



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA CHIMICA E DEI PROCESSI INDUSTRIALI

**Tesi di Laurea Magistrale in
Ingegneria Chimica e dei processi industriali**

**INDAGINE SPERIMENTALE SULLA DECOMPOSIZIONE
TERMICA SELETTIVA DI POLIETILENE E CAFFE'**

Relatore: Prof. Paolo Canu

Correlatore: Ing. Micol Della Zassa

Laureando: MARCO STRADA

ANNO ACCADEMICO 2012-2013

Riassunto

La volontà di valutare l'impiego di capsule di caffè usate in polipropilene come materiale da cui ottenere prodotti utili, ha indotto la società Illycaffè S.p.A. a proporre uno studio sperimentale presso il Dipartimento di Ingegneria Industriale (DII) "I. Sorgato" dell'Università di Padova.

Il continuo aumento di rifiuti prodotti da parte della comunità europea spinge a indagare la possibilità di ricavare dai materiali di scarto, prodotti nuovamente utilizzabili, ad esempio olii combustibili o dei gas di combustione. Per questo, è stato realizzato un impianto sperimentale per la copiolisi a bassa temperatura di polipropilene e caffè, con l'intento di valutare l'influenza di alcune variabili operative sulla frazione sia di prodotti gassosi che di prodotti liquidi ottenibili, successivamente analizzati tramite l'utilizzo di gascromatografi.

Dalle prove sperimentali emerge una dinamica differente nella produzione di idrocarburi tra polipropilene e caffè. A parità di condizioni operative il polimero degrada a temperature più elevate producendo molti più idrocarburi rispetto al caffè. In entrambi i casi i gas prodotti risultano essere idrocarburi alifatici lineari saturi e insaturi privi di idrocarburi aromatici. Nel caffè si è verificata anche la produzione di monossido di carbonio.

Le distribuzioni delle frazioni ottenute dal sistema di condensazione mostrano comportamenti differenti tra polimero e caffè. Per ottenere le massime percentuali di olii è necessario lavorare in condizioni opposte: basse velocità di riscaldamento per il polimero, alte per il caffè. Questo comportamento si evidenzia nella copiolisi con un calo significativo della percentuale massima di olii ottenuti portando a considerare il trattamento dei due processi separatamente.

INDICE

INTRODUZIONE	1
CAPITOLO 1 – Pirolisi di materie plastiche e caffè	7
1.1 Pirolisi dei materiali plastici	7
1.2 Pirolisi di biomasse e caffè	15
CAPITOLO 2 – Obiettivi e metodi	23
CAPITOLO 3 – Progettazione del reattore e delle sue parti	25
3.1 Progettazione del reattore	25
3.2 Simulazioni fluidodinamiche sul reattore	28
3.2.1 Comportamento fluidodinamico di Argon, Azoto e Elio	29
3.2.2 Comportamento termico del reattore	32
3.3 Progettazione del condensatore	34
3.3.1 Simulazioni fluidodinamiche sul condensatore	37
3.3.2 Comportamento termico del condensatore	39
CAPITOLO 4 – Strumentazione analitica e impianto sperimentale	43
4.1 Strumentazione analitica	43
4.1.1 Caloria Differenziale a Scansione (DSC)	43
4.1.2 Gas cromatografo GC 6890	46
4.2 Impianto sperimentale	52
4.2.1 Il reattore: il forno di pirolisi	52
4.2.2 Lo stadio di condensazione	55
CAPITOLO 5 - Analisi preliminari in DSC e test termici	59
5.1 Analisi preliminari in DSC	59
5.1.1 Test in DSC sul PP	60
5.1.2 Test in DSC sul caffè	63
5.1.3 Test in DSC sul mix tra PP e caffè	65
5.2 Test termici sul reattore di pirolisi	67

CAPITOLO 6 – Comportamento del polimero e del caffè nella produzione di gas e analisi dei prodotti gassosi	71
6.1 Comportamento del sistema di reazione	71
6.2 Comportamento del PP sottoposto a pirolisi	73
6.3 Comportamento del caffè sottoposto a pirolisi	78
6.4 Analisi dei prodotti gassosi	82
CAPITOLO 7 – Distribuzione dei prodotti ottenuti dalla pirolisi	87
7.1 Condizioni operative	87
7.2 Distribuzione dei prodotti del polipropilene	89
7.3 Distribuzione dei prodotti del caffè	94
7.4 Distribuzione dei prodotti del mix di polipropilene e caffè	99
CONCLUSIONI	107
APPENDICE	111
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	115
RINGRAZIAMENTI	119

Introduzione

Le materie plastiche sono largamente prodotte nell'industria chimica. I materiali plastici maggiormente prodotti a livello mondiale sono PE (LDPE, HDPE e LLDPE), PP, PVC e PS/EPS. Nel 2011 la produzione di materie plastiche a livello mondiale è aumentata di quasi 10 milioni di tonnellate (+3,7% rispetto al 2010) fino a toccare 280 milioni di tonnellate. L'Europa ha contribuito con 58 milioni di tonnellate [1]. Dopo un certo periodo di tempo il materiale polimerico perde le sue proprietà, si degrada, ed è necessario smaltirlo. Lo smaltimento del crescente volume di rifiuti plastici è un problema anch'esso in continua crescita: la ODEC (Organization for Economic Co-operation and Development) stima per il 2020 un aumento nella produzione dei rifiuti fino al 45% rispetto a quella attuale [2].

Attualmente esistono quattro alternative per il recupero delle materie plastiche:

1. Riduzione
2. Riutilizzo
3. Riciclo
4. Recupero di energia
- (5. Discarica)

1.Riduzione

Mira a progettare prodotti in maniera da minimizzare l'uso di materiali e di energia, sia per la produzione che per l'utilizzo, minimizzando così i rifiuti e le emissioni nell'ambiente. Attraverso il DFE (Design For the Environment) si riduce l'uso delle risorse, facilitando il riutilizzo e il riciclo.

2.Riutilizzo

Consiste nel riutilizzare il prodotto tale e quale a fine uso. Tale soluzione può essere applicata solo a pochi manufatti: generalmente ciò che si presta a tale modalità di recupero sono gli imballaggi, le bottiglie, etc.

3. Riciclo

Il riciclo vero e proprio prevede due tipi di approcci:

- il riciclo meccanico
- il riciclo chimico (feedstock recycling)

Il primo prevede la trasformazione meccanica attraverso processi di rielaborazione del materiale plastico degradato. Il manufatto plastico ottenuto generalmente ha qualità inferiori rispetto a quelle del manufatto vergine, motivo per cui tali prodotti sono utilizzati in applicazioni meno nobili.

Il secondo consiste nel depolimerizzare le catene polimeriche che compongono la plastica per ottenere una varietà di prodotti. I prodotti, principalmente idrocarburi, sono utilizzati come fonti di *chemical* o *fuel* (combustibili).

Il riciclo deve essere applicato solo quando la quantità di energia per il riciclo è inferiore alla quantità di energia che si avrebbe producendo da zero lo stesso materiale.

4. Recupero di energia

Questa tecnica prevede l'incenerimento del materiale plastico al fine di recuperare l'energia prodotta dalla combustione. Grazie al grande potere calorifico dei materiali plastici si riesce a produrre un'abbondante quantità di vapore per poi trasformarlo in energia elettrica. Questa strada è percorribile quando i rifiuti non possono essere riciclati, oppure nel caso in cui non c'è mercato per il prodotto riciclato. Un punto a favore di questa tecnica è che non richiede grandi pretrattamenti dei rifiuti, abbassandone così il costo e rendendola più competitiva rispetto alle tecniche di riciclo chimico e meccanico. La presenza di determinate plastiche (PVC) e/o di alcuni inquinanti (Hg) può portare alla formazione di composti pericolosi e nocivi, che provocano un aumento dei costi per il loro abbattimento.

5. Discarica

Quando non è possibile percorrere nessuna delle strade precedenti, l'unica soluzione per lo smaltimento dei rifiuti è il trasporto in discarica. Tale soluzione è espressamente vietata dalla direttiva 2008/98/CE del Parlamento europeo e del Consiglio per quei rifiuti che contengono un grande potere calorifico.

IL RICICLO CHIMICO (FEEDSTOCK RECYCLING)

Le limitazioni del riciclo meccanico portano ad un graduale interesse nell'indagare più in dettaglio le potenzialità del feedstock recycling. Questa tecnologia si basa sulla decomposizione dei polimeri per mezzo del calore, di agenti chimici e di catalizzatori, per ottenere una varietà di prodotti, variabili dai monomeri di partenza alle miscele di composti, con possibili applicazioni come fonti di *chemicals* o *fuels*.

I metodi del feedstock recycling si suddividono in:

1. Depolimerizzazione chimica
2. Decomposizione termica
3. Cracking catalitico e Reforming
4. Gassificazione
5. Idrogenazione

1. Depolimerizzazione chimica

Tale metodo mira, per mezzo di alcuni agenti chimici, ad ottenere i monomeri di partenza. I monomeri ottenuti sono poi utilizzati per ricostruire le catene polimeriche, che presentano proprietà e applicazioni simili, se non uguali, a quelle costruite partendo da monomeri "vergini".

Sono già presenti molti processi industriali che sfruttano tale tecnologia per il riciclo del materiale polimerico; i principali materiali sottoposti a tale metodo sono: poliuretani, poliesteri e poliammidi.

Le metodologie applicabili sono:

- Glicolisi
- Metanolisi
- Amminolisi
- Idrolisi

Gli agenti chimici utilizzati sono rispettivamente: glicole, metanolo, ammine e acqua (o vapore). Il polimero maggiormente riciclato con queste tecniche è il PET.

2. Decomposizione termica (Pirolisi)

La decomposizione termica dei polimeri è un processo che sfrutta il calore per rompere le catene polimeriche in assenza di ossigeno (atmosfera inerte). I processi termici sviluppati sono essenzialmente di due tipi: ad alte temperature ($> 500^{\circ}\text{C}$) e a basse temperature ($< 500^{\circ}\text{C}$). Tuttavia non tutti i polimeri si decompongono allo stesso modo e i prodotti ottenuti variano molto. Solo in alcuni casi si ha un processo di depolimerizzazione vero e proprio, in cui si ottengono solo i monomeri di partenza, con una selettività superiore al 95%. Per esempio si ottiene una depolimerizzazione spinta quando il polimero è PS (polistirene) o PMMA (polimetilmetacrilato). Per gli altri polimeri ciò che si ottiene è rappresentato da miscele di composti, la cui composizione è molto variabile, ma la concentrazione del monomero di partenza è sempre bassa. Le frazioni che generalmente si ottengono sono quattro: gas, oli, cere e residuo carbonioso. Questa suddivisione verrà trattata più in dettaglio in seguito (§1).

3. Cracking catalitico e Reforming

Il cracking catalitico dei rifiuti plastici utilizza la presenza di un catalizzatore per favorire le reazioni di depolimerizzazione, al fine di ottenere i prodotti voluti. Grazie alla presenza di questi catalizzatori si aumentano notevolmente le velocità di decomposizione e ciò permette di lavorare a temperature inferiori ($< 400^{\circ}\text{C}$) a quelle che si utilizzano nella decomposizione termica.

Con una opportuna scelta del catalizzatore è possibile indirizzare le reazioni verso i prodotti voluti. Questo metodo tuttavia ha alcune limitazioni sulla varietà di plastiche riciclabili: plastiche contenenti alogeni, principalmente Cl, e plastiche contenenti azoto portano alla disattivazione del catalizzatore in quanto, questi elementi, lo avvelenano, inibendo la reattività dei siti attivi. I catalizzatori più comunemente usati per la degradazione della plastica sono una grande varietà di solidi acidi, come gli amorfi allumino-silicati, le zeoliti, etc. Alcuni esperimenti si sono effettuati anche utilizzando carboni attivi come catalizzatori.

4. Gassificazione

La gassificazione è un processo di ossidazione parziale, con ossigeno o/e vapore, di materiali ricchi in carbonio al fine di ottenere gas di sintesi o syngas. Questa miscela è principalmente costituita da monossido di carbonio e idrogeno. Il gas di sintesi può essere utilizzato come fonte energetica, attraverso la combustione, oppure per la sintesi di vari prodotti chimici come il metanolo,

l'ammoniaca, etc. Per quanto riguarda le materie plastiche, la gassificazione può essere considerata un efficace trattamento per la degradazione di tali rifiuti: uno dei maggiori vantaggi è che non necessita della separazione dei vari polimeri presenti nei rifiuti.

5. Idrogenazione

L'idrogenazione (o idrocracking) è un processo chimico in cui il polimero è degradato attraverso azioni combinate di calore, idrogeno e catalizzatori (facoltativi). Il catalizzatore, generalmente metallico (Fe, Ni, etc.), è utilizzato per favorire il cracking e le reazioni di idrogenazione. La conversione delle plastiche, in atmosfera di idrogeno, porta a maggiori quantità di prodotti liquidi, costituiti principalmente da paraffine e idrocarburi aromatici. Inoltre, si pensa che l'idrogenazione favorisca la rimozione degli eteroatomi, presenti nei rifiuti di partenza, sotto forma di composti volatili (HCl, H₂S, etc.). Sia nell'idrocracking termico che catalitico si sono osservate conversioni delle plastiche inferiori a quelle che si ottengono con i trattamenti (termici e catalitici) in atmosfera inerte.

Oggigiorno il feedstock recycling è limitato da motivi economici e, in parte, da motivi tecnologici. I limiti principali che si riscontrano sono dovuti a fattori come la purezza richiesta dai rifiuti (la separazione delle materie plastiche, alle volte molto spinta, fa aumentare notevolmente i costi) e il valore dei prodotti che si ottengono. Inoltre non sempre le quantità disponibili sono sufficienti per creare un processo industriale continuo (es. PS) e i prodotti finali molto spesso richiedono un ulteriore trattamento, per essere nuovamente utilizzati in altri processi.

Visto le notevoli problematiche che si riscontrano in molti dei metodi sopra elencati, per un futuro impiego industriale si è valutato di sviluppare nel lavoro di tesi il metodo del riciclo chimico della pirolisi. A dispetto degli altri metodi la pirolisi ha delle caratteristiche che rendono interessante sviluppare un'analisi più dettagliata dei prodotti ottenuti a seguito della decomposizione termica dei materiali plastici (rifiuti) o di scarto in generale (biomasse): in particolare si analizzeranno i gas prodotti e si cercheranno quelle condizioni che portano ad ottenere un prodotto liquido simile ad un combustibile liquido. Questi prodotti verranno analizzati e quantificati mediante tecniche cromatografiche, al fine di associare determinate condizioni operative a una determinata composizione. Il fine ultimo sarebbe quello di capire come agire per ottenere dei prodotti utilizzabili come feedstock nei processi già esistenti: steam cracker e/o FCC (Fluid catalytic cracking).

