

Nicola Vecchini<sup>a</sup>, Michela Signoretto<sup>b</sup><http://dx.medra.org/10.17374/CI.2025.107.1.62><sup>a</sup>Centro Ricerche “Claudio Buonerba”

Versalis (Eni), Mantova

nicola.vecchini@versalis.eni.com

<sup>b</sup>Dipartimento di Scienze Molecolari e Nanosistemi

Università Ca' Foscari di Venezia

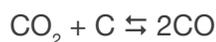
miky@unive.it

# CHAR DALLA PIROLISI DELLE MATERIE PLASTICHE

***Nel riciclo chimico delle plastiche miste un prodotto secondario che si ottiene è il “char”. Si tratta di un materiale solido, con forma fisica polverulenta/granulare, di composizione chimica variabile costituita da una componente carboniosa ed una inorganica. Nel presente articolo viene descritto un processo atto alla sua trasformazione in materia prima utilizzando anche anidride carbonica prodotta in cicli industriali.***

Il problema delle plastiche a fine vita è un argomento quanto mai attuale e ampiamente dibattuto in questi ultimi anni. La principale soluzione al problema è rappresentata dal riciclo. Il riciclo chimico, permette di rilavorare miscele plastiche a fine vita, evitandone lo smaltimento via termovalorizzazione o discarica. La pirolisi rappresenta una delle tecnologie di riciclo chimico [1] e consente di ottenere un olio che può essere co-alimentato alla virgin nafta negli impianti di cracking, ottenendo nuovamente materie prime da impiegarsi nella produzione di polimeri vergini e un solido denominato char; si tratta di un materiale la cui composizione può essere assai variabile e costituito principalmente da una componente carboniosa ed una inorganica. Si sta assistendo in Europa e negli Stati Uniti ad un sensibile incremento degli investimenti annunciati per il riciclo chimico [2]; Versalis, in collaborazione con il gruppo CATMAT dell'Università Ca' Foscari, ha cercato di individuare un processo che permettesse di recuperare la componente carboniosa del char, indipendentemente dalla variabilità compositiva di questo, unitamente alla CO<sub>2</sub> proveniente da cattura, in modo tale da reintrodurre nuovamente il carbonio nella filiera della produzione di prodotti chimici. La collaborazione è stata premiata con la Medaglia Levi 2024, della Divisione Chimica Industriale della SCI, e ha portato al deposito di una domanda di brevetto (WO2024/141843) [3]. Oggetto dello studio è stata la reazione di gassificazione del char mediante CO<sub>2</sub> al fine di ottenere CO da impiegarsi nella sintesi di prodotti chimici via

metanolo o attraverso il processo Fisher-Tropsch. Il processo oggetto del brevetto si basa sull'equilibrio di Boudouard:



La grande entalpia positiva (a 298 K  $\Delta H=172$  kJ/mol), la rende una reazione altamente endotermica, provocando lo spostamento dell'equilibrio a favore formazione di CO<sub>2</sub> e coke. A temperature elevate (tipicamente >700 °C) il contributo entropico ( $T\Delta S$ ) diventa sufficientemente grande da portare ad un'energia di Gibbs libera negativa ( $\Delta G$ ), rendendo la formazione di CO termodinamicamente favorevole [4]. Tuttavia, la velocità di reazione è tipicamente molto lenta e diventa significativa a temperature >900 °C. Trasferendo questo concetto dal coke al char da pirolisi, la domanda a cui dare una risposta era: è possibile sfruttare i metalli già presenti nel char e la caratteristica compositiva dello stesso per fare reagire il carbonio a temperature ben più basse dei 900 °C ottenendo CO da potersi utilizzare assieme all'idrogeno come gas di sintesi? Da questa domanda è quindi partita la nostra ricerca.

Sono stati studiati 4 campioni di chars: tre prodotti in laboratorio da pirolisi di miscele di plastiche a fine vita e un campione commerciale recuperato sul mercato. Per ogni campione sono state valutate struttura, morfologia, dimensione delle particelle, composizione elementare e contenuto di metalli; la composizione è quella riportata nelle Tab. 1 e 2. Il

A Michela Signoretto e Nicola Vecchini è stata assegnata la medaglia “Mario Giacomo Levi” 2024 dalla Divisione di Chimica Industriale della SCI.



