ristretta che può portare notevoli miglioramenti sia nel processo di incorporamento delle particelle nella matrice sia nelle caratteristiche finali del biocomposito.

### 7.2.6 Analisi cinetica

Come già analizzato per la pirolisi di scarti di carrube al paragrafo 7.1.5, anche nel caso del composto modello in esame le curve TG e DTG ottenute dall'analisi termogravimetrica (**Figura 102**) si presentano piuttosto irregolari a causa della intrinseca eterogeneità del composto in esame. In particolare, dalle curve DTG è possibile individuare tre differenti picchi (ad esclusione per i picchi nell'intorno dei 100 °C, caratteristici della rimozione dell'umidità dal composto). Per tale motivo, anche in questo caso, si è deciso di procedere alla determinazione dei parametri cinetici caratteristici del processo di degradazione termica del composto applicando due differenti modelli: OFW e CR. Così facendo, è stato possibile confrontare i risultati ottenuti applicando due differenti metodi in cui si ipotizza ordine cinetico di reazione unitario (OFW) e non (CR). In **Figura 116** e **Tabella 30** sono riassunti i risultati ottenuti mediante il metodo OFW.



**Figura 116** - Curve  $\ln(\beta)$  in funzione di  $1/T$  a fissata conversione.

Tabella 30 - Parametri cinetici determinati mediante il metodo OFW.

Conversione	E [kJ/mol]	A [1/min]	R <sup>2</sup>
0,1	4,6	1,12E+05	0,9727
0,2	4,9	1,41E+04	0,1686
0,3	36,3	1,71E+08	0,4572
0,4	67,7	9,11E+10	0,9772
Media	<b>28,4</b>	<b>1,25E+07</b>	

Come è possibile notare dalla precedente tabella, nell'intervallo di conversione considerato (0,1-0,4) il valore dell'energia di attivazione apparente risulta relativamente basso. Per tale motivo, i valori medi dell'energia di attivazione e del fattore pre-esponenziale, risultano in parziale accordo con i dati reperiti in letteratura [70]. Ciò a causa della dipendenza di tali modelli dalle analisi termogravimetriche condotte sul composto modello in esame che comporta un grado di aleatorietà e incertezza variabile nella determinazione delle costanti cinetiche. Infine, in **Figura 117** è rappresentato il grafico ottenuto applicando il modello CR e mettendo a parametro l'ordine cinetico di reazione n (vedi paragrafo 7.1.5), diagrammando  $Y = \ln \left[ \frac{1-(1-x)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right]$  (per  $n \neq 1$ ) e  $Y = \ln \left[ -\frac{\ln(1-x)}{T^2} \right]$  (per  $n=1$ ) in funzione di  $1/T$ . L'analisi è stata condotta sulla base dei risultati ottenuti dall'analisi termogravimetrica alla velocità di riscaldamento di 10 °C/min nell'intervallo di conversione 0,1-0,45.

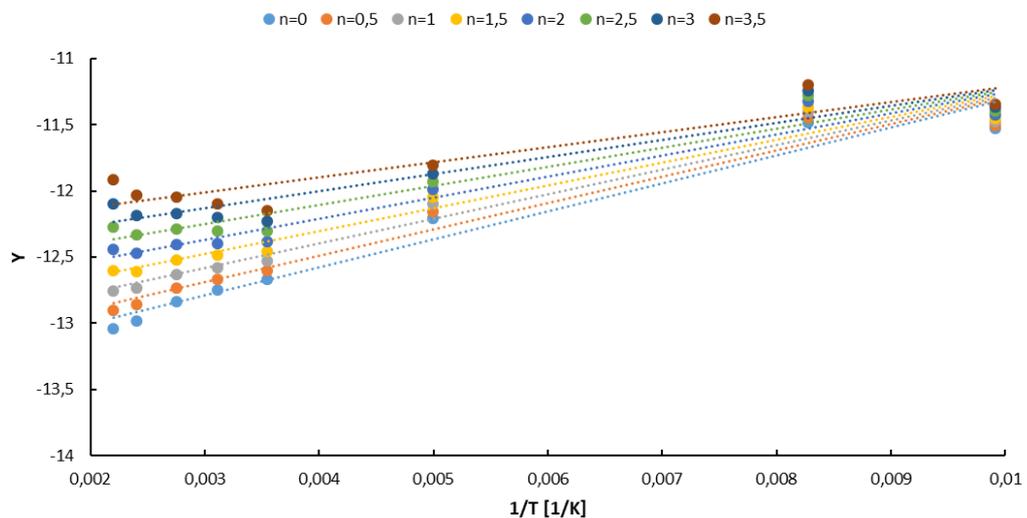


Figura 117 - Grafico Y vs 1/T alla velocità di riscaldamento di 10 °C/min per il composto modello in esame.