Capitolo 1

Pirolisi di materie plastiche e caffè

Come già detto precedentemente la pirolisi si basa sulla decomposizione termica dei polimeri, per mezzo di calore e in atmosfera inerte, per ottenere una varietà di prodotti variabili dai monomeri di partenza a miscele di composti.

1.1 Pirolisi dei materiali plastici

A partire dagli anni ottanta ad oggi sono stati sviluppati numerosi studi riguardo la possibilità di riciclare i materiali plastici con l'utilizzo del processo di pirolisi. I processi termici sono essenzialmente utilizzati per i polimeri di addizione (es. PE, PP, PS e PVC), mentre per i polimeri di condensazione (es. PET e PU) sono preferibilmente utilizzati depolimerizzazioni con agenti chimici. Molti degli studi effettuati si basano sul considerare polimeri di addizione sia presi singolarmente che in miscela.

L'obiettivo generale è quello di massimizzare la resa nel monomero di base che costituisce il polimero alimentato. Le frazioni ottenute generalmente sono quattro: gas, oli, cere e un residuo solido. La loro distribuzione è influenzata da molti fattori:

- Polimero di partenza
- Condizioni di reazione
- Tipo di reattore

Sono stati sviluppati numerosi processi a temperatura elevata ($> 600^{\circ}\text{C}$) mirando alla produzione di grandi quantità di gas con elevata concentrazione di idrocarburi olefinici. Ad esempio *Kaminsky* [3] ha indagato l'evoluzione dei prodotti a seguito della pirolisi del PE in un letto di sabbia fluido in cui il range di temperatura è stato variato dai 650°C agli 820°C utilizzando i gas stessi di pirolisi come gas inerte.

La Figura 1.1 mostra l'andamento dei prodotti ottenuti nelle prove di *Kaminsky*.

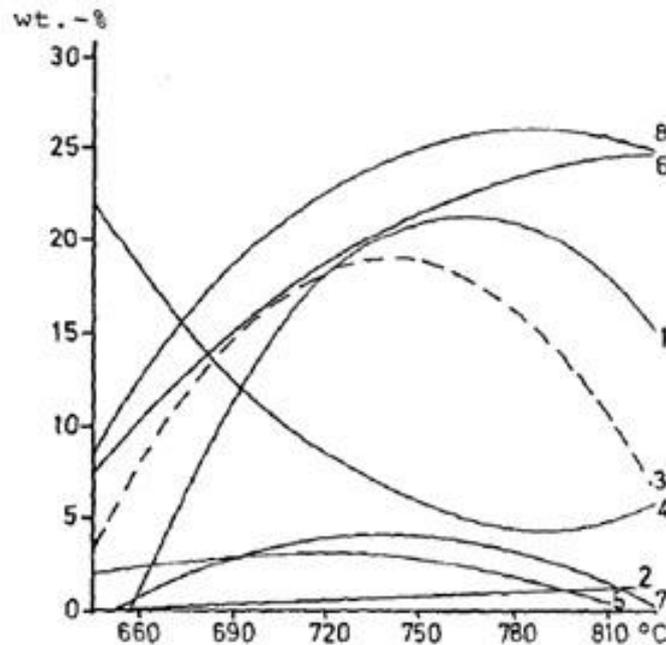


Figura 1.1: Andamento dei prodotti nella pirolisi del PE in funzione della temperatura. 1 - metano; 2 - idrogeno; 3 - etilene; 4 - propilene; 5 - ciclopentadiene; 6 - benzene; 7 - toluene; 8 - benzene + toluene [3].

Come si può notare i prodotti di reazione sono idrocarburi leggeri costituiti principalmente da olefine (etilene e propilene) e da idrocarburi aromatici (benzene e toluene). Si nota come all'aumentare della temperatura la percentuale di toluene cresca fino ad un massimo alla temperatura di 740°C mentre il benzene ha un andamento sempre crescente.

In numerosi articoli si è intuita la possibilità di spostare a proprio piacimento le frazioni dei prodotti verso la forma gassosa o verso la forma liquida variando la temperatura di pirolisi, la velocità di riscaldamento e il tempo di residenza dei prodotti di degradazione nel reattore.

Williams e Williams [4] studiarono la pirolisi del LDPE in un reattore a letto fluido variando la temperatura dai 500°C ai 700°C nel quale utilizzarono azoto come gas inerte. La Tabella 1.1 vuole mettere in evidenza come, all'aumentare della temperatura, la frazione di oli e cere diminuisca a favore della frazione gassosa.

Tabella 1.1: *Prodotti della pirolisi di LDPE in funzione della temperature di pirolisi ottenuti [4].*

Product yield from the fluidised bed pyrolysis of LDPE in relation to pyrolysis temperature (wt.%)

Product	Temperature (°C)				
	500	550	600	650	700
Gas	10.8	21.4	24.2	40.1	71.4
Oil	43.9	43.2	51.0	47.8	24.6
Wax	45.3	35.4	24.8	12.1	4.0
Oil + Wax	89.2	78.6	75.8	59.9	28.6

Negli studi effettuati da *Kim e Kim* [5] la temperatura di pirolisi del PP e PS è stata variata dai 300°C ai 500°C in un reattore batch mescolato (*stirred batch reactor*) utilizzando azoto come gas inerte. Videro un aumento della frazione liquida al diminuire della temperatura e notarono come i prodotti si spostassero nelle varie frazione al variare della velocità di riscaldamento; velocità di riscaldamento basse spostarono i prodotti ottenuti verso catene con un numero di carboni inferiore. Lo stesso risultato è stato ottenuto da *Jung et al* [6]. Per ottenere un'elevata quantità di oli e cere è necessario lavorare con velocità di riscaldamento basse.

Nell'ottica di ottenere una maggiore quantità di prodotti liquidi dal riciclo chimico di poliolefine si è dunque deciso di prendere in considerazione temperature inferiori a quelle dei processi tradizionali e di utilizzare temperature più blande (< 600°C).

Pedrel e Kaminsky [7] indagarono sia i prodotti di pirolisi di PE, PP e PS presi singolarmente, sia miscele di questi polimeri. Tutti gli esperimenti vennero condotti in un reattore a letto fluido e alla temperature di 510°C, utilizzando inizialmente azoto come inerte e poi usando gli stessi gas di pirolisi come carrier. La temperatura di 510°C venne individuata come la temperatura migliore per il feedstock recycling di miscele di poliolefine. I prodotti con punto di ebollizione inferiore ai 500°C possono essere utilizzati come (*co*-)feed nello *steam-cracker* mentre i prodotti con punto di ebollizione superiore ai 500°C utilizzati nel *catalytic cracker* (FFC) per produrre prodotti petrolchimici.

Per quanto riguarda il tempo di residenza, *Cozzani et al* [8] notarono che un aumento del tempo di residenza del gas porta alla diminuzione di oli e cere. Nei loro esperimenti variarono la temperatura

di pirolisi da 500 a 800°C e il tempo di residenza da 0 a 20 secondi in un reattore a letto fisso, in cui venne caricato PE. Il gas inerte utilizzato fu azoto. La Figura 1.2 mostra l'andamento dei prodotti liquidi ottenuti.

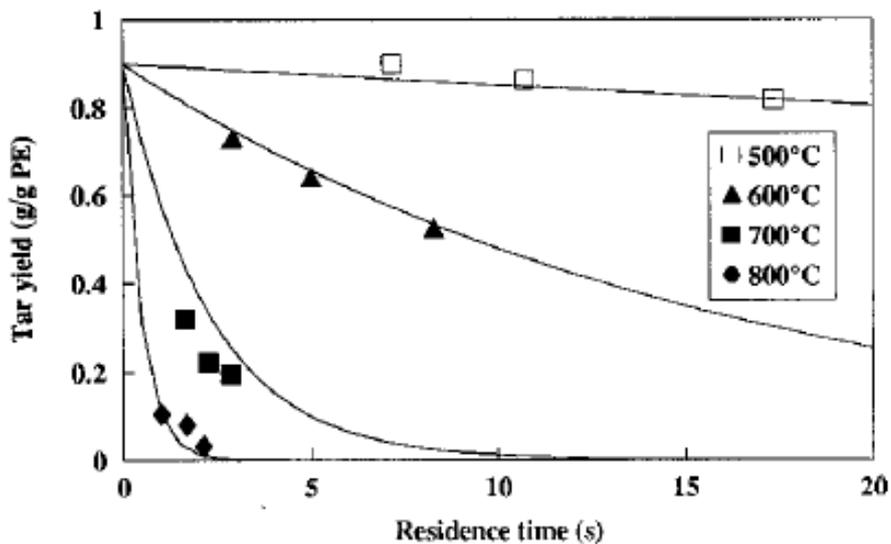


Figura 1.2: Andamento dei prodotti liquidi in funzione della temperatura e dal tempo di residenza[8].

Si nota come, fissata una temperatura, l'aumento del tempo di residenza dei gas porta ad un più o meno graduale calo nella resa della frazione liquida portando all'aumento di gas e char (Figura 1.3 e 1.4).

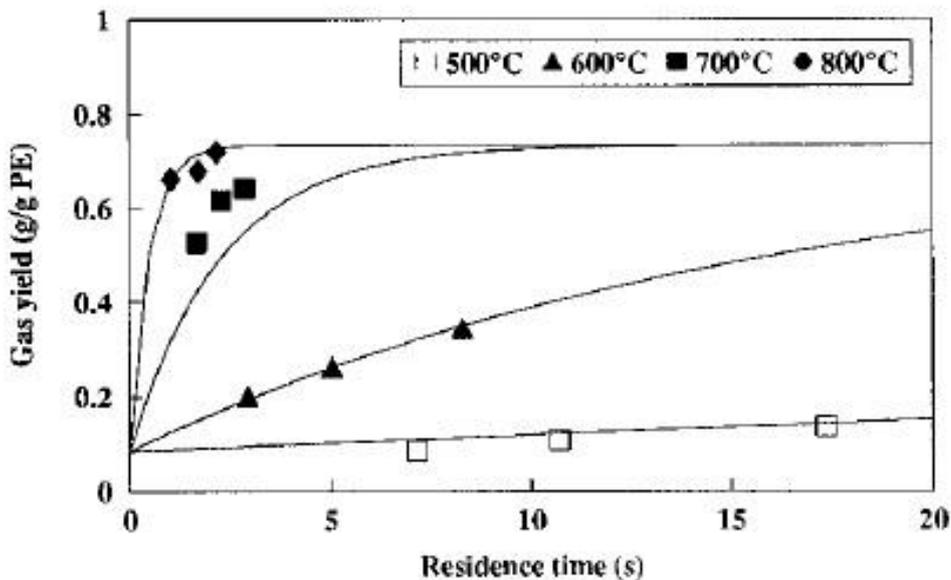


Figura 1.3: Andamento dei prodotti gassosi in funzione della temperatura e dal tempo di residenza[8].

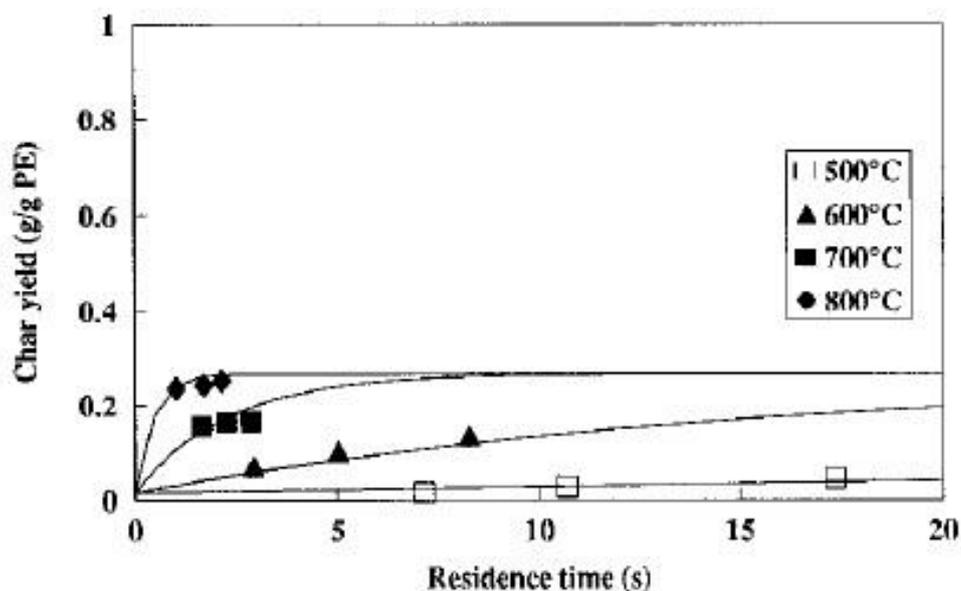


Figura 1.4: Andamento del char in funzione della temperatura e dal tempo di residenza[8].

I punti rappresentano i dati ottenuti sperimentalmente mentre le linee sono andamenti calcolati con un modello matematico.

Aromatic compounds in the oils from the fluidised bed pyrolysis of LDPE waste in relation to temperature of pyrolysis (ppm)

Compound	Temperature (°C)				
	500	550	600	650	700
Benzene	nd ^a	nd	14531	28213	76711
Toluene	nd	nd	8316	21780	43524
<i>o</i> -Xylene	nd	nd	946	3103	5039
<i>m</i> -Xylene	nd	nd	875	7885	6701
Dimethylbenzene	nd	nd	657	5442	19986
Trimethylbenzenes	nd	nd	nd	498	6570
Indane	nd	nd	nd	671	1079
Indene	nd	nd	nd	1837	16290
Methylindenes	nd	nd	nd	1088	9365
Naphthalene	nd	nd	nd	1197	28201
Methylnaphthalenes	nd	nd	nd	1100	12105
Ethyl-naphthalene	nd	nd	nd	nd	189
Dimethylnaphthalene	nd	nd	nd	nd	426
Acenaphthylene	nd	nd	nd	nd	2901
Acenaphthene	nd	nd	nd	nd	429
Trimethylnaphthalenes	nd	nd	nd	nd	543
Fluorene	nd	nd	nd	nd	90
Tetramethylnaphthalene	nd	nd	nd	nd	87
Phenanthrene	nd	nd	nd	nd	519

^a nd = Not detected.

Figura 1.5: Miscela di aromatici presenti negli oli derivanti dalla pirolisi di polietilene in funzione della temperatura [4].