ANALISI ELEMENTARE						
Char	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)	Ceneri (%)
V	53,0	2,6	0,8	0,2	9,4	34,0
K	35,8	1,8	0,7	0,4	2,4	57,7
O	65,4	2,2	0,9	0,3	4,2	27,0
N	52,4	3,7	2,6	0,4	6,4	34,5

Tab. 1 - Analisi elementare dei chars

CONTENUTO METALLI				
Metalli(mg/g)	V	K	O	N
Si	110	91	106	119
Ca	78	42	77	91
Ti	32	16	27	15
Al	15	6	11	12
Na	11	6	13	9
Mg	4	2	4	5
Fe	4	2	4	30
K	3	236	5	7
<i>Alkali index</i>	18	100	16	25

Tab. 2 - Contenuto metalli nei chars

campione V rappresenta il char ottenuto dalla pirolisi del plasmix tal quale. Il campione K rappresenta il char ottenuto dalla pirolisi del plasmix al quale è stato aggiunto del carbonato di potassio, il campione O rappresenta il char ottenuto dalla pirolisi del plasmix al quale è stato aggiunto un 20% in peso di PET (polietilentereftalato), mentre il campione N rappresenta un campione di char commerciale reperito sul mercato. I metalli alcalini, come Ca e K, fungono da catalizzatori per la gassificazione del carbone incrementando l'interazione con la CO<sub>2</sub> [5]. Una buona dispersione di questi siti attivi è importante per la reattività dei carboni in generale e del char. Il ruolo del K è principalmente quello di formare gruppi funzionali ossigenati sulla superficie del carbone, mentre il calcio permette di incrementare le proporzioni delle strutture aromatiche. L'ordine di attività dei metalli verso la reazione di gassificazione è: K>Na>Ca>Fe>Mg. Metalli, invece, come Si e Al, inibiscono la reazione anche perché reagiscono con i metalli alcalini, formando specie non reattive. Si fa quindi riferimento ad un parametro, detto indice al-

calino (*Alkali Index*), per valutare la reattività delle specie alcaline presenti e definito come:

$$\text{Alkali index} = \text{contenuto di ceneri (wt. \%)} \times \left[ \frac{(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})}{(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)} \right]$$

L'analisi elementare eseguita sui 4 chars ha identificato in prevalenza carbonio e ossigeno, oltre a quantità elevate di inorganici. I chars analizzati via MP-AES presentano un Alkali Index molto elevato, dovuto all'alto rapporto di metalli alcalini rispetto a Si, Ti e Al. Le misure di fisisorbimento di azoto evidenziano la struttura non-porosa dei chars. La microscopia SEM eseguita sul char V (Fig. 1) mostra una buona dispersione di C, O e Si, mentre alcuni elementi, come Ti, Ca e Cl, appaiono agglomerati, con formazione di composti. Tutti i