In questo caso non è stato possibile procedere con il calcolo delle costanti cinetiche in quanto, come è possibile notare dalla precedente figura, le rette costruite diagrammando Y vs  $1/T$  hanno pendenza opposta rispetto a ciò che si sarebbe dovuto ottenere (cfr. **Figura 97**). L'applicazione di tale modello è risultata, quindi, inconcludente ai fini dello studio cinetico.

### 7.3 Conclusioni

Lo studio della pirolisi lenta di biomasse ha permesso di valutare il potenziale di tale processo nella valorizzazione delle biomasse residuali. L'utilizzo di biomasse come *feed* per il processo di pirolisi risulta un'alternativa all'uso di rifiuti poiché costituiscono una risorsa abbondante, pulita e ad impatto zero sulle emissioni nette di anidride carbonica. Uno dei principali svantaggi è legato alle non ottimali proprietà combustibili dei prodotti ottenuti a causa della presenza di composti ossigenati. Per tale motivo, i prodotti ottenuti da pirolisi di biomasse vengono spesso sottoposti a particolari processi di post-trattamento (cracking catalitico, idrodeossigenazione, metanazione ecc. [60]) per un *upgrading* o, ancora, utilizzati in ambiti diversi da quello energetico. Il *biochar*, ad esempio, può essere usato per aumentare la fertilità dei terreni colturali [15][21] o come riempitivo in matrici polimeriche per migliorare le proprietà di materiali biocompositi di ultima generazione [27]. Un'altra valida alternativa per l'*upgrading* dei prodotti di pirolisi è un processo di co-pirolisi della biomassa con rifiuti ad elevato contenuto carbonioso, come materie plastiche o pneumatici [31]. Per tale motivo sono state condotte numerose analisi sperimentali col fine di caratterizzare i prodotti di pirolisi e investigarne i possibili utilizzi. Come atteso, le frazioni prodotte durante le prove sperimentali non hanno presentato nella maggior parte dei casi buone proprietà combustibili. Dalle analisi calorimetriche è emerso come i prodotti ottenuti da digestato e da scarti di carrube si differenzino in maniera significativa. Ciò evidenzia come il processo di pirolisi sia fortemente influenzato dalla natura del composto modello trattato. In particolare, il *biochar* ottenuto da pirolisi di scarti di carrube ha mostrato dei PCS che vanno da un minimo di 23,5 MJ/kg ad un massimo di 28,6 MJ/kg, valori paragonabili a quelli di un comune combustibile solido. Al contrario, il *biochar* da digestato è caratterizzato da valori di PCS nettamente inferiori e compresi tra 6,8 MJ/kg e 9,7 MJ/kg. Per quanto riguarda le frazioni liquide prodotte, nel caso di pirolisi di scarti di carrube non è stato possibile misurare sperimentalmente i valori di PCS in quanto costituiti da una soluzione acquosa con tracce di olio. In questo senso, si potrebbe pensare di pirolizzare tale composto modello a temperature più alte, con l'obiettivo di massimizzare la resa in gas e di ottenere una frazione oleosa maggiore. L'olio pirolitico ottenuto da pirolisi di digestato, invece, opportunamente separato dalla fase acquosa ha mostrato dei PCS elevati e compresi tra 37,7 MJ/kg e 38,3 MJ/kg. Solo in quest'ultimo caso si potrebbe pensare ad un possibile utilizzo di tale olio come combustibile. È stata calcolata una viscosità dinamica (a 40 °C) del bio-olio ottenuto da pirolisi di digestato a 400 °C e 500 °C che varia tra  $10^{-2}$  e  $10^{-3}$  Pa·s con densità (a 40 °C)