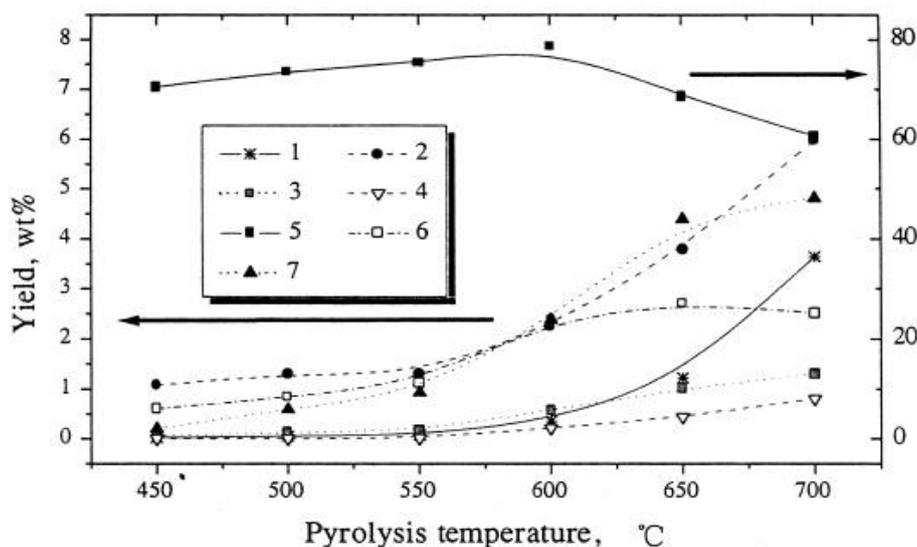


Figura 1.7: Rese dei prodotti della frazione G1 in funzione della temperatura. 1 - Benzene, 2 - Toluene, 3 - Etilibenzene, 4 - Xilene, 5 - Stirene (monomero), 6 - α -Metilstirene e 7 - altri aromatici [9].

Di più interesse è l'analisi della frazione G1: la Figura 1.7 mostra l'andamento dello stirene e dei monoaromatici in funzione della temperatura. I prodotti ottenuti sono: 1-Benzene, 2-Toluene, 3-Etilibenzene, 4-Xilene, 5-Stirene (monomero), 6- α -Metilstirene e 7-altri aromatici. Come si può notare all'aumentare della temperatura la resa nei monoaromatici aumenta, facendo gradualmente diminuire la resa in stirene, massima a 600°C.

Da un punto di vista generale si può dunque affermare che per aumentare la produzione di oli e cere conviene lavorare a temperature basse (< 500°C), con bassi tempi di residenza del gas e con una politica di riscaldamento $T(t)$ blanda. In queste condizioni, gli oli e le cere ottenute hanno una composizione prevalentemente alifatica (paraffine lineari e α -olefine) con un basso contenuto di aromatici.

Al fine di controllare in modo più efficace la depolimerizzazione selettiva per via termica si è presa in considerazione la suddivisione del processo in due stadi (Figura 1.8). Tale configurazione impiantistica, sviluppata da *M. Della Zassa et al.*[10], permette un maggior controllo dei tempi di reazione e di aggirare quei problemi legati ad un sistema reagente multifase.

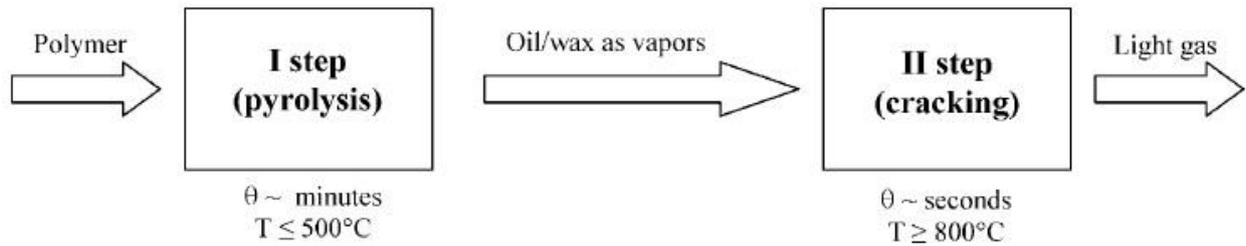


Figura 1.8: Configurazione impiantistica suddivisa in due stadi [10].

Nel primo stadio (pirolisi) avviene una prima degradazione del materiale plastico a temperature inferiori ai 500°C e con politiche di riscaldamento relativamente lente. Gli idrocarburi prodotti vengono poi alimentati al secondo stadio (cracking), dove le alte temperature e i brevi tempi di residenza portano alla formazione e massimizzazione di idrocarburi leggeri.

Basandosi sulle considerazioni sopra citate e sull'idea di separare il processo in due stadi si è scelto di sviluppare tale configurazione impiantistica concentrandosi sul primo stadio e sui prodotti liquidi.

1.2 Pirolisi di biomasse e caffè

Nell'ottica di utilizzare una miscela di plastiche e caffè nel forno di pirolisi si è deciso di indagare il comportamento del caffè sottoposto a pirolisi. La vasta letteratura presente sui polimeri ha permesso di delineare un comportamento ben definito mentre, per il Caffè, un minor numero di studi hanno fornito solo informazioni parziali e incomplete.

I fondi di caffè costituiscono una buona biomassa di partenza per il processo di pirolisi, sia che provengano da uso domestico sia che provengano dalla produzione industriale (caffè solubile): si tenga presente, infatti, che il potere calorifico superiore (HHV) del caffè esausto [11] è stimato in 22.74 MJ/kg, valore superiore a quello del legno e altre biomasse (17.32 MJ/kg). [11].

Tuttavia per avere un'idea generale e delineare un plausibile comportamento del caffè alle condizioni di pirolisi si è ipotizzato che il caffè possa comportarsi, come una biomassa, intesa come un materiale di origine vegetale che non abbia subito alcun trattamento o condizionamento chimico, [12] principalmente composta da cellulosa, emicellulosa, lignina e lipidi e in minor parte da altre sostanze come proteine, zuccheri, amidi, acqua, etc. [13].

Quest'ipotesi la si è verificata ricercando in letteratura confronti tra il caffè e la biomassa; qui di seguito è riportato, in Tabella 1.2, un confronto delle caratteristiche fisiche tra i fondi di caffè e una biomassa legnosa (mallee). [11].

Tabella 1.2: Confronto delle caratteristiche fisiche tra i fondi di caffè e mallee [11].

Comparison of physical characteristics of coffee grounds and mallee [18].

Physical properties	Coffee grounds	Mallee	
Water content (wt.%)	1.31	n/a	
Volatile (wt.%)	77.51	81.9	
Fixed carbon (wt.%)	19.83	17.6	
Ash (wt.%)	1.35	0.5	
Element (wt.%) ^a			
	C	54.61	48.4
	H	6.59	6.3
	O ^b	34.83	45.2
	N	3.97	0.1
	S	0	0
HHV (MJ/kg)	22.74	17.32 ^c	
LHV (MJ/kg)	21.22	n/a	

^a Dry, ash-free basis.

^b By difference.

^c Calculated by Dulong's equation.

Come si può notare i fondi di caffè hanno caratteristiche fisiche simili a quelle di una biomassa legnosa con un contenuto di carbonio lievemente superiore e un contenuto di ossigeno leggermente inferiore. Nella Tabella 1.3 è riportata la stima della composizione chimica dei *Spent Coffee Grounds* (SGS) [14].

Tabella 1.3: *Composizione chimica dei SGS [14].*

Chemical composition of spent coffee grounds.	
Components	Dry weight (g/100 g)
Cellulose (glucan)	8.6
Hemicellulose	36.7
Arabinan	1.7
Galactan	13.8
Mannan	21.2
Proteins ($N \times 6.25$)	13.6
Acetyl groups	2.2
Ashes	1.6
Minerals	(mg/kg)
Potassium	3549.0
Phosphorus	1475.1
Magnesium	1293.3
Calcium	777.4
Aluminum	279.3
Iron	118.7
Manganese	40.1
Copper	32.3
Zinc	15.1
Sulfur	nd
Chromium	nd

nd: not detected.

Il maggior potere calorifico posseduto dal caffè, se paragonato alle classiche biomasse legnose, ha suscitato interesse nello studiare le potenzialità come materia prima di pirolisi.

Jin Pil Bok et al. [15] nel 2012 indagarono il comportamento dei fondi di caffè (*Coffee Grounds*) sottoposti a *fast pyrolysis* in vari condizioni di temperatura. Il range di temperatura indagato fu tra i 400°C e i 600°C in un reattore a letto fluido utilizzando come gas fluidizzante azoto. L'obiettivo di tale studio consisteva nel determinare la resa nei vari prodotti (gas, oli e char) per poi confrontare tali rese con quelle ottenute, nelle stesse condizioni, da biomasse.

Le Figure 1.9, 1.10 e 1.11 mostrano l'andamento delle varie rese nei prodotti ottenibili dalla *fast pyrolysis* del caffè, messe a confronto con quelle che si ottengono pirolizzando, nelle stesse condizioni, due diversi tipi di biomasse: mallee e sweet sorghum (una pianta erbacea).

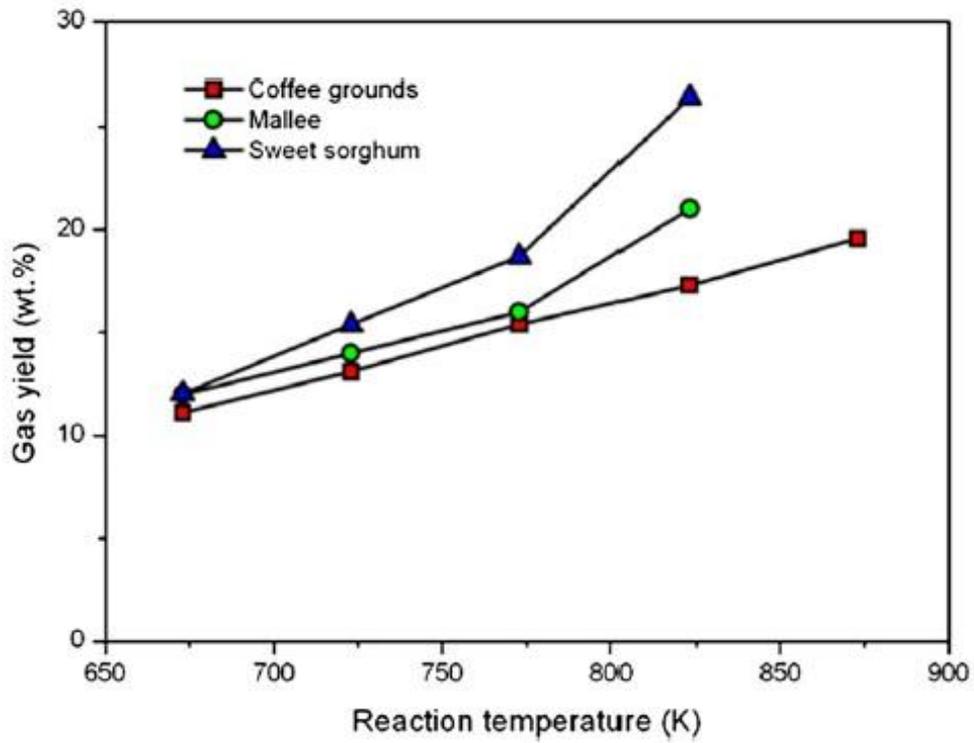


Figura 1.9: Confronto tra i rendimenti di gas tra i fondi di caffè, mallee e sweet sorghum in funzione della temperatura [15].

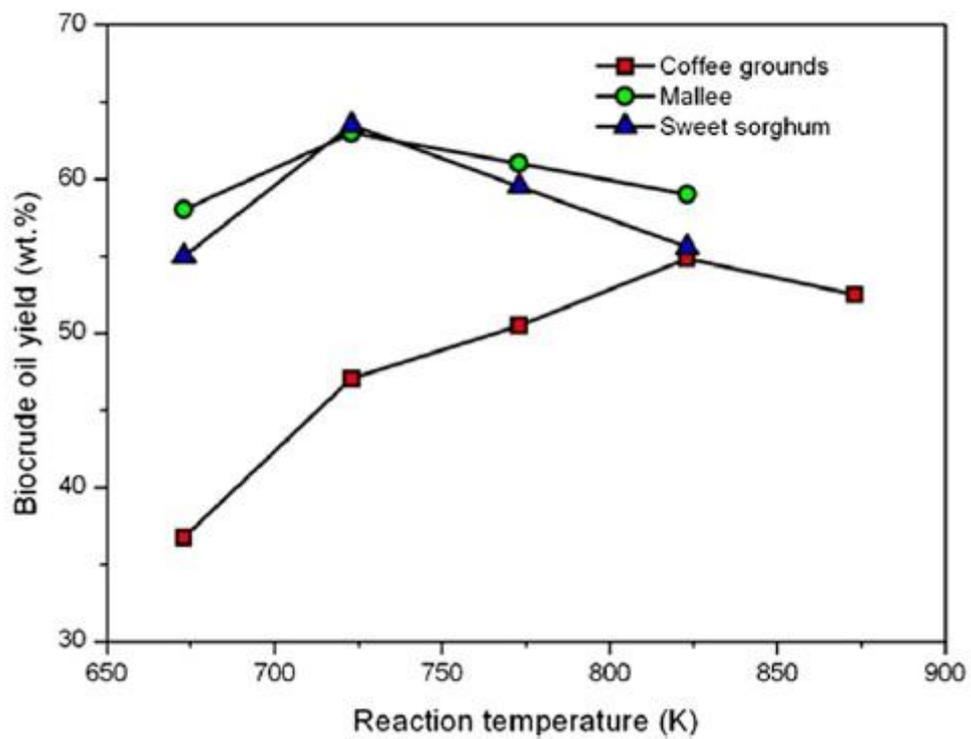


Figura 1.10: Confronto tra i rendimenti di oli tra i fondi di caffè, mallee e sweet sorghum in funzione della temperatura [15].