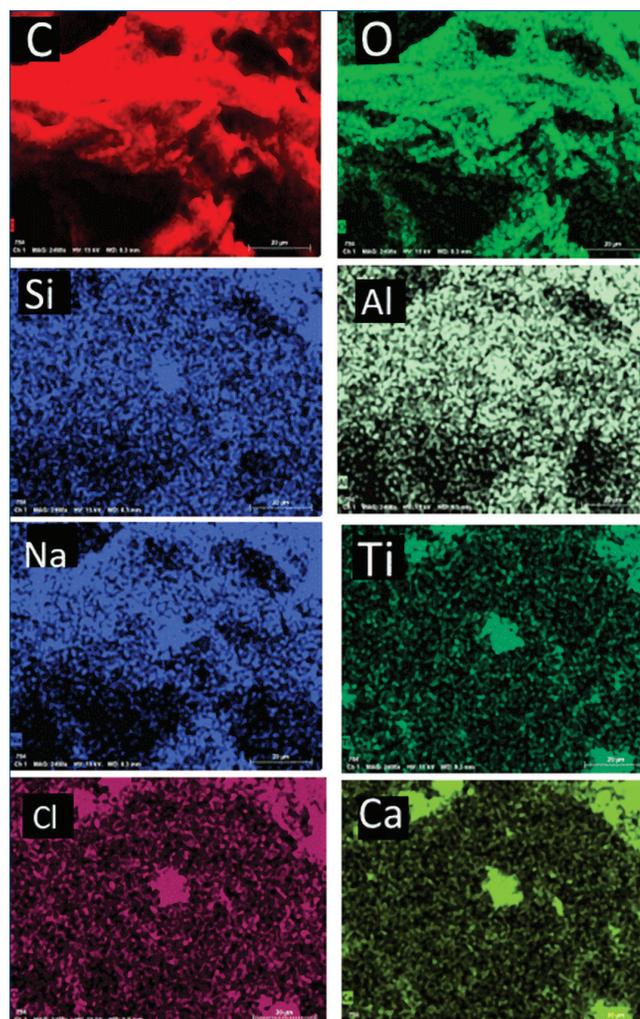


Fig. 1 - SEM-EDS char V

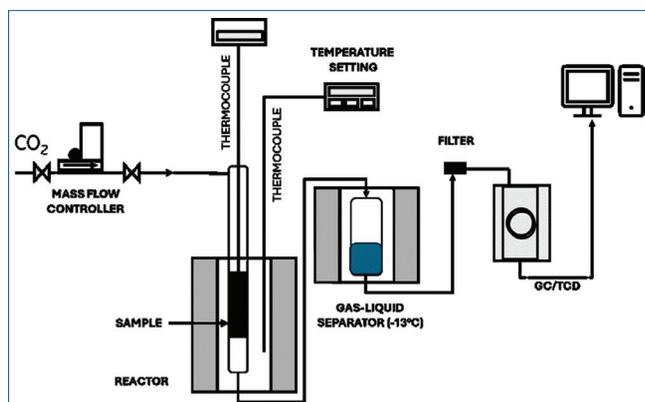


Fig. 2 - Rappresentazione schematica del sistema semi-batch usato nella reazione di gassificazione del char

Rif.	Char	Alimentazione (vol. %)	Q (mL/min)	T (°C)	Conv. (%)	CO %max (vol./vol.)
1	V	100 CO <sub>2</sub>	20	700	76	6
2	V	100 CO <sub>2</sub>	20	750	93	19
3	V	100 CO <sub>2</sub>	20	850	>99	26
4	V	100 CO <sub>2</sub>	40	750	85	16
5	V	100 CO <sub>2</sub>	10	750	>99	27
6	O	100 CO <sub>2</sub>	20	750	90	15
7	N	100 CO <sub>2</sub>	20	750	90	19
8	K	100 CO <sub>2</sub>	20	750	99	20
9	K	100 CO <sub>2</sub>	20	700	93	15
10	K	100 CO <sub>2</sub>	20	650	75	11
11	V	84 CO <sub>2</sub> 16 CO	20	750	90	32

Tab. 3 - Riepilogo dei risultati

campioni sono stati sottoposti ad uno screening preliminare delle condizioni di reazione mediante analisi termogravimetrica. Il char V è stato preso come riferimento ed i risultati ottenuti confrontati con quelli degli altri chars. La gassificazione è stata poi condotta in un reattore semi-batch (Fig. 2), studiando l'effetto della temperatura e della portata di CO<sub>2</sub> nella produzione di CO e i prodotti ottenuti analizzati in Micro GC/TCD. La temperatura è stata variata da 700 a 850 °C, con una portata di CO<sub>2</sub> dapprima costante (20 ml/min.) poi variata per valutare anche l'effetto di quest'ultima. I risultati sono riassunti in Tab. 3. Nella colonna relativa alla produzione del CO è riportato il valore massimo

raggiunto durante la reazione, in quanto la quantità di CO aumenta raggiungendo un punto massimo per poi decrescere a causa del consumo di C presente nel char. La temperatura (1-3) ha effetti positivi sia sulla conversione che sulla produzione di CO. A temperature inferiori a 900 °C si riesce già ad ottenere una conversione del carbonio del char superiore al 90%. Diminuendo il flusso (3-5) è stato possibile aumentare la % di CO nella miscela finale, che risulta >27%. A condizioni intermedie di temperatura per tutti i chars (2, 6-8) si sono raggiunte conversioni del carbonio del 90% o superiori. Come detto la reazione di Boudouard è di equilibrio e quindi l'ottenimento del CO è strettamente legato alle concentrazioni dei reagenti durante la reazione; è stata pertanto realizzata una simulazione di riciclo, alimentando il reattore con una miscela CO/CO<sub>2</sub> simile a quella in uscita dalla reazione composta dal 16% di CO in CO<sub>2</sub> e conducendo la reazione alle stesse condizioni (750 °C, 20mL/min., 240 minuti). I risultati hanno mostrato che si è ancora lontani dalle condizioni di equilibrio, ottenendo ancora una conversione del 90% del carbonio del char. Come anticipato il contenuto di metalli alcalini ha un effetto positivo sulla reazione di gassificazione del C con CO<sub>2</sub>. Il campione K di char è stato quindi sottoposto a gassificazione nelle stesse condizioni del campione di riferimento V. Il campione K, può essere quasi completamente gassificato a 750 °C raggiungendo una conversione del C del 99% mentre a 700 °C la conversione si mantiene ancora superiore al 90% (8-10). Per quanto riguarda la gassificazione dei campioni O ed N non si sono evidenziate particolari differenze sulla conversione in confronto con il campione di riferimento. Questo suggerisce che la reazione di Boudouard possa essere applicata positivamente, con una certa flessibilità, a char con differenti composizioni legate alla eterogeneità delle plastiche alimentate alla pirolisi. Questo studio presenta un approccio innovativo alla gassificazione di composti carboniosi, esplorando per la prima volta l'uso di carboni derivati dalla pirolisi di rifiuti plastici misti. Attraverso una serie di esperimenti termogravimetrici e semi-batch, è stato dimostrato che questi carboni derivati dalla plastica possono raggiungere tassi di conversione elevati reagendo con CO<sub>2</sub> a temperature