rispettivamente pari a  $726 \text{ kg/m}^3$  e  $617 \text{ kg/m}^3$ . Si è studiato, inoltre, l'andamento delle rese dei prodotti di pirolisi con la temperatura operativa. Come atteso, la frazione solida è risultata essere quella prevalente, sia nel caso di pirolisi di scarti di carrube sia di digestato, per ciascuna temperatura operativa analizzata. In particolare, varia tra il 66,3 %wt e il 47,8 %wt per gli scarti di carrube e si mantiene oltre il 60 %wt per ciascuna temperatura operativa nel caso di pirolisi di digestato. Le percentuali delle fasi liquide e gassose, invece, risultano pressoché paragonabili e in genere comprese nell'intorno 20-30 %wt per entrambi i composti modello analizzati. Per tale motivo si è deciso di condurre delle analisi sperimentali per la caratterizzazione della fase solida, la più interessante da un punto di vista del riutilizzo e della valorizzazione. In particolare, sono state determinate le distribuzioni granulometriche delle polveri costituenti il *biochar*. Quest'ultimo fattore, infatti, costituisce uno dei parametri fondamentali nello studio del *biochar* come riempitivo per la produzione di materiali biocompositi in quanto interferisce con il processo di incorporamento delle particelle nella matrice e influenza le caratteristiche finali del biocomposito. Da tali analisi nel caso del *biochar* ottenuto da pirolisi di digestato si è evidenziato come il campione presenti una distribuzione granulometrica ampia ed una omogeneità nella composizione superficiale. In particolare, gli elementi presenti in maggior quantità sono rispettivamente carbonio, ossigeno, azoto, alluminio, silicio, fosforo, potassio e calcio. Il *biochar* da scarti di carrube presenta anch'esso una distribuzione granulometrica piuttosto ampia, con buona parte delle particelle di dimensioni comprese tra qualche decina e qualche centinaio di micrometri. Tuttavia, è possibile ottenere delle distribuzioni granulometriche più ristrette sottoponendo il *biochar* a macinazione e setacciatura, come dimostrato dall'analisi granulometrica condotta sul residuo solido da digestato prima e dopo i processi di macinazione e setacciatura. I costituenti principali della miscela gassosa ottenuta da pirolisi di digestato sono  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  e  $\text{C}_3\text{H}_8$ , con percentuali di composti ossigenati che variano significativamente all'aumentare della temperatura operativa. In particolare, il contenuto di  $\text{CO}_2$  diminuisce dal 40 %vol a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  all'8 %vol a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Energia di attivazione apparente e fattore pre-esponenziale sono stati calcolati utilizzando il metodo Ozawa-Flynn-Wall (OFW) e il metodo Coats-Redfern (CR) per entrambi i composti modello analizzati. Il metodo OFW ha dato risultati in linea con i dati reperiti in letteratura. In particolare, per gli scarti di carrube è stata calcolata una energia di attivazione apparente di  $88,2 \text{ kJ/mol}$  e un fattore pre-esponenziale di  $6,77\text{E}+13 \text{ min}^{-1}$  mentre per il digestato  $28,4 \text{ kJ/mol}$  e  $1,25\text{E}+4 \text{ min}^{-1}$ , rispettivamente. Il metodo CR, al contrario, ha dato risultati non in linea con i dati di letteratura e, nel caso della pirolisi di digestato, inconcludenti.

## 8. Conclusioni

---

L'attività di ricerca oggetto di tale lavoro di tesi è stata incentrata sullo studio sperimentale del processo di pirolisi lenta come metodo per la valorizzazione di rifiuti e biomasse residuali. Tale attività è da inquadrare all'interno di un più ampio progetto Ministeriale denominato "*Biofeedstock: sviluppo di piattaforme tecnologiche integrate per la valorizzazione di biomasse residuali*". L'obiettivo principale è stato quello di contribuire all'abbattimento di barriere di tipo logistico e tecnologico, per un più efficace inserimento delle biomasse residuali in schemi avanzati di trasformazione e valorizzazione coerenti con i principi dell'economia circolare.

In generale, dall'analisi dei risultati presentata nei capitoli precedenti si evince come il processo in esame costituisca un metodo per la valorizzazione di rifiuti e biomasse promettente. In particolare, dall'analisi termica sui prodotti ottenuti da pirolisi di rifiuti è emerso come le fasi liquide abbiano PCS superiori ai 40 MJ/kg per ciascuna temperatura operativa analizzata. Essi variano da un minimo di 43 MJ/kg ad un massimo di 44,1 MJ/kg per il bitume e tra 45,1 MJ/kg e 46,1 MJ/kg per l'olio pirolitico ottenuto da pirolisi della miscela LDPE/PP. Ciò è indice di buone proprietà combustibili della frazione liquida. Anche le frazioni solide hanno mostrato valori del PCS elevati, compresi tra 34,7 MJ/kg e 35,6 MJ/kg per il *char* da bitume e tra 11,4 MJ/kg e 25,3 MJ/kg per il *char* da plastica. Inoltre, è emerso come uno dei principali svantaggi della pirolisi di biomasse sia legato alle non ottimali proprietà combustibili dei prodotti ottenuti a causa della presenza di composti ossigenati; per tale motivo, tali prodotti vengono spesso sottoposti a particolari processi di post-trattamento (*cracking* catalitico, idrodeossigenazione, metanazione ecc. [60]) per un *upgrading* o, ancora, utilizzati in ambiti diversi da quello energetico. In particolare, il *biochar* ottenuto da pirolisi di scarti di carrube ha mostrato dei PCS che vanno da un minimo di 23,5 MJ/kg ad un massimo di 28,6 MJ/kg, valori paragonabili a quelli di un comune combustibile solido. Di contro, il *biochar* da digestato è caratterizzato da valori di PCS nettamente inferiori e compresi tra 6,8 MJ/kg e 9,7 MJ/kg. Per quanto riguarda le frazioni liquide prodotte, nel caso di pirolisi di scarti di carrube non è stato possibile misurare sperimentalmente i valori di PCS in quanto costituiti da una soluzione acquosa con tracce di olio. In tal senso, si potrebbe pensare di pirolizzare tale composto modello a temperature più alte, con l'obiettivo di massimizzare la resa in gas e di ottenere una frazione oleosa maggiore. L'olio pirolitico ottenuto da pirolisi di digestato, invece, opportunamente separato dalla fase

acquosa ha mostrato dei PCS elevati e compresi tra 37,7 MJ/kg e 38,3 MJ/kg. Solo in quest'ultimo caso si potrebbe pensare ad un possibile utilizzo di tale olio come combustibile. Ciò evidenzia come il processo di pirolisi sia fortemente influenzato dalla natura del composto modello trattato.

Relativamente alla composizione delle miscele gassose prodotte, dalle prove sperimentali condotte si è visto come, in linea generale, i principali costituenti siano  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$  e  $C_3H_8$  in percentuali fortemente variabili a seconda del composto modello analizzato; sono stati ottenuti gas pirolitici prevalentemente costituiti da idrocarburi leggeri e idrogeno nel caso dei rifiuti e miscele gassose ricche di composti ossigenati nel caso delle biomasse. Ciò è principalmente imputabile alla differente composizione intrinseca dei composti modello analizzati. Inoltre, dal bilancio energetico effettuato sui composti modello classificati in tale lavoro di tesi tra i rifiuti si è evinto che, sia nel caso di pirolisi di bitume sia nel caso di pirolisi della miscela LDPE/PP, il gas prodotto potrebbe autosostenere il processo.

In conclusione, i risultati hanno mostrato delle *performance* del processo in analisi promettenti nell'ottica della valorizzazione. Da tale processo, infatti, si ottengono prodotti ad alto valore aggiunto a partire da *feedstock* che, altrimenti, dovrebbero essere smaltiti o commercializzati ad un valore nettamente inferiore. Come spiegato nei capitoli precedenti, numerose possono essere le applicazioni dei prodotti pirolitici. Inoltre, l'utilizzo di biomasse come *feed* per il processo di pirolisi è una scelta pienamente eco-sostenibile poiché costituiscono una risorsa abbondante, pulita e ad impatto zero sulle emissioni nette di anidride carbonica in atmosfera. Per tale motivo, la pirolisi di rifiuti e biomasse residuali, opportunamente integrata alle filiere produttive delle bioraffinerie e a processi di pre- e post-trattamento, può essere considerato un trattamento fondamentale negli impianti industriali del futuro, il cui obiettivo principale è quello di garantire una totale sostenibilità dei processi.

## Bibliografia

---

- [1] P. H. Brunner and H. Rechberger, “Waste to energy – key element for sustainable waste management,” *Waste Manag.*, vol. 37, no. March, pp. 3–12, Mar. 2015.
- [2] T. Malkow, “Novel and innovative pyrolysis and gasification technologies for energy efficient and environmentally sound MSW disposal,” *Waste Manag.*, vol. 24, no. 1, pp. 53–79, 2004.
- [3] A. Kruse, “Hydrothermal biomass gasification,” *J. Supercrit. Fluids*, vol. 47, no. 3, pp. 391–399, 2009.
- [4] M. Maniscalco, P. Iannotta, F. Scargiali, F. Grisafi, A. Brucato, and G. Caputo, “Supercritical water gasification of waste oils as a source of syngas,” *Chem. Eng. Trans.*, vol. 86, no. x, pp. 133–138, 2021.
- [5] T. Ponsetti, “Sviluppo di un processo industriale per l’ idrogenazione catalitica di zuccheri lignocellulosici per la produzione di precursori di bioPET,” Politecnico di Torino, 2016.
- [6] P. Basu, *Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design*. Elsevier, 2010.
- [7] M. Antar, D. Lyu, M. Nazari, A. Shah, X. Zhou, and D. L. Smith, “Biomass for a sustainable bioeconomy: An overview of world biomass production and utilization,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 139, no. January, p. 110691, 2021.
- [8] S. Nanda, A. K. Dalai, and J. A. Kozinski, “Forestry biomass in a bioenergy perspective,” *J. Sci. Technol. For. Prod. Process.*, vol. 3, no. 6, pp. 15–26, 2013.
- [9] D. Gielen, F. Boshell, D. Saygin, M. D. Bazilian, N. Wagner, and R. Gorini, “The role of renewable energy in the global energy transformation,” *Energy Strateg. Rev.*, vol. 24, no. January, pp. 38–50, 2019.
- [10] S. K. Hoekman, A. Broch, and X. (Vivian) Liu, “Environmental implications of higher ethanol production and use in the U.S.: A literature review. Part I – Impacts on water, soil, and air quality,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 81, no. June 2017, pp. 3140–3158, 2018.
- [11] L. R. A. Ferreira, R. B. Otto, F. P. Silva, S. N. M. De Souza, S. S. De Souza, and O. H. Ando Junior, “Review of the energy potential of the residual biomass for the distributed generation in Brazil,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 94, no. April 2017, pp. 440–455, 2018.
- [12] B. Chaitanya, V. Bahadur, A. D. Thakur, and R. Raj, “Biomass-gasification-based atmospheric water harvesting in India,” *Energy*, vol. 165, pp. 610–621, 2018.

- [13] L. Cuiping, Yanyongjie, W. Chuangzhi, and H. Haitao, "Study on the distribution and quantity of biomass residues resource in China," *Biomass and Bioenergy*, vol. 27, no. 2, pp. 111–117, 2004.
- [14] G. Candolo, "Biomasse vegetali: i possibili processi di conversione energetica," *Agronomica*, vol. 4, pp. 31–38, 2005.
- [15] F. Saladini, N. Patrizi, F. M. Pulselli, N. Marchettini, and S. Bastianoni, "Guidelines for energy evaluation of first, second and third generation biofuels," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 66, no. September 2015, pp. 221–227, 2016.
- [16] P. Brachi, F. Miccio, M. Miccio, and G. Ruoppolo, "Torrefaction of Tomato Peel Residues in a Fluidized Bed of Inert Particles and a Fixed-Bed Reactor," *Energy and Fuels*, vol. 30, no. 6, pp. 4858–4868, 2016.
- [17] S. Negi, G. Jaswal, K. Dass, K. Mazumder, S. Elumalai, and J. K. Roy, "Torrefaction: a sustainable method for transforming of agri-wastes to high energy density solids (biocoal)," *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, vol. 19, no. 2, pp. 463–488, 2020.
- [18] B. DIEGO, B. PAOLA, G. ANTONIO, and M. MICHELE, "Simulation and flowsheeting of agro industrial residues torrefaction the case of tomato peels waste," pp. 27–31, 2017.
- [19] E. W. Bruun, P. Ambus, H. Egsgaard, and H. Hauggaard-Nielsen, "Effects of slow and fast pyrolysis biochar on soil C and N turnover dynamics," *Soil Biol. Biochem.*, vol. 46, pp. 73–79, 2012.
- [20] F. Ronsse, S. van Hecke, D. Dickinson, and W. Prins, "Production and characterization of slow pyrolysis biochar: Influence of feedstock type and pyrolysis conditions," *GCB Bioenergy*, vol. 5, no. 2, pp. 104–115, 2013.
- [21] R. W. Nachenius, F. Ronsse, R. H. Venderbosch, and W. Prins, *Biomass Pyrolysis*, 1st ed., vol. 42. Elsevier Inc., 2013.
- [22] A. Sharma, V. Pareek, and D. Zhang, "Biomass pyrolysis - A review of modelling, process parameters and catalytic studies," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 50, pp. 1081–1096, 2015.
- [23] A. V. Bridgwater, "Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading," *Biomass and Bioenergy*, vol. 38, pp. 68–94, 2012.
- [24] F. Monlau *et al.*, "Toward a functional integration of anaerobic digestion and pyrolysis for a sustainable resource management. Comparison between solid-digestate and its derived pyrochar as soil amendment," *Appl. Energy*, vol. 169, no. May 2016, pp. 652–662, 2016.
- [25] S. Jeffery, F. G. A. Verheijen, M. van der Velde, and A. C. Bastos, "A quantitative review of

- the effects of biochar application to soils on crop productivity using meta-analysis,” *Agric. Ecosyst. Environ.*, vol. 144, no. 1, pp. 175–187, 2011.
- [26] E. Behazin, M. Misra, and A. K. Mohanty, “Sustainable biocarbon from pyrolyzed perennial grasses and their effects on impact modified polypropylene biocomposites,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 118, pp. 116–124, 2017.
- [27] M. Giorcelli, A. Khan, N. M. Pugno, C. Rosso, and A. Tagliaferro, “Biochar as a cheap and environmental friendly filler able to improve polymer mechanical properties,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 120, no. February 2018, pp. 219–223, 2019.
- [28] T. Haeldermans *et al.*, “Poly(Lactic acid) bio-composites containing biochar particles: Effects of fillers and plasticizer on crystallization and thermal properties,” *Express Polym. Lett.*, vol. 15, no. 4, pp. 343–360, 2021.
- [29] A. C. Lua, T. Yang, and J. Guo, “Effects of pyrolysis conditions on the properties of activated carbons prepared from pistachio-nut shells,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 72, no. 2, pp. 279–287, 2004.
- [30] D. Chen, D. Liu, H. Zhang, Y. Chen, and Q. Li, “Bamboo pyrolysis using TG-FTIR and a lab-scale reactor: Analysis of pyrolysis behavior, product properties, and carbon and energy yields,” *Fuel*, vol. 148, pp. 79–86, 2015.
- [31] J. Alvarez, M. Amutio, G. Lopez, L. Santamaria, J. Bilbao, and M. Olazar, “Improving bio-oil properties through the fast co-pyrolysis of lignocellulosic biomass and waste tyres,” *Waste Manag.*, vol. 85, pp. 385–395, 2019.
- [32] S. Al Arni, “Comparison of slow and fast pyrolysis for converting biomass into fuel,” *Renew. Energy*, vol. 124, pp. 197–201, Aug. 2018.
- [33] S. S. Park, D. K. Seo, S. H. Lee, T.-U. Yu, and J. Hwang, “Study on pyrolysis characteristics of refuse plastic fuel using lab-scale tube furnace and thermogravimetric analysis reactor,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 97, pp. 29–38, Sep. 2012.
- [34] M. Maniscalco *et al.*, “Experimental study of the pyrolysis of waste bitumen for oil production,” *J. Energy Inst.*, no. xxxx, pp. 1–8, Aug. 2020.
- [35] J. Dong, Y. Tang, A. Nzihou, Y. Chi, E. Weiss-Hortala, and M. Ni, “Life cycle assessment of pyrolysis, gasification and incineration waste-to-energy technologies: Theoretical analysis and case study of commercial plants,” *Sci. Total Environ.*, vol. 626, pp. 744–753, 2018.
- [36] R. Miandad, M. A. Barakat, A. S. Aburizaiza, M. Rehan, and A. S. Nizami, “Catalytic pyrolysis of plastic waste: A review,” *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 102, pp. 822–838,

2016.

- [37] S. D. Anuar Sharuddin, F. Abnisa, W. M. A. Wan Daud, and M. K. Aroua, “A review on pyrolysis of plastic wastes,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 115, pp. 308–326, May 2016.
- [38] D. Czajczyńska *et al.*, “Potential of pyrolysis processes in the waste management sector,” *Therm. Sci. Eng. Prog.*, vol. 3, pp. 171–197, 2017.
- [39] O. Fuels, *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2006.
- [40] S. L. Wong, N. Ngadi, T. A. T. Abdullah, and I. M. Inuwa, “Current state and future prospects of plastic waste as source of fuel: A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 50, pp. 1167–1180, 2015.
- [41] S. L. Wong, N. Ngadi, T. A. T. Abdullah, and I. M. Inuwa, “Current state and future prospects of plastic waste as source of fuel: A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 50, pp. 1167–1180, 2015.
- [42] D. Chen, L. Yin, H. Wang, and P. He, “Reprint of: Pyrolysis technologies for municipal solid waste: A review,” *Waste Manag.*, vol. 37, pp. 116–136, 2015.
- [43] C. Pfitzer *et al.*, “Fast Pyrolysis of Wheat Straw in the Bioliq Pilot Plant,” *Energy and Fuels*, vol. 30, no. 10, pp. 8047–8054, 2016.
- [44] E. Apaydin-Varol, S. Polat, and A. E. Putun, “Pyrolysis kinetics and thermal decomposition behavior of polycarbonate - a TGA-FTIR study,” *Therm. Sci.*, vol. 18, no. 3, pp. 833–842, 2014.
- [45] G. Yan, X. Jing, H. Wen, and S. Xiang, “Thermal Cracking of Virgin and Waste Plastics of PP and LDPE in a Semibatch Reactor under Atmospheric Pressure,” *Energy & Fuels*, vol. 29, no. 4, pp. 2289–2298, Apr. 2015.
- [46] T. Damartzis, D. Vamvuka, S. Sfakiotakis, and A. Zabaniotou, “Thermal degradation studies and kinetic modeling of cardoon (*Cynara cardunculus*) pyrolysis using thermogravimetric analysis (TGA),” *Bioresour. Technol.*, vol. 102, no. 10, pp. 6230–6238, May 2011.
- [47] P. Liu, M. Zhu, Z. Zhang, W. Wan, S. Yani, and D. Zhang, “Thermogravimetric studies of characteristics and kinetics of pyrolysis of buton oil sand,” *Energy Procedia*, vol. 61, pp. 2741–2744, 2014.
- [48] S. Al Arni, “Comparison of slow and fast pyrolysis for converting biomass into fuel,” *Renew. Energy*, vol. 124, pp. 197–201, 2018.

- [49] R. Nicola, *Manuale del termotecnico*, Third Edit., vol. 12. Ulrico Hoepli Milano, 2009.
- [50] M. S. Jesus, A. Napoli, P. F. Trugilho, Á. A. Abreu Júnior, C. L. M. Martinez, and T. P. Freitas, “ENERGY AND MASS BALANCE IN THE PYROLYSIS PROCESS OF Eucalyptus WOOD,” *CERNE*, vol. 24, no. 3, pp. 288–294, Sep. 2018.
- [51] K. Crombie and O. Mašek, “Investigating the potential for a self-sustaining slow pyrolysis system under varying operating conditions,” *Bioresour. Technol.*, vol. 162, pp. 148–156, 2014.
- [52] PlasticEurope-Association of Plastics Manufactures, “Plastics – the Facts 2020,” *PlasticEurope*, pp. 1–64, 2020.
- [53] S. M. Al-Salem, P. Lettieri, and J. Baeyens, “The valorization of plastic solid waste (PSW) by primary to quaternary routes: From re-use to energy and chemicals,” *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 36, no. 1, pp. 103–129, Feb. 2010.
- [54] C. Salvare, I. L. Mare, and D. Plastica, “Mediterraneo in Trappola,” 2018.
- [55] W. Wang *et al.*, “Current influence of China’s ban on plastic waste imports,” *Waste Dispos. Sustain. Energy*, vol. 1, no. 1, pp. 67–78, 2019.
- [56] M. Maniscalco *et al.*, “Slow pyrolysis of an LDPE/PP mixture: Kinetics and process performance,” *J. Energy Inst.*, vol. 96, pp. 234–241, 2021.
- [57] R. K. Singh, B. Ruj, A. K. Sadhukhan, and P. Gupta, “Impact of fast and slow pyrolysis on the degradation of mixed plastic waste: Product yield analysis and their characterization,” *J. Energy Inst.*, vol. 92, no. 6, pp. 1647–1657, 2019.
- [58] P. Das and P. Tiwari, “The effect of slow pyrolysis on the conversion of packaging waste plastics (PE and PP) into fuel,” *Waste Manag.*, vol. 79, pp. 615–624, 2018.
- [59] S. D. Anuar Sharuddin, F. Abnisa, W. M. A. Wan Daud, and M. K. Aroua, “Energy recovery from pyrolysis of plastic waste: Study on non-recycled plastics (NRP) data as the real measure of plastic waste,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 148, pp. 925–934, 2017.
- [60] M. Larsson, M. Görling, S. Grönkvist, and P. Alvfors, “Bio-methane upgrading of pyrolysis gas from charcoal production,” *Sustain. Energy Technol. Assessments*, vol. 3, pp. 66–73, 2013.
- [61] M. Maniscalco, G. Infurna, G. Caputo, L. Botta, and N. T. Dintcheva, “Slow Pyrolysis as a Method for Biochar Production from Carob Waste : Process Investigation and Products ’ Characterization,” 2021.

- [62] L. J. R. Nunes, J. C. De Oliveira Matias, and J. P. Da Silva Catalão, “Torrefaction of Biomass for Energy Applications,” in *Torrefaction of Biomass for Energy Applications*, Elsevier, 2018, pp. 1–43.
- [63] S. A. El-Sayed and M. E. Mostafa, “Kinetic Parameters Determination of Biomass Pyrolysis Fuels Using TGA and DTA Techniques,” *Waste and Biomass Valorization*, vol. 6, no. 3, pp. 401–415, 2015.
- [64] M. Volpe, D. Panno, R. Volpe, and A. Messineo, “Upgrade of citrus waste as a biofuel via slow pyrolysis,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 115, no. July, pp. 66–76, 2015.
- [65] X. Shi and J. Wang, “A comparative investigation into the formation behaviors of char, liquids and gases during pyrolysis of pinewood and lignocellulosic components,” *Bioresour. Technol.*, vol. 170, pp. 262–269, 2014.
- [66] B. Zuccarello, M. Bartoli, F. Bongiorno, C. Militello, A. Tagliaferro, and A. Pantano, “New concept in bioderived composites: Biochar as toughening agent for improving performances and durability of agave-based epoxy biocomposites,” *Polymers (Basel)*, vol. 13, no. 2, pp. 1–14, 2021.
- [67] Q. Zhang *et al.*, “Biocomposites from organic solid wastes derived biochars: A review,” *Materials (Basel)*, vol. 13, no. 18, pp. 1–16, 2020.
- [68] P. Parthasarathy, K. S. Narayanan, and L. Arockiam, “Study on kinetic parameters of different biomass samples using thermo-gravimetric analysis,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 58, pp. 58–66, 2013.
- [69] I. Ogowang, H. Kasedde, B. Nabuuma, J. B. Kirabira, and J. D. Lwanyaga, “Characterization of Biogas Digestate for Solid Biofuel Production in Uganda,” *Sci. African*, vol. 12, p. e00735, 2021.
- [70] Y. Wen, Z. Shi, S. Wang, W. Mu, P. G. Jönsson, and W. Yang, “Pyrolysis of raw and anaerobically digested organic fractions of municipal solid waste: Kinetics, thermodynamics, and product characterization,” *Chem. Eng. J.*, vol. 415, no. January, 2021.
- [71] S. Ghysels *et al.*, “Integrating anaerobic digestion and slow pyrolysis improves the product portfolio of a cocoa waste biorefinery,” *Sustain. Energy Fuels*, vol. 4, no. 7, pp. 3712–3725, 2020.
- [72] J. E. J. Figueroa, Y. C. Ardila, B. Hoss Lunelli, R. M. Filho, and M. R. Wolf Maciel, “Evaluation of pyrolysis and steam gasification processes of sugarcane bagasse in a fixed bed reactor,” *Chem. Eng. Trans.*, vol. 32, pp. 925–930, 2013.

- [73] C. Y. Hung, W. T. Tsai, J. W. Chen, Y. Q. Lin, and Y. M. Chang, “Characterization of biochar prepared from biogas digestate,” *Waste Manag.*, vol. 66, pp. 53–60, 2017.

## Ringraziamenti

---

Alla fine di questo percorso della mia carriera accademica, mi trovo a tirare le somme di questa breve ma intensa parentesi della mia vita. Nel corso di quasi 10 anni, ho incontrato persone che mi hanno letteralmente stravolto la vita e altre ulteriormente importanti e che hanno inconsapevolmente influenzato l'intero percorso che mi ha portato fin qui, oggi.

Tanti sono stati i momenti di sconforto e ancor di più quelli di gioia, felicità e spensieratezza. E pensare che, nel "lontano" 2013, decisi di iniziare questo percorso perché *"una laurea in ingegneria è un vero e proprio lasciapassare per il mondo del lavoro"*. Mai cosa fu più vera. Di contro, però, non mi sarei mai potuto immaginare la passione, la dedizione e la sete di conoscenza che questa mia venale decisione mi ha portato a conoscere e sviluppare. Con lo sguardo rivolto al passato, sono fermamente convinto che rifarei esattamente le scelte che ho fatto e che mi hanno portato a raggiungere questo ulteriore, importante traguardo.

Sono stati anni di amori, di delusioni, di pianti di disperazione. Anni di scoperte, nuove esperienze, nuove conoscenze. Saranno sicuramente tra gli anni più intensi e ricchi della mia vita.

Un ringraziamento speciale va al mio tutor Prof. Giuseppe Caputo, che mi ha fatto scoprire la passione e la dedizione per la ricerca e senza il quale non sarei qui oggi. Nonostante le mille difficoltà, siamo riusciti a raggiungere ottimi risultati nel modo meno agevole possibile (si scherza!). Un ringraziamento va, inoltre, all'intero gruppo di ricerca di Impianti Chimici e Biochimici dell'Università degli Studi di Palermo. Obbligatorio, poi, è il ringraziamento che va ai miei colleghi, con cui ho condivisi gioie e dolori e che mi hanno supportato (e sopportato!) durante l'intero percorso di dottorato. Auguro a loro ogni soddisfazione e di realizzarsi nella vita.

Ringrazio i miei amici di una vita, con cui ho condiviso innumerevoli esperienze della mia vita, indipendentemente dal fatto che fossero belle o brutte. Senza il loro supporto, non sarei mai riuscito a raggiungere determinati traguardi nella mia vita. Il corso degli anni ci ha inesorabilmente portato ad allontanarci fisicamente, ciononostante siamo sempre riusciti ad avvicinarci sempre più e ad imparare ad andare oltre il mero concetto di lontananza. Grazie di tutto ragazzi.

Un ringraziamento speciale va alla mia famiglia. Non potrò mai smettere di ringraziarvi per tutto quello che avete fatto per me e che sicuramente continuerete a fare. Grazie per il vostro

sostegno, sia economico che psicologico, grazie per aver sempre appoggiato le mie scelte, grazie per aver creduto sempre in me e grazie per tutto ciò che fate ogni giorno nel vostro piccolo. Non penso che sarei mai riuscito a raggiungere un tale traguardo senza di loro. Grazie mamma e papà, per i vostri sacrifici e per essere sempre pronti a rinunciare a qualunque cosa pur di aiutarmi. Non dimenticherò mai tutto ciò che fate, avete fatto e farete. Un ringraziamento (forse un po' superfluo, penserete) alla mia cagnolina Zoe che mi ha lasciato pochi mesi fa, dopo aver trascorso metà della mia vita con lei. In certi momenti è stata una valvola di sfogo e spensieratezza, quando nessun altro poteva esserlo.

Senza dilungarmi ulteriormente, voglio concludere con una scontatissima (ma che rappresenta, forse, la vita di ognuno di noi) citazione di una delle pochissime canzoni di Vasco Rossi che incontra il mio gusto musicale:

*“[...] Perché la vita è un brivido che vola via,  
è tutto un equilibrio sopra la follia. [...]”*

**Siate folli! Osate! Rischiate!**

*Ad maiora semper*