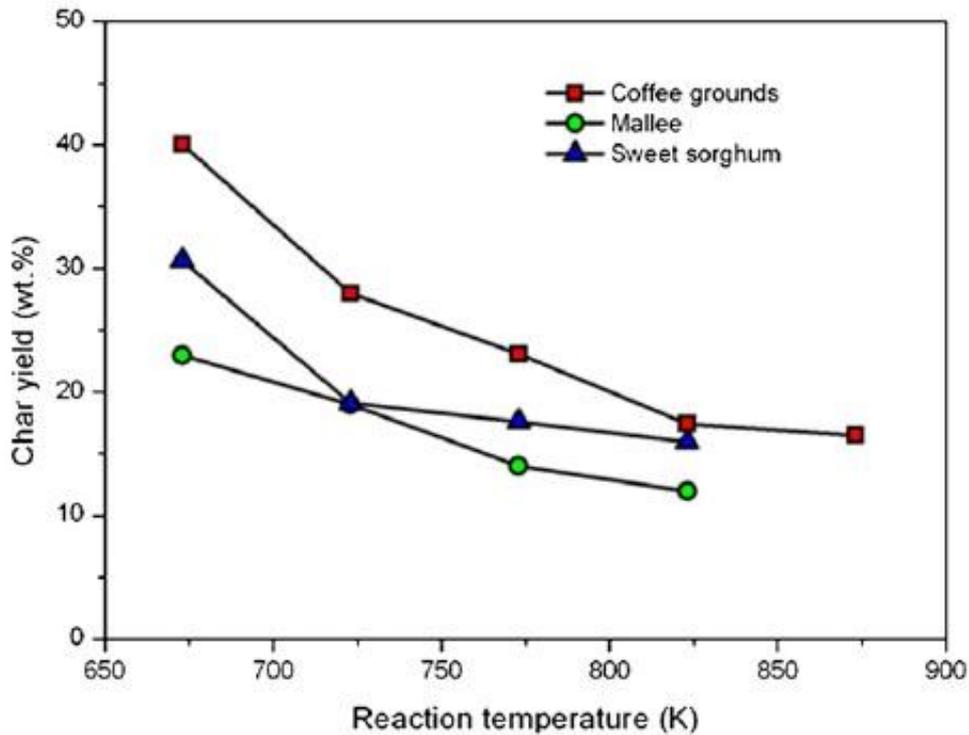


Figura 1.11: Confronto tra i rendimenti di char tra i fondi di caffè, mallee e sweet sorghum in funzione della temperatura[15].

Come si nota, in Figura 1.9, la resa in gas dei fondi di caffè cresce gradualmente all'aumentare della temperatura con un andamento lineare, mentre la resa in gas delle altre biomasse cresce più rapidamente al di sopra della temperatura di 773 K. Dal confronto tra la Figura 1.9 e 1.11 si può notare un andamento opposto: all'aumentare della temperatura la resa nei gas aumenta e la resa in *char* diminuisce.

Infine, in Figura 1.10, si mette in evidenza il comportamento degli oli. Nel caso dei fondi di caffè la resa negli oli cresce da 36.75 wt.% alla temperatura di 673 K a 54.85 wt.% alla temperatura di 823 K, per poi decrescere gradualmente all'aumentare della temperatura. Per quanto riguarda le mallee e sweet sorghum si ha resa in oli sopra il 60 wt.% in un range di temperatura compreso tra i 723 e i 773 K, con un picco massimo alla temperatura di 725 K.

In Figura 1.12 e 1.13 si mostrano i gas prodotti dai fondi di caffè a seguito della pirolisi in funzione della temperatura.

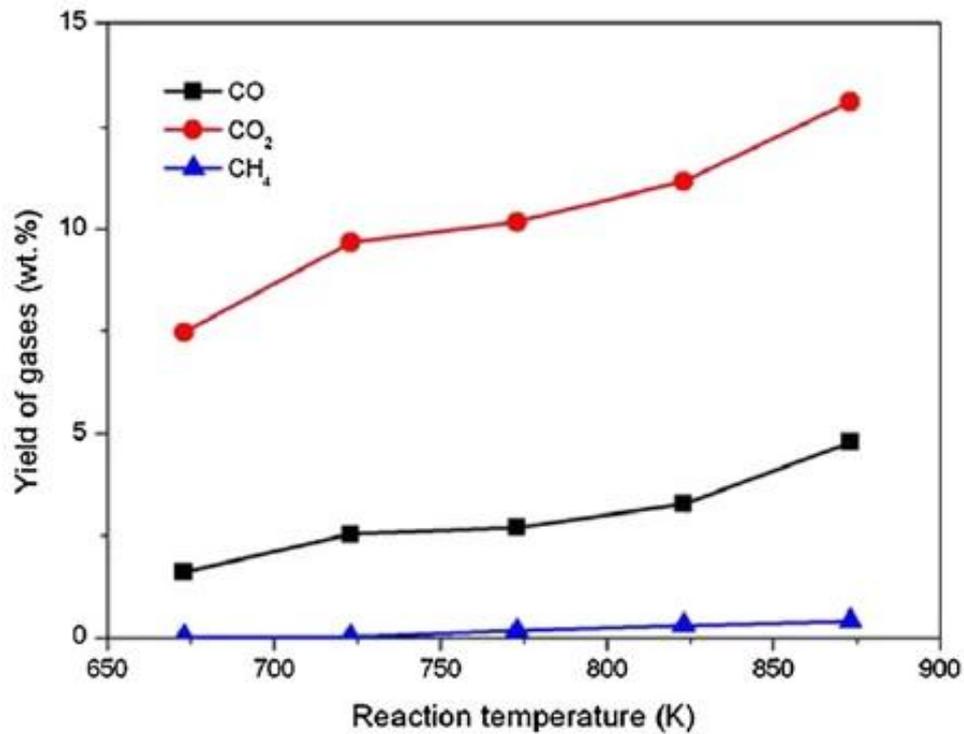


Figura 1.12: Resa dei principali gas non condensabili prodotti dai fondi di caffè in funzione della temperatura [15].

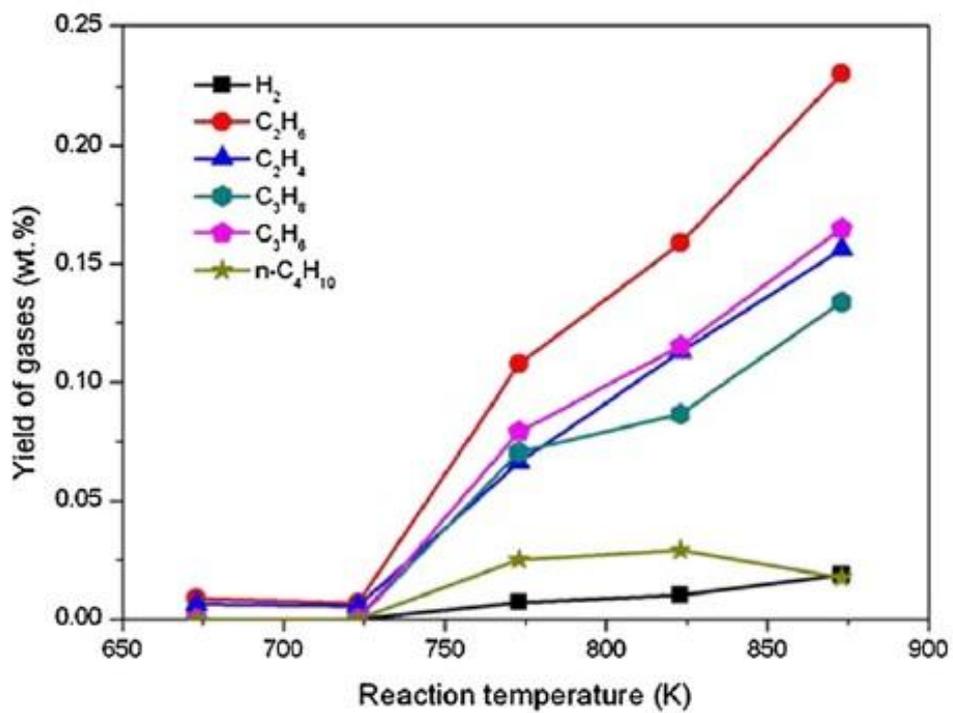


Figura 1.13: Resa dei gas secondari non condensabili prodotti dai fondi di caffè in funzione della temperatura [15].

G. A. Romeiro *et al.*[16] nel 2011 studiarono un processo di pirolisi dei fondi di caffè solubili, a bassa temperatura. La pirolisi venne condotta in un reattore tubolare alla temperatura di 380°C con una velocità di riscaldamento di 10°C/min, utilizzando come gas inerte azoto. Il reattore venne poi mantenuto alla temperatura di 380°C per 3 ore.

Tali condizioni operative vennero individuate in lavori precedenti[17, 18, 19, 20] e descritte come le migliori condizioni di pirolisi per ottenere un olio utilizzabile come un combustibile alternativo.

Dalla pirolisi ottennero quattro frazioni: gas (29 w/w %), oli (50 w/w %), char (15 w/w %) e sostanze acide (6 w/w %). Gli oli ottenuti vennero analizzati e messi a confronto con degli standard da rispettare. La Tabella 1.4 mostra tale confronto.

Tabella 1.4: *Analisi chimiche e proprietà chimico fisiche degli oli ottenuti e confronto*[16].

Results of chemical analysis and physical–chemical properties of the pyrolysis oil from soluble coffee ground and the limits allowed by Resolution ANP N° 80, and by standard ASTM D7544-09.

Analysis	Pyrolysis oil of the soluble coffee ground	Fuel oil (Resolution ANP N° 80/1999)	Pyrolysis liquid biofuel (ASTM D7544-09)
Viscosity (mm ² /s)	266	620 (max)	125 (max)
Density at 20°C (kg/m ³)	0.960	–	1.1–1.3
Water content (%)	0.4	2.0 (max)	30 (max)
Sulfur content (%w/w)	0.04	2.5 (max)	0.05 (max)
Calorific value (MJ/kg)	34.3	–	15 (min)

La tabella mostra come gli oli ottenuti potrebbero essere utilizzati come un combustibile alternativo una volta migliorata la viscosità.

Altri autori come *Mustafa Balat et al.*[21] e *Ondrej Masek et al* [22] indagarono il comportamento di biomasse al variare di alcune condizioni operative quali la temperatura, la velocità di riscaldamento e il tempo di residenza dei gas di pirolisi nel reattore. Conclusero che per massimizzare la resa in prodotti liquidi è necessario operare in condizioni di basse temperature, alta velocità di riscaldamento e bassi tempi di contatto; mentre per massimizzare la resa in prodotti gassosi è necessario operare ad alte temperature, basse velocità di riscaldamento e alti tempi di residenza.

Volendo fare un paragone rispetto al comportamento dei polimeri sottoposti a pirolisi appare verosimile che la velocità di riscaldamento abbia un effetto opposto. Nei polimeri un aumento della velocità di riscaldamento porta ad un aumento di prodotti gassosi mentre nelle biomasse un aumento di tale parametro sembrerebbe avere un effetto contrario, portando alla diminuzione dei prodotti gassosi.

Da un punto di vista generale si può dunque affermare che per aumentare la produzione di oli conviene lavorare a temperature comprese tra i 400 e 500°C se si tratta di biomasse generiche mentre a temperature leggermente superiori (550°C) se si tratta di fondi di caffè, con bassi tempi di residenza alle temperature di pirolisi e una velocità di riscaldamento elevata.

Capitolo 2

Obiettivi e metodi

La società Illycaffè S.p.A., in collaborazione con l'università di Padova, ha proposto un lavoro sperimentale di ricerca sulla copiolisi di polipropilene e caffè, al fine di comprendere il comportamento di tali sostanze e ricavarne prodotti di valore.

L'obiettivo di questo lavoro è quello di comprendere il comportamento della cialda di caffè esausta sottoposta a pirolisi, per ricavare dei prodotti utili (gas, oli e cere) che siano in grado di giustificare l'energia utilizzata per il recupero del materiale di scarto. Tale argomento di ricerca è già stato affrontato presso questo stesso laboratorio [23] senza però mai utilizzare la cialda reale esausta, ma utilizzando piuttosto un polipropilene vergine, che simulasse quello realmente utilizzato per produrre la cialda del caffè. Per rispettare la volontà di Illycaffè S.p.a., si è deciso di utilizzare polipropilene vergine solo nelle fasi iniziali dell'attuale sperimentazione, per testare l'efficacia del sistema di reazione progettato, per poi passare ad indagare, in una fase successiva, il comportamento del polipropilene reale.

Il lavoro di tesi si è così organizzato:

- 1) Inizialmente si è effettuata una ricerca bibliografica per comprendere il comportamento dei vari polimeri e caffè sottoposti a pirolisi, al variare delle condizioni operative. Tale ricerca ha permesso di conoscere lo "stato dell'arte" e di scegliere, tra le molte soluzioni impiantistiche proposte e da precedenti esperienze nello stesso laboratorio, l'alternativa che permettesse una facile realizzazione dell'impianto sperimentale, la riproducibilità nei test, la possibilità di utilizzare campioni sufficientemente piccoli ma non analitici e l'utilizzo di dinamiche modulabili su scale compatibili con gli strumenti analitici.
- 2) Il passo successivo è stata la progettazione del reattore e delle sue parti accessorie, soprattutto gli stadi di condensazione dei prodotti. La configurazione impiantistica definitiva è stata pensata per realizzare un sistema di reazione a "letto fisso" (individuato come la configurazione impiantistica in grado di massimizzare la produzione di oli e cere); indicazioni semi quantitative per il dimensionamento delle parti sono state ottenute mediante simulazioni numeriche (*COMSOL Multiphysics*), che hanno aiutato a comprendere

la fluidodinamica del sistema e i profili termici a stato stazionario all'interno del reattore e del condensatore. Dopo aver effettuato le simulazioni si è passato alla realizzazione dei pezzi necessari: forno di pirolisi, crogiolo e condensatore. Si è poi passati all'assemblaggio dei vari componenti e alla verifica sperimentale dei profili termici e fluidodinamici simulati con *COMSOL Multiphysics*.

- 3) Prima di iniziare le prove di pirolisi sul polipropilene e caffè reale si sono effettuate analisi di Calorimetria Differenziale a Scansione (DSC) per determinare il punto di fusione, l'entalpia di fusione e il calore specifico (c_p) del polimero reale. Tale tecnica è stata applicata anche al caffè per avere un'idea generale sul comportamento del caffè in atmosfera inerte. Il lavoro fin qui effettuato è stato utile per decidere in che modo effettuare i successivi test di pirolisi. Prima di passare alle prove sperimentali si sono condotti approfonditi studi termici sul reattore per delineare i profili termici effettivi (non a stato stazionario).
- 4) Si è deciso di condurre le prove di pirolisi a temperature relativamente basse, non superiori ai 600°C. Tale scelta è stata presa per avere una maggior resa nella frazione di oli e cere al momento della pirolisi della miscela reale di caffè e polipropilene; ottenendo anche un notevole risparmio energetico, rispetto ai processi che sfruttano T maggiori, per massimizzare i prodotti gassosi ($\geq 900^\circ\text{C}$).

Per raggiungere l'obiettivo della sperimentazione si sono effettuate prove variando la temperatura di pirolisi dai 300°C ai 600°C, con una politica di riscaldamento $T(t)$ variabile. Per identificare la modalità di decomposizione del polimero e del caffè e riconoscere i vari prodotti gassosi di pirolisi ottenuti, si è utilizzato un gascromatografo (CG6890). Per l'analisi degli oli e cere prodotti, invece, si è ricorsi all'utilizzo della DSC e di GC-MS.

Capitolo 3

Progettazione del reattore e delle sue parti

In questo capitolo vengono descritti alla fase di progettazione del reattore e del sistema di condensazione. Le simulazioni numeriche effettuate con *COMSOL Multiphysics* danno utili indicazioni sul comportamento termico e fluidodinamico di queste parti.

3.1 Progettazione del reattore

Per prima cosa si è scelta la configurazione impiantistica più opportuna in modo da rendere il caricamento e lo svuotamento del reattore semplice e il sistema di reazione duttile a vari tipi di sperimentazioni. Basandosi sull'articolo di *Cozzani et al* [8] si è scelto di utilizzare un reattore cilindrico posto orizzontalmente e di ricreare le condizioni del “letto fisso”. Per avere la certezza che il gas inerte utilizzato nella pirolisi lambisca il materiale caricato nel reattore, si è creato un restringimento per forzare il gas in un determinato punto. Le Figure 3.1, 3.2 e 3.3 mostrano i vari componenti:

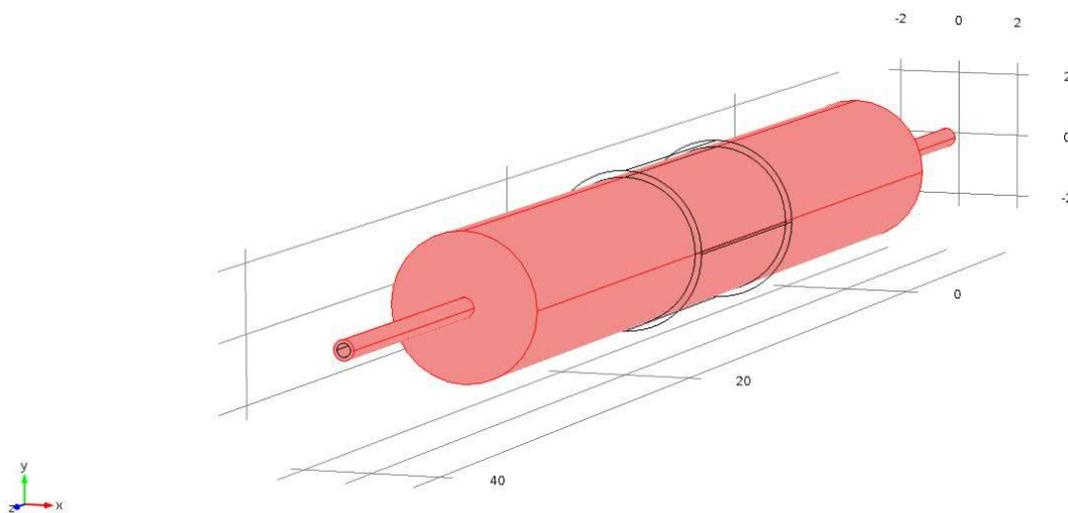


Figura 3.1: Componente esterna del reattore di pirolisi “forno”.

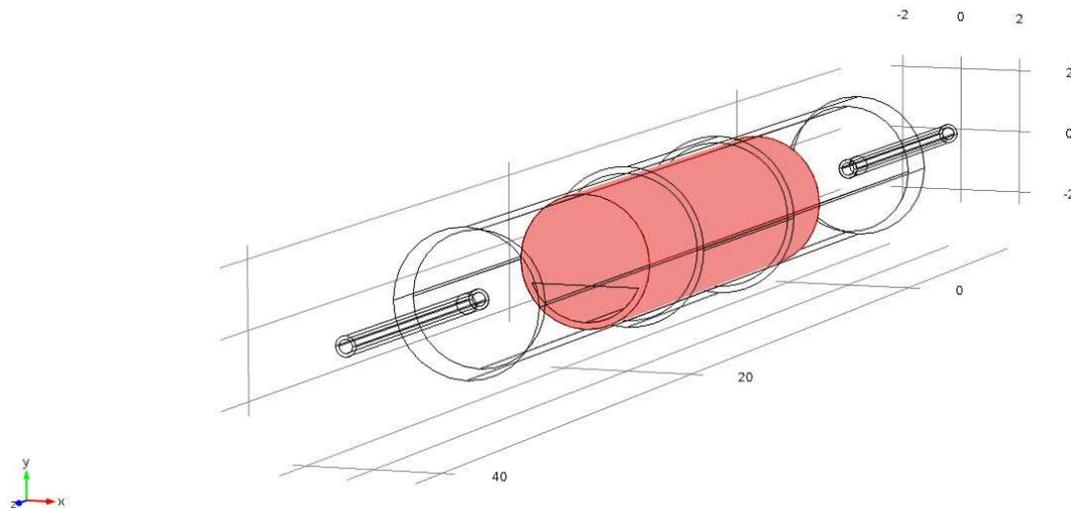


Figura 3.2: *Componente interna del reattore di pirolisi “crogiolo”.*

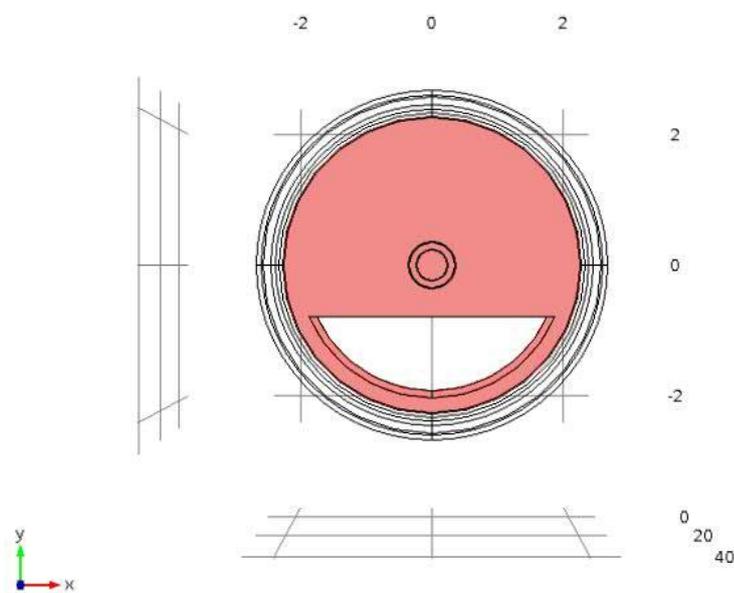


Figura 3.3: *Componente interna del forno di pirolisi. Denominiamo “crogiolo” il guscio identificabile nella parte bassa della zona di passaggio del gas di trasporto.*

Il materiale da pirolizzare viene posto al centro del forno sul crogiolo. Il caricamento e lo svuotamento del materiale lo si effettua semplicemente inserendo e sfilando il crogiolo dal forno. La posizione del crogiolo può essere scelta arbitrariamente cambiando così in modo semplice il tempo di residenza dei gas nel forno.

Con il termine ‘forno’ indichiamo il tubo in acciaio inox sa che contiene tutte le restante parti. Per questo abbiamo utilizzato un reattore già disponibile, utilizzato in passato in assetto verticale. Il riutilizzo di un reattore esistente ha condizionato la scelta della lunghezza del crogiolo. Si è scelto di realizzarlo di lunghezza pari alla metà della lunghezza del forno per evitare di forzare eccessivamente il gas nel restringimento e per garantire una superficie sufficientemente ampia per la reazione. Le Figura 3.4 e 3.5 mostrano rispettivamente il progetto del crogiolo e il crogiolo inserito nel reattore.

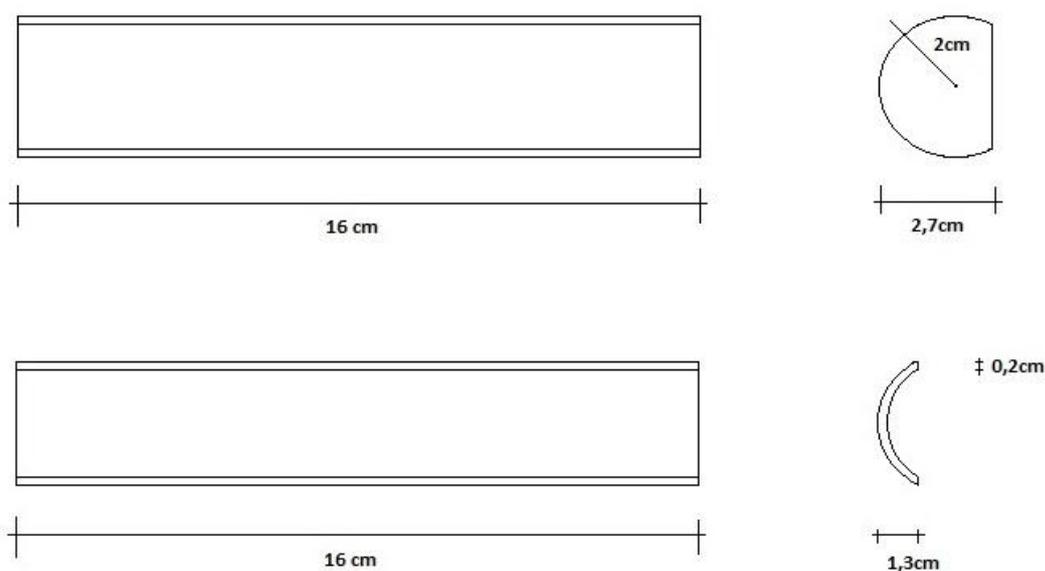


Figura 3.4: Progetto del “crogiolo”. In alto la parte chiusa, che impedisce il transito del gas di trasporto nella forno. Sotto, il crogiuolo vero e proprio. I pezzi saranno introdotti nel reattore come si vede da Figura (3.5).



Figura 3.5: “Crogiolo” inserito nel reattore.

Prima di realizzare il crogiolo si è deciso di indagare il comportamento fluidodinamico del gas in stato stazionario all'interno del forno, in modo da verificare l'ipotesi di "letto fisso" utilizzando tale restringimento.

3.2 Simulazioni fluidodinamiche sul reattore

La necessità di comprendere il comportamento fluidodinamico e termico del reattore in stato stazionario ha portato alla creazione di un modello su *COMSOL Multiphysics*. In tale modello vengono modificati alcuni parametri, come la temperatura finale del reattore e il tipo di gas di carrier, per ottenere un miglior comportamento fluidodinamico possibile. Va tenuto in considerazione che i dati ottenuti con le simulazioni sono serviti a fornire indicazioni generali sul comportamento termico e fluidodinamico del reattore.

La mancanza di simmetria, per descrivere in modo completo il sistema di reazione, ha portato a preferire una geometria 3D (§ 3.1). L'utilizzo di questa geometria ha generato difficoltà computazionali maggiori compensate da un miglioramento nei risultati ottenuti. I domini di calcolo si sono suddivisi per il solido e il gas in modo da utilizzare una fisica specifica per ognuno. Si ha così la possibilità di escludere un dominio e simulare solo una parte. Per il dominio solido, reattore e crogiolo, il materiale utilizzato è stato ricercato nella banca dati del programma scegliendo il materiale più simile a quello reale (*Steel* AISI 4340) mentre, per il dominio gassoso il gas è stato variato a seconda delle simulazioni condotte. Le equazioni impostate sono relative al *Heat transfer in Solid* ponendo come condizioni al contorno un isolamento termico (*Thermal isolation*) in tutte le pareti esterne del solito escluse i condotti di ingresso e uscita del gas e nella zona di generazione di calore. Nelle zone di ingresso e uscita al reattore si è impostato un flusso di calore uscente pari a $10 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$ mentre nel punto di generazione del calore la temperatura iniziale è stata variata a seconda della simulazione condotta. Le condizioni iniziali definiscono la temperatura di partenza del solido: 25°C . Per il dominio gassoso le equazioni impostate sono relative al *Non-Isothermal flow*. Le condizioni iniziali definiscono la temperatura di partenza del gas (25°C) e la portata di inerte in ingresso al reattore (150 ml/min) mentre per le condizioni al contorno si è impostata continuità tra il dominio solido e dominio gassoso. Il metodo di risoluzione delle equazioni scelto è stato *Fully Coupled* che permette la risoluzione delle equazioni contemporaneamente diversamente dal metodo segregato (*Segregated*) che separa la risoluzioni delle equazioni differenziali.

3.2.1 Comportamento fluidodinamico di Argon, Azoto e Elio

Per prima cosa si è indagato il comportamento fluidodinamico nel reattore al variare del tipo di inerte. Le Figure 3.6, 3.7 e 3.8 mostrano, al variare del gas, le differenze nel comportamento fluidodinamico.

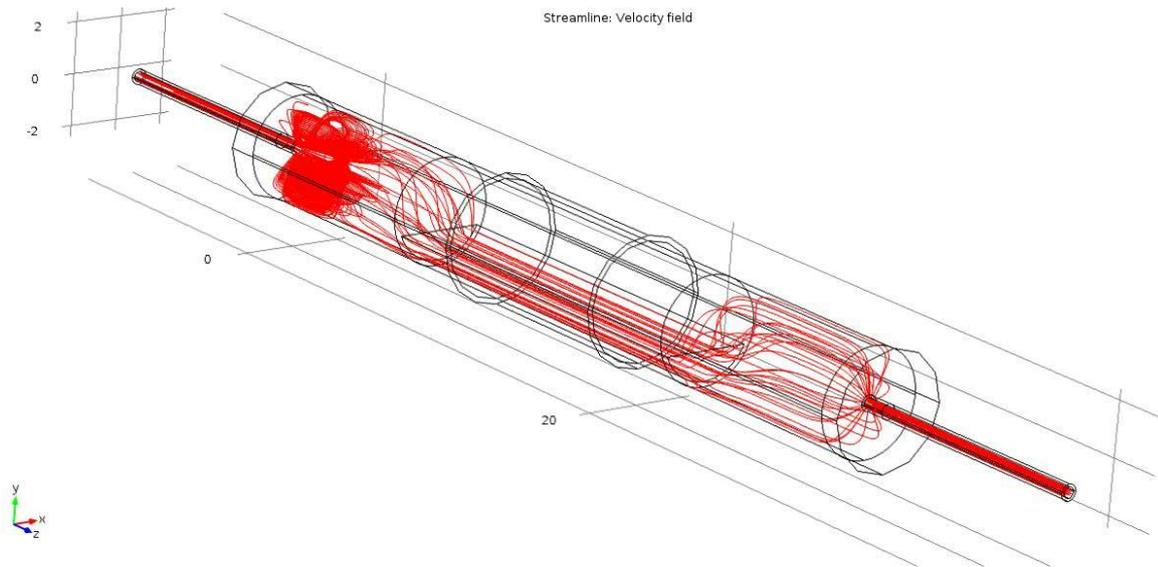


Figura 3.6: *Argon Streamline.*

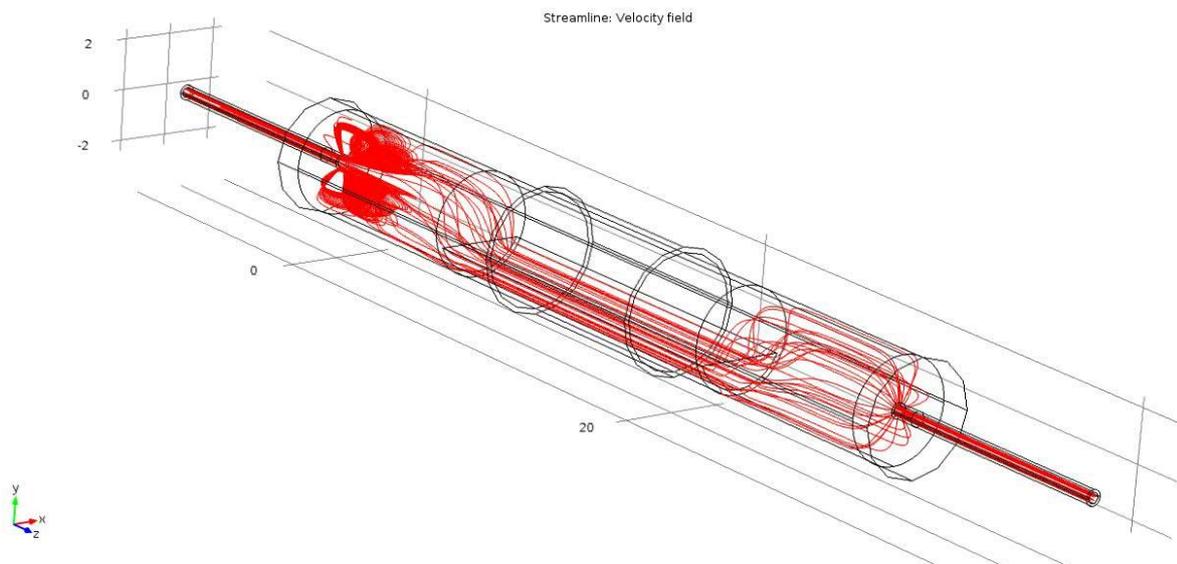


Figura 3.7: *Azoto Streamline.*

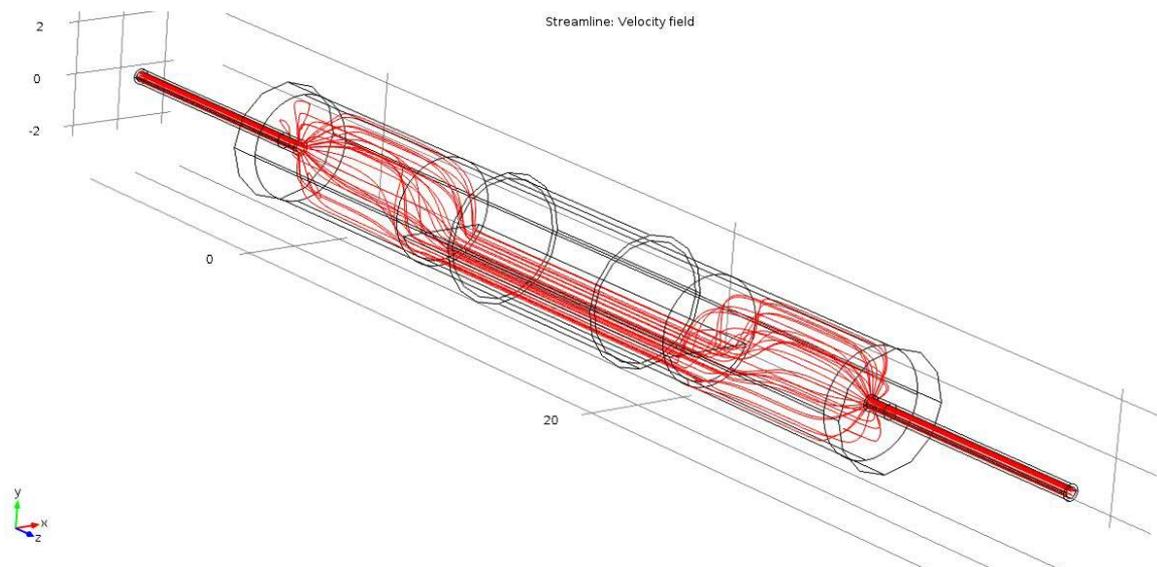


Figura 3.8: *Elio Streamline.*

Dalle Figure 3.7 e 3.8 si nota come sia per l'Argon che per l'Azoto si ha un notevole ricircolo in ingresso al reattore. Al contrario l'Elio (Figura 3.7) ha un comportamento molto più lineare che non porta a ricircoli di gas in ingresso. Le Figure 3.9, 3.10 e 3.11 mostrano in dettaglio la fluidodinamica in ingresso al reattore.

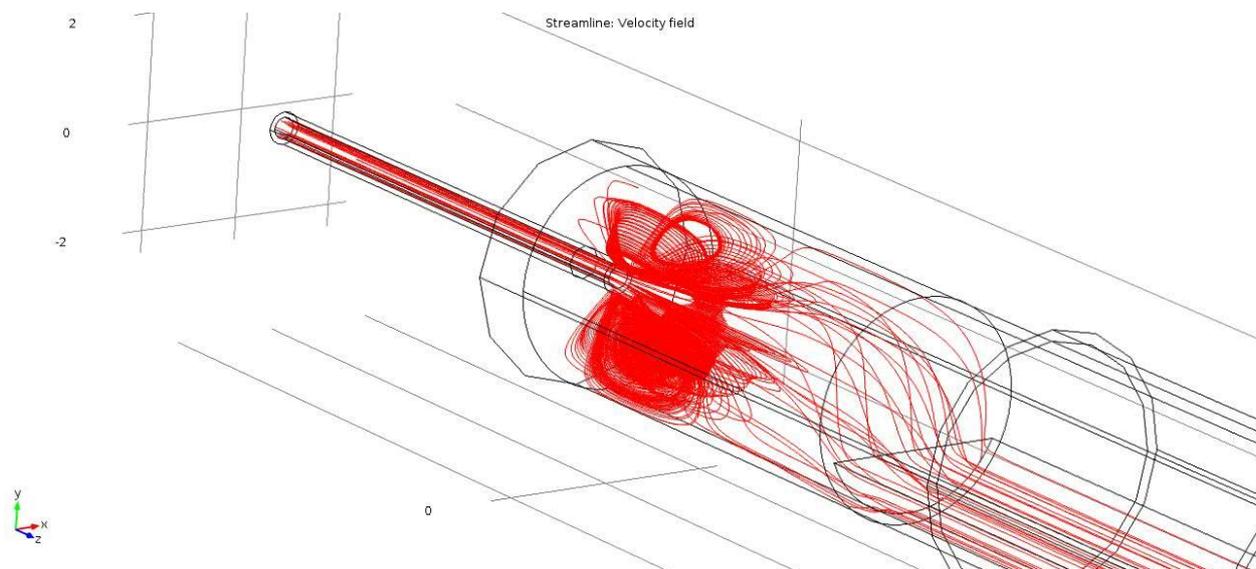


Figura 3.9: *Argon Streamline zoom ingresso.*

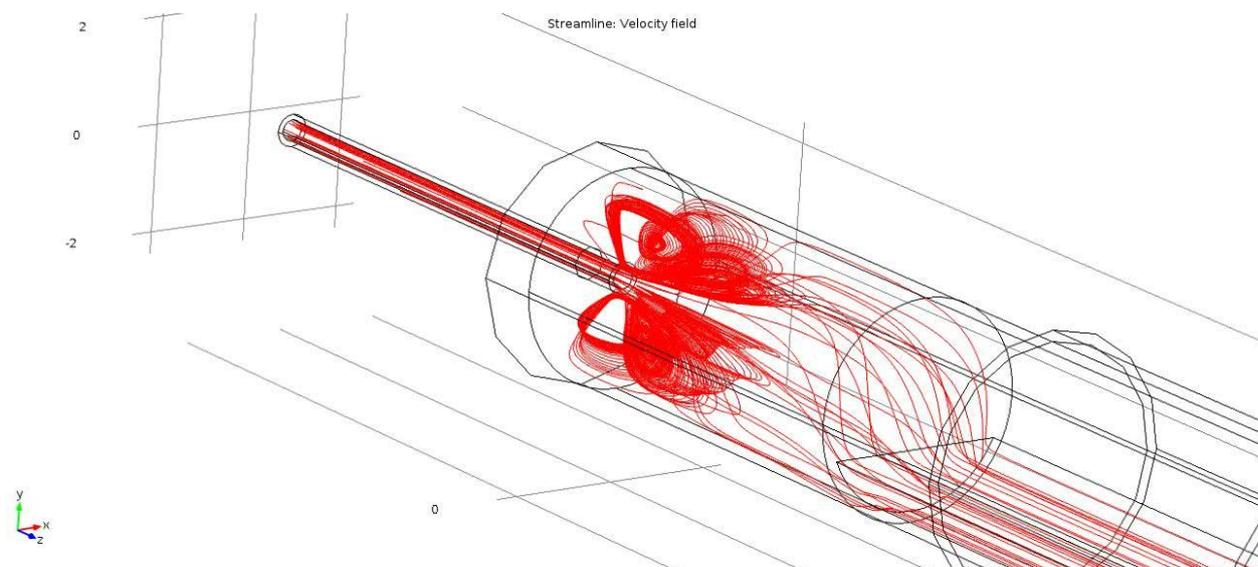


Figura 3.10: Azoto Streamline zoom ingresso.

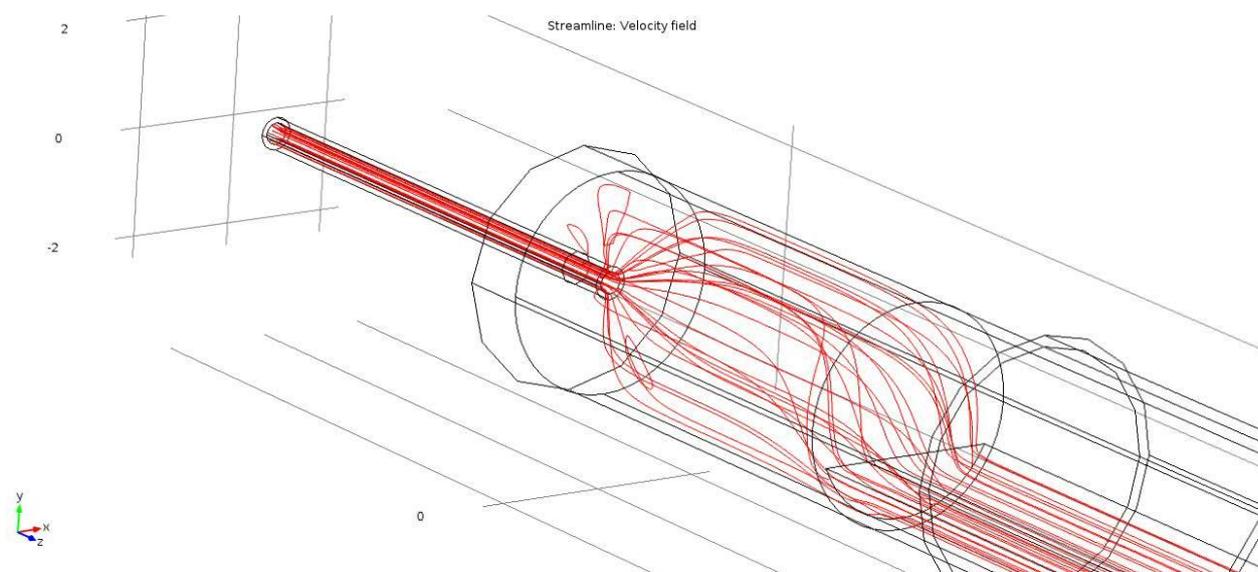


Figura 3.11: Elio Streamline zoom ingresso.

Dallo studio fluidodinamico si è dunque deciso di utilizzare come gas di pirolisi l'Elio: l'assenza di ricircoli in ingresso permette di calcolare con precisione il tempo di residenza del gas all'interno del reattore ed evitare eventuali condensazioni nella zona iniziale. Inoltre la fluidodinamica, indipendentemente dal gas che si decide di utilizzare, mostra come il crogiolo vada a creare un percorso obbligato per il gas portando a realizzare un flusso "laminare" sopra al solido, senza ricircolazione.

3.2.2 Comportamento termico del reattore

Oltre alla fluidodinamica, si è cercato di comprendere il comportamento termico del gas all'interno del reattore in stato stazionario. Il modello utilizzato le condizioni al contorno e le condizioni iniziali sono le stesse descritte nel paragrafo precedente (§ 3.2.1) Le Figure 3.12 e 3.13 mostrano rispettivamente i profili di temperatura superficiale e lungo l'asse z del reattore al Set Point di riscaldamento fissato a 315°C.

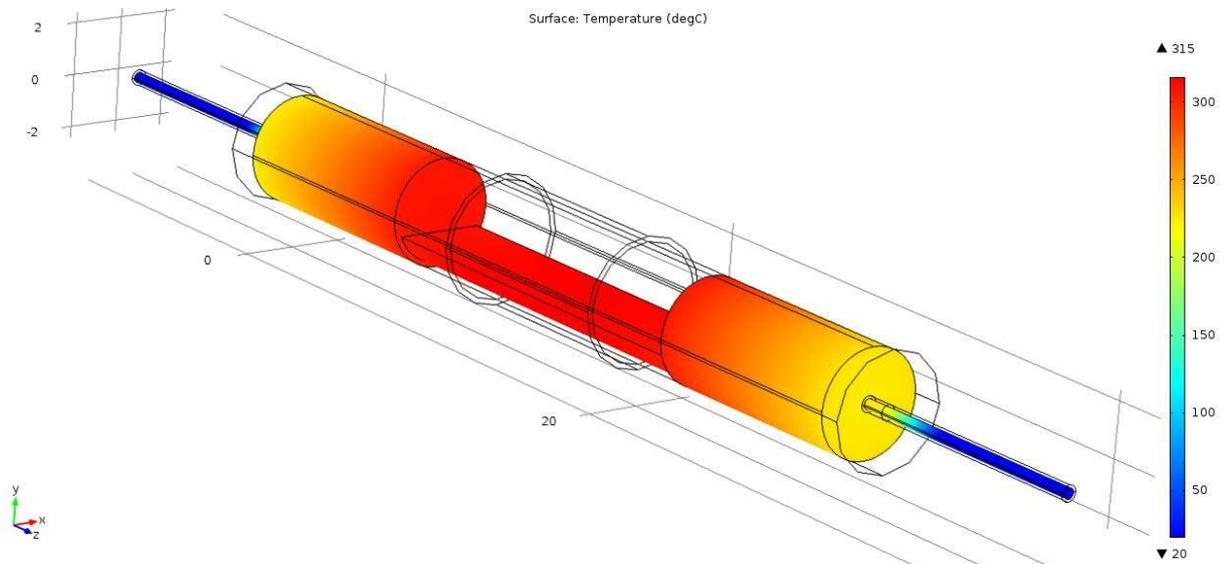


Figura 3.12: *Profilo di temperatura del gas superficiale con un Set Poin, nella zona centrale, a 315°C.*

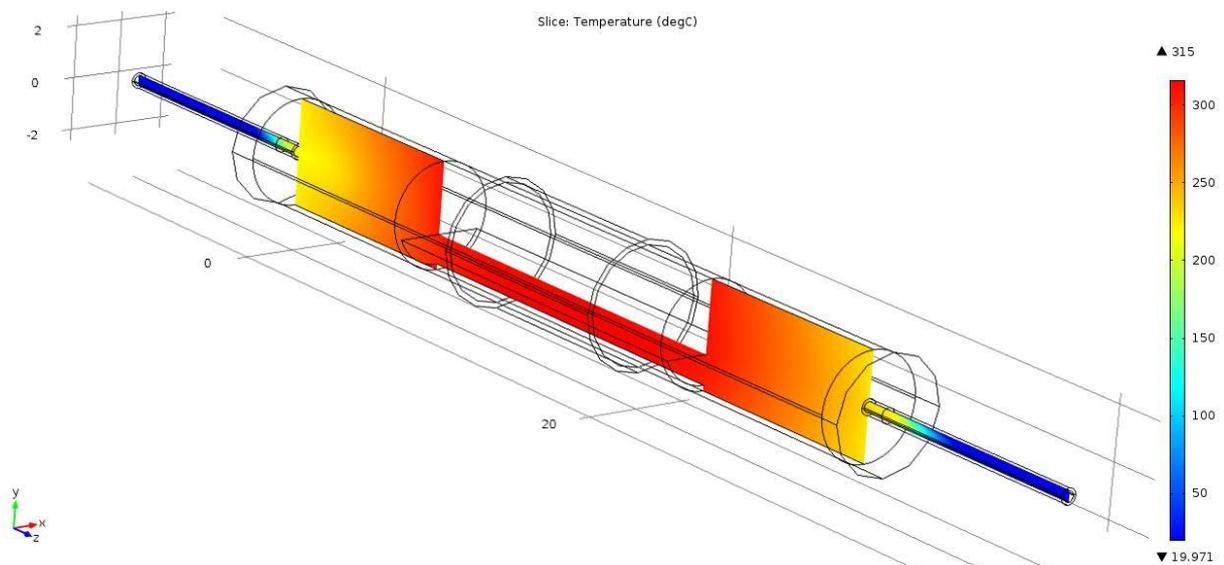


Figura 3.13: *Profilo di temperatura del gas lungo l'asse z con un Set Poin, nella zona centrale, a 315°C.*

Si nota come nella zona di reazione, al centro del forno, le temperature simulate siano costanti (e prossime ai 300°C lungo tutta l'estensione del crogiuolo) garantendo un profilo termico ideale, approssimabile a un profilo piatto. Le temperature sul dominio solido sono mostrate in Figura 3.14.

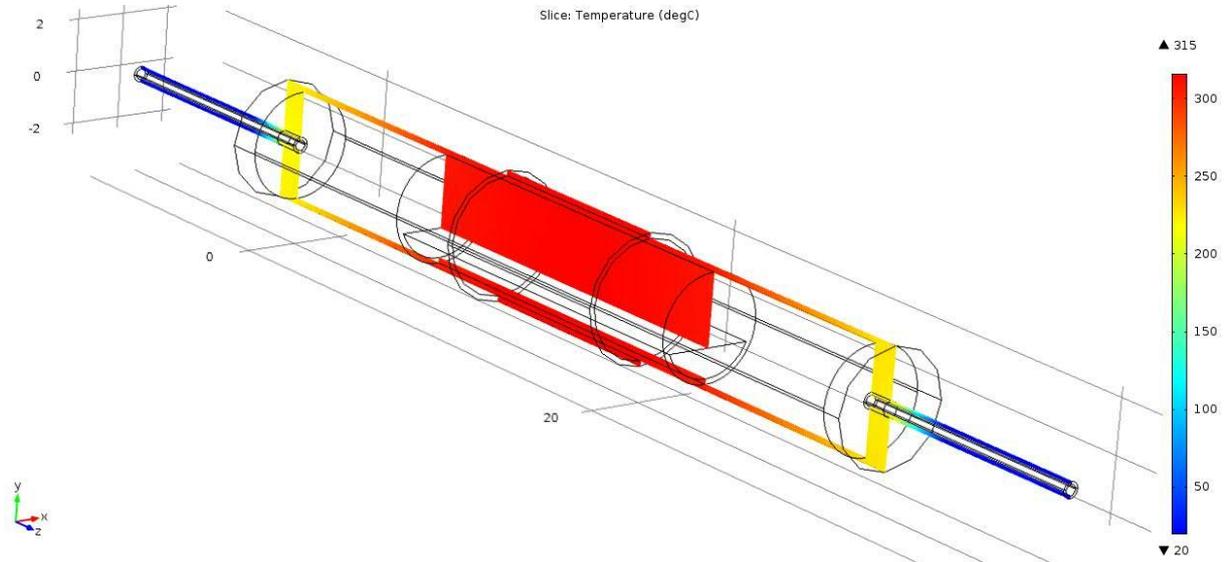


Figura 3.14: Profilo di temperatura del solido lungo l'asse z con un Set Point, nella zona centrale, a 315°C.

In Figura 3.14 mostra il profilo di temperatura del solido; si nota come nel crogiuolo i profili di temperatura generati siano costanti approssimabili con un profilo piatto. Per comprendere in modo completo il profilo termico nella zona di reazione si sono generati i profili termici del gas e del solido nella zona centrale (piano xy) in cui si caricherà il materiale da sottoporre a pirolisi. Nelle Figure 3.15 e 3.16 si mostra il profilo termico ottenuto.

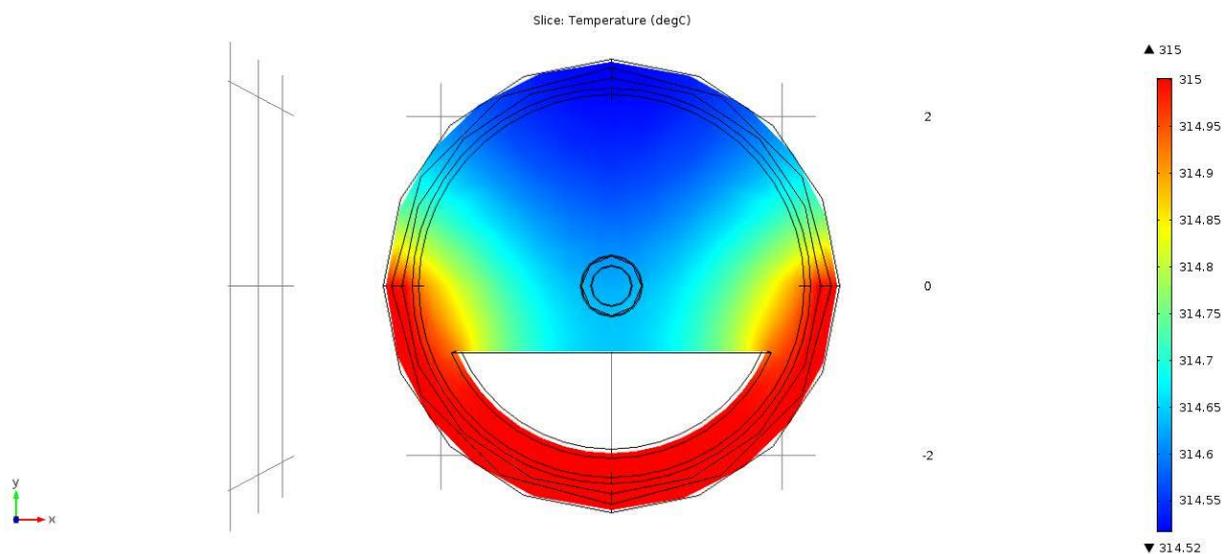


Figura 3.15: Profilo di temperatura del solido nella zona centrale (piano xy) con Set Point, a 315°C.

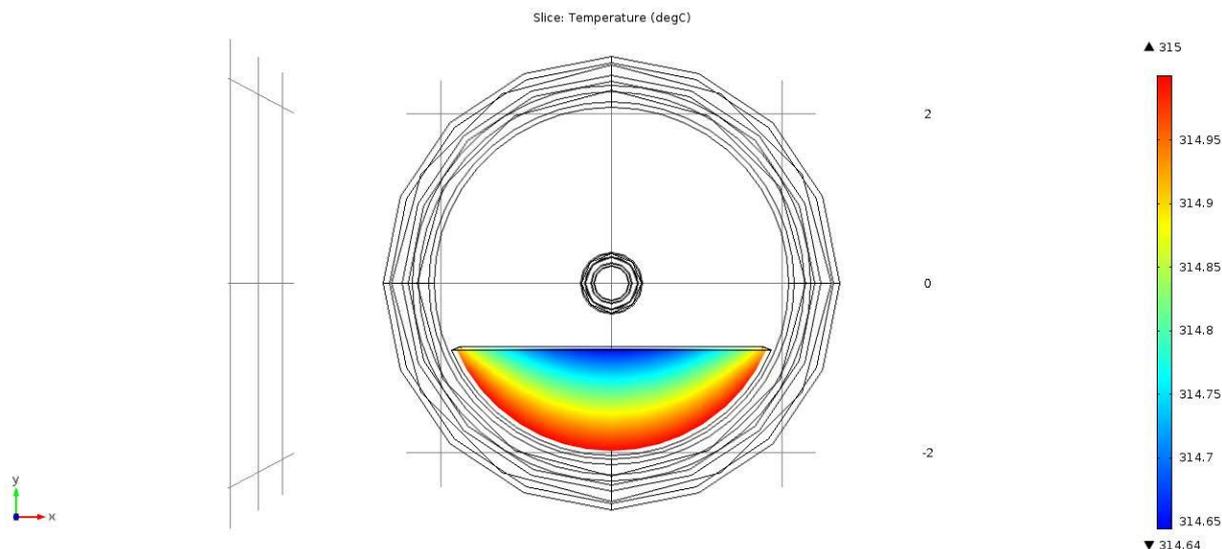


Figura 3.16: Profilo di temperatura del gas nella zona centrale (piano xy) con Set Poin, a 315°C .

Le temperature ottenute sono pressoché costanti a 315°C , con dei piccoli gradienti di temperatura (Figure 3.15 e 3.16). I profili termici confermano che nella zona di reazione le temperature non subiscono variazioni generando il profilo di temperatura desiderato.

Si deve tenere in considerazione che nonostante il reattore sia stato isolato termicamente, mediante l'utilizzo di lana di roccia, è improbabile che il comportamento termico alle estremità del reattore sia uguale a quello simulato. Molto più verosimile a quello reale è invece il profilo interno, nella zona di reazione, in cui l'isolamento termico reale è approssimabile a quello simulato.

3.3 Progettazione del condensatore

La realizzazione del condensatore è partita da un'idea generale che richiedeva, per la sua progettazione, simulazioni fluidodinamiche orientative per comprendere e migliorare il comportamento fluidodinamico e termico. Per prima cosa si è cercato di progettare un condensatore che potesse essere di facile realizzazione e ad utilizzo non esclusivo per il processo di pirolisi. Anche in questo caso si è scelto di studiare il comportamento termico e fluidodinamico del condensatore sfruttando simulazioni numeriche di *COMSOL Multiphysics*. Si è pensato di costruire un condensatore intorno a un recipiente assimilabile ad una provetta in vetro di grosso diametro, cilindrico, di basso costo, facilmente pulibile ed eventualmente intercambiabile. La scelta del vetro chiaramente basata sul vantaggio di poter osservare la natura delle condense (presenza di più fasi, colore). Intorno a questo recipiente si vuole far scorrere un fluido refrigerante. Le Figure 3.17, 3.18 e 3.19 mostrano le varie parti del condensatore.

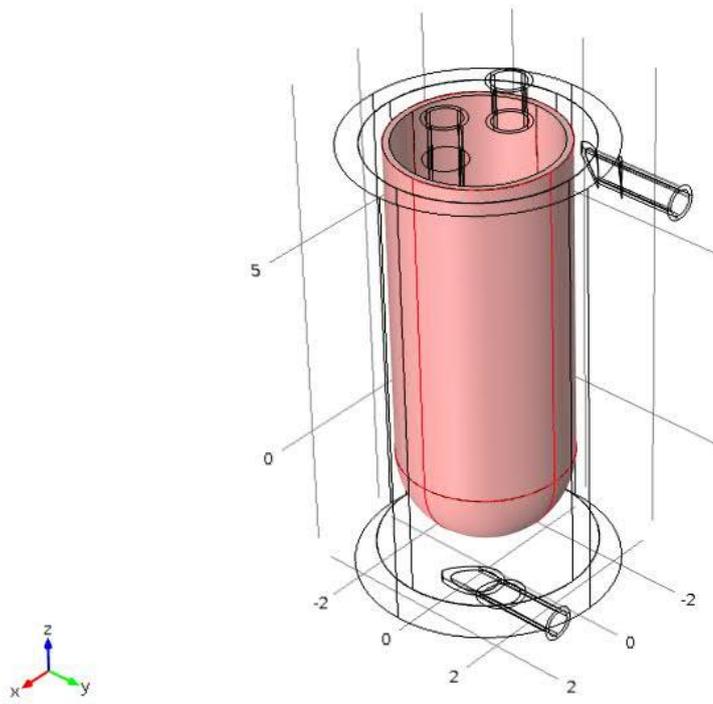


Figura 3.17: *Bicchieri in vetro.*

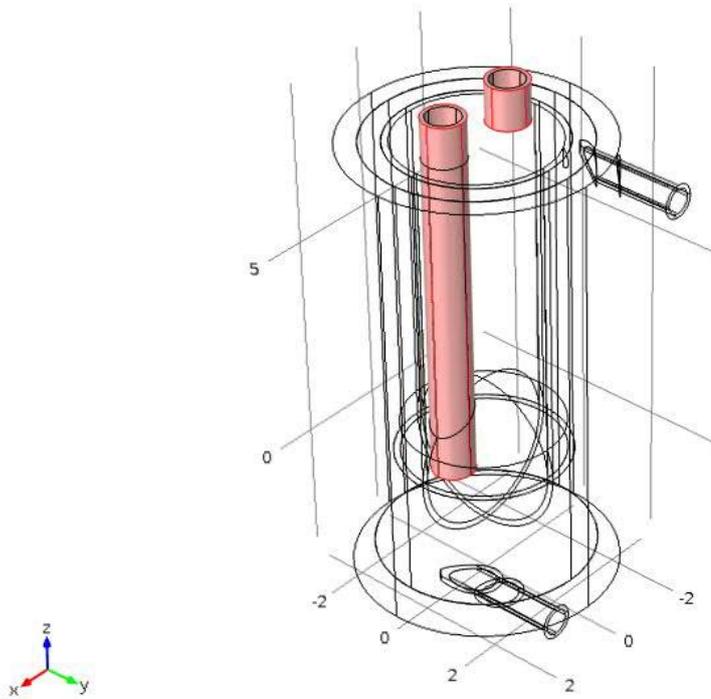


Figura 3.18: *Ingresso, a sinistra, e uscita, a destra, in acciaio.*

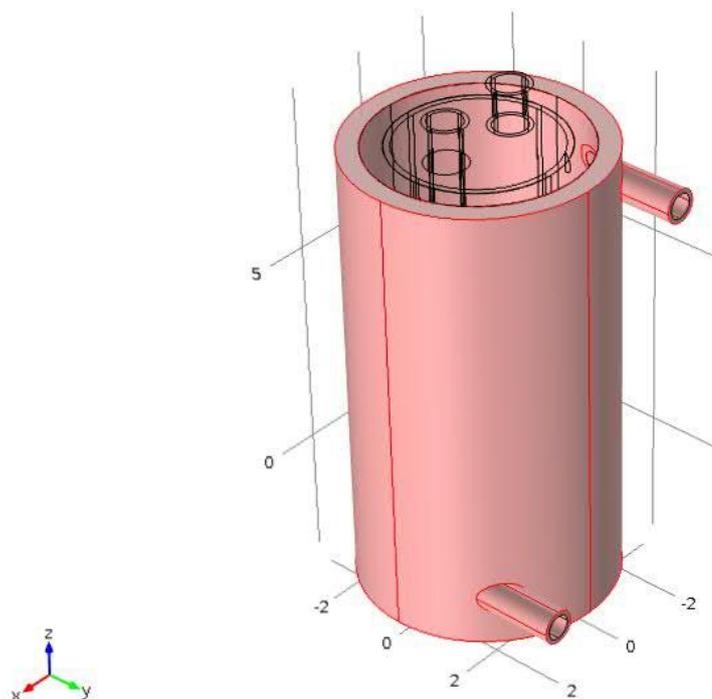


Figura 3.19: *Corpo in alluminio, entro il quale far scorrere il fluido refrigerante.*

Le varie componenti del condensatore sono state pensate per essere facilmente realizzate e sostituite nel caso di eccessivo sporcamento. Il vetro, nonostante la sua bassa conducibilità termica, è stato preferito a un metallo perché risulta facilmente sostituibile e permette di vedere ciò che condensa al suo interno.

La mancanza di simmetria, per descrivere in modo completo il sistema di condensazione, ha portato a preferire una geometria 3D. I domini di calcolo si sono suddivisi a seconda dei materiali in modo da utilizzare una fisica specifica per ognuno. Si possono così generare condizioni al contorno e iniziali indipendenti. I domini di calcolo si sono suddivisi in quattro: *Heat transfer in Solid glass* (per il bicchiere in vetro), *Heat transfer in Solid Aluminium* (per il corpo del condensatore), *Non-Isothermal Flow gas* (per la fase gas) e *Non-Isothermal Flow liquid* (per il fluido di raffreddamento). Nei domini solidi il materiale utilizzato è stato ricercato nella banca dati del programma scegliendo il materiale più simile a quello reale: *Steel AISI 4340* per l'ingresso e l'uscita del gas e Alluminio per il corpo del condensatore. Per i domini gassoso e liquido si è deciso di utilizzare rispettivamente elio ed acqua presenti anch'essi nella banca dati. Le condizioni iniziali impostate definiscono le temperature di partenza di tutti i domini (25°C). Si è ipotizzata una temperatura d'ingresso del gas di 300°C ed una portata di 150 ml/min mentre, per il fluido di raffreddamento, si è definita come condizione iniziale una temperatura di 20°C variando la portata per monitorare la capacità di raffreddamento. Il metodo di risoluzione delle equazioni scelto è stato

Fully Coupled che permette la risoluzione delle equazioni contemporaneamente diversamente dal metodo segregato (*Segregated*) che separa la risoluzioni delle equazioni differenziali. L'utilizzo di una geometria 3D e del metodo di risoluzione *Fully Coupled* ha generato difficoltà computazionali maggiori compensate da un miglioramento nei risultati ottenuti.

3.3.1 Simulazioni fluidodinamiche sul condensatore

Lo scopo delle simulazioni condotte sul condensatore è quello di comprendere se, nelle condizioni di lavoro, il posizionamento dell'ingresso delle uscite permette una uniforme distribuzione di temperatura, evitando ricircoli e bypass del gas in ingresso, per ottenere un efficiente raffreddamento, così garantire la condensazione di oli e/o cere. Nelle simulazioni si è ipotizzato di utilizzare acqua di rubinetto alla temperatura di 20°C, come fluido di raffreddamento e, in ingresso al condensatore, elio alla temperatura di 300°C. Si sono provate varie combinazioni di condizioni al contorno (cambiando la temperatura del fluido di raffreddamento, la temperatura del gas in ingresso, etc) per verificare che tale comportamento non fosse attribuibile solo in questo specifico caso. Le Figure 3.20 e 3.21 mostrano rispettivamente la fluidodinamica del gas e del fluido di raffreddamento.

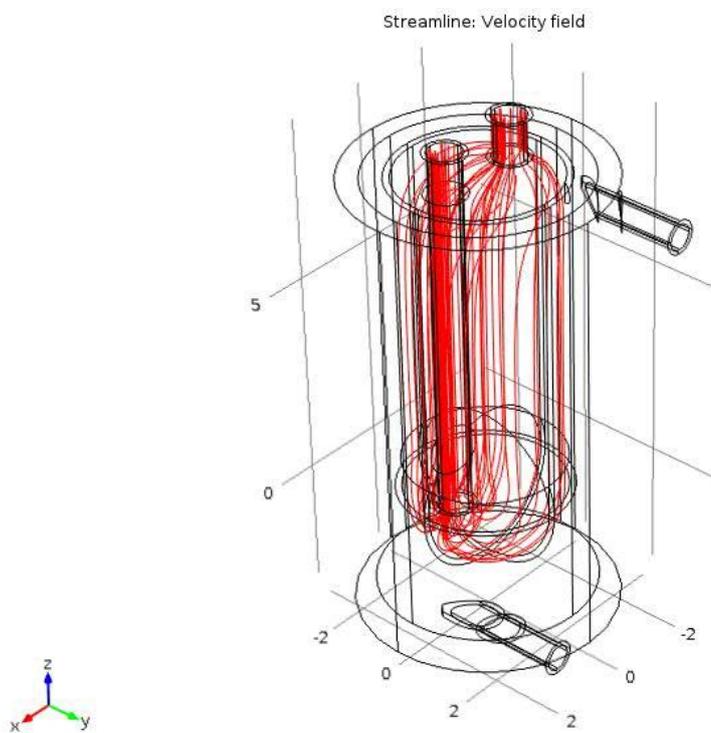


Figura 3.20: *Streamline fase gas: ingresso a sinistra, uscita a destra.*

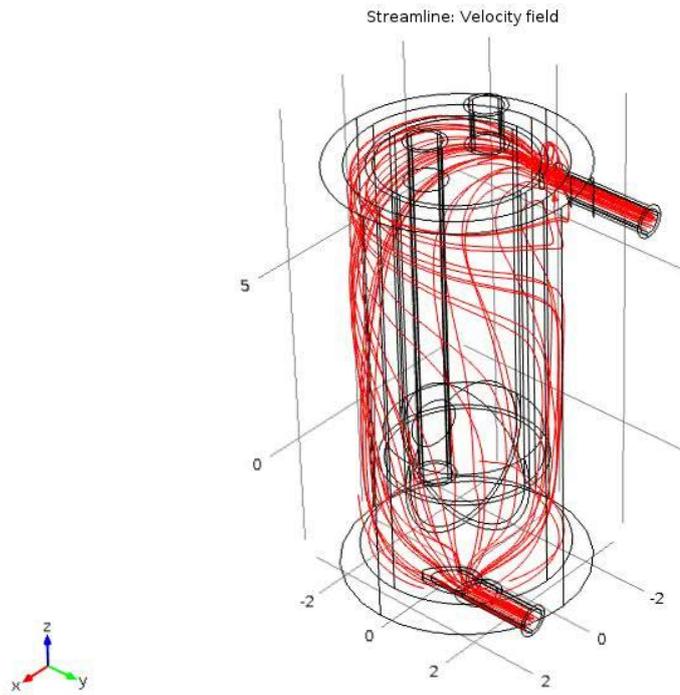


Figura 3.21: *Streamline fluido di raffreddamento con ingresso in alto.*

Dalla Figura 3.20 si vede come il flusso gassoso si distribuisce uniformemente non creando ricircoli o bypass; mentre il fluido di raffreddamento (Figura 3.21) tenderebbe a fluire molto velocemente dall'alto al basso senza circolare per lungo tempo nell'intercapedine creata. Invertendo l'ingresso del fluido di raffreddamento con l'uscita, il risultato ottenuto, (Figura 3.22) mostra una notevole differenza nella fluidodinamica.

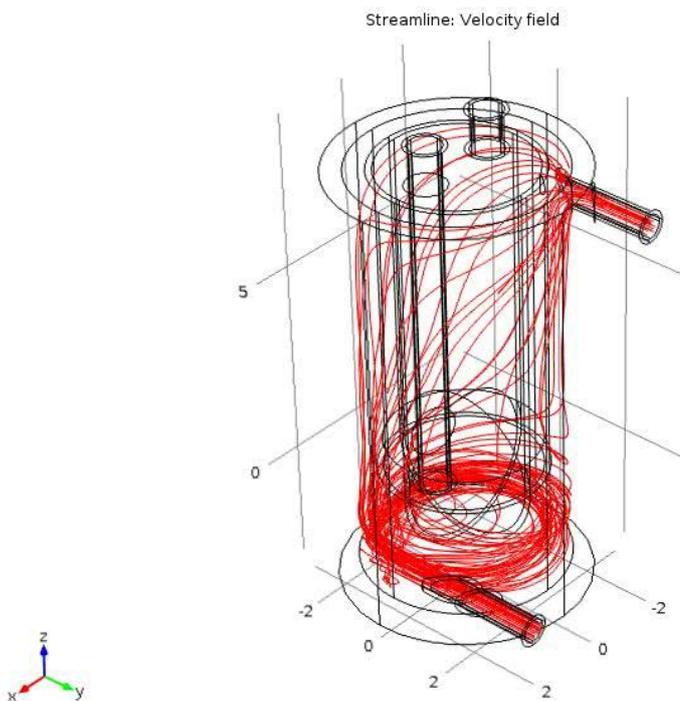


Figura 3.22: *Streamline fluido di raffreddamento con ingresso in basso.*

Dal punto di vista pratico risulta più facile quest'ultima configurazione dato che evita il ristagno di aria presente, al momento dello start up, nel condensatore. All'interno dell'intercapedine l'aria residua porterebbe a una drastica diminuzione nella capacità di raffreddamento.

La configurazione finale scelta è con l'ingresso del fluido di raffreddamento dal basso, per evitare le problematiche sopra elencate (Figura 3.22). Nonostante alcune perplessità sulla fluidodinamica del liquido di raffreddamento si è constatato che, dal punto di vista termico, si ottiene un ottimo raffreddamento del gas in ingresso (§ 3.3.2). Si è dunque concluso che questa configurazione è decisamente accettabile, considerata anche la sua semplicità di realizzazione.

3.3.2 Comportamento termico del condensatore

Per ottenere una visione completa del funzionamento del condensatore si sono effettuate simulazione numeriche per ottenere i profili termici del gas in ingresso e in uscita. Le Figure 3.23, 3.24 e 3.25 mostrano il comportamento termico superficiale, lungo l'asse z del gas in ingresso e in un piano xz passante per l'ingresso e l'uscita.

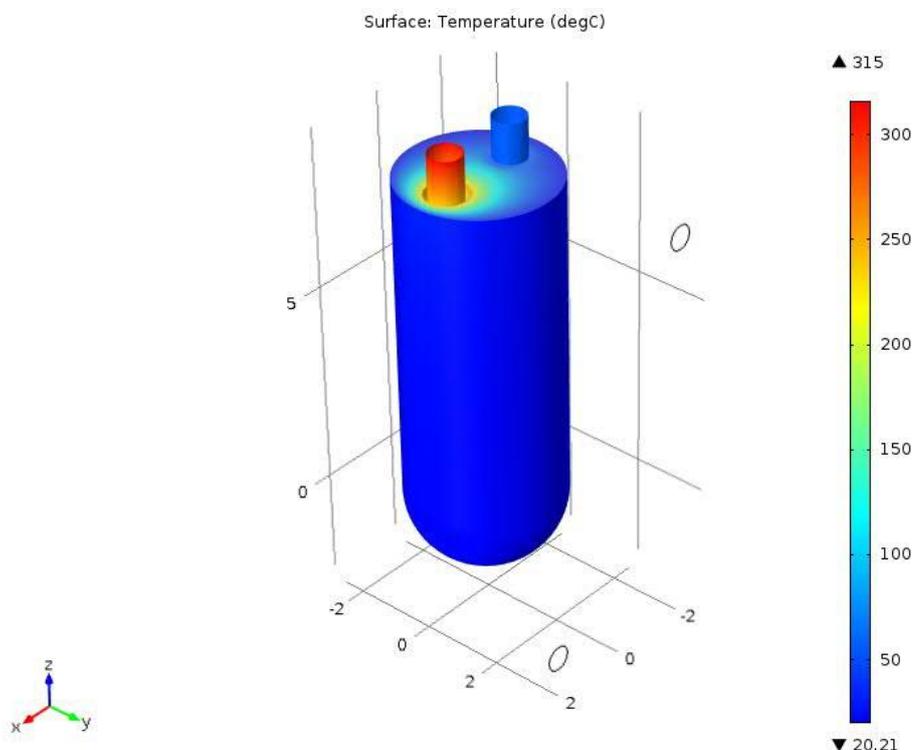


Figura 3.23: *Temperatura del gas sulle superfici.