inferiori rispetto a quelle richieste per altri tipi di char come quelli derivati da carbone o biomassa. Temperature inferiori di gassificazione consentono l'impiego di soluzioni meno complesse nella progettazione degli impianti industriali con riduzione dei costi di investimento e minor impatto sul consumo energetico. I risultati sperimentali mostrano che a 750 °C, oltre il 90% del carbonio presente su tutti i campioni di char testati è stato convertito con successo attraverso la reazione Boudouard, con la generazione di monossido di carbonio come prodotto di reazione. Test comparativi tra diversi char hanno confermato che l'aggiunta di CaCO<sub>3</sub> ha avuto effetti catalitici sulla reazione di Boudouard. L'aggiunta di K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ha ulteriormente migliorato l'efficienza della gassificazione e ha facilitato una maggiore reattività a temperature ancora più basse, sottolineando le proprietà catalitiche del K. È possibile quindi recuperare sia il C presente nel char sia quello della CO<sub>2</sub> ottenendo CO da utilizzare come gas di sintesi. Il residuo che rimane dopo la gassificazione è costituito da ceneri contenenti ossidi metallici e carbonati di calcio e/o potassio; questi possono essere utilizzati o smaltiti come materiali inerti.

#### BIBLIOGRAFIA

- [1] N. Vecchini, *La Chimica e l'Industria Online*, 2022, **6**(5), 36.
- [2] <https://plasticseurope.org/sustainability/circularity/recycling/chemical-recycling/>
- [3] WO2024141843 <https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails>
- [4] P. Lahijani *et al.*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, **41**, 615.
- [5] D. Feng, Y. Zhao *et al.*, *Fuel*, 2018, **212**, 523.

#### Char from the Pyrolysis of Plastics

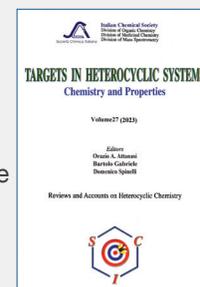
In the chemical recycling of mixed plastics, a secondary product obtained is "char". It is a solid material, with a powdery/granular physical form, of variable chemical composition consisting of a carbonaceous and an inorganic component. This article describes a process for its transformation into a raw material also using carbon dioxide produced in industrial cycles.

#### LIBRI E RIVISTE SCI

##### Targets in Heterocyclic Systems Vol. 27

È disponibile il 27° volume della serie "Targets in Heterocyclic Systems", a cura di Orazio A. Attanasi, Bortolo Gabriele e Domenico Spinelli

[https://www.soc.chim.it/it/libri\\_collane/th/s/vol\\_27\\_2023](https://www.soc.chim.it/it/libri_collane/th/s/vol_27_2023)



Sono disponibili anche i volumi 1-26 della serie.

I seguenti volumi sono a disposizione dei Soci gratuitamente, è richiesto soltanto un contributo spese di € 10:

- G. Scorrano "La Storia della SCI", Edises, Napoli, 2009 (pp. 195)
- G. Scorrano "Chimica un racconto dai manifesti", Canova Edizioni, Treviso, 2009 (pp. 180)
- AA.VV. CnS "La Storia della Chimica" numero speciale, Edizioni SCI, Roma 2007 (pp. 151)
- AA.VV. "Innovazione chimica per l'applicazione del REACH" Edizioni SCI, Milano, 2009 (pp. 64)

Oltre "La Chimica e l'Industria", organo ufficiale della Società Chimica Italiana, e "CnS - La Chimica nella Scuola", organo ufficiale della Divisione di Didattica della SCI ([www.soc.chim.it/riviste/cns/catalogo](http://www.soc.chim.it/riviste/cns/catalogo)), rilevante è la pubblicazione, congiuntamente ad altre Società Chimiche Europee, di riviste scientifiche di alto livello internazionale:

- ChemPubSoc Europe Journal
- Chemistry A European Journal
- EURJOC
- EURJIC
- ChemBioChem
- ChemMedChem
- ChemSusChem
- Chemistry Open
  
- ChemPubSoc Europe Sister Journals
- Chemistry An Asian Journal
- Asian Journal of Organic Chemistry
- Angewandte Chemie
- Analytical & Bioanalytical Chemistry
- PCCP, Physical Chemistry Chemical Physics

**Per informazioni e ordini telefonare in sede, 06 8549691/8553968, o inviare un messaggio a [segreteria@soc.chim.it](mailto:segreteria@soc.chim.it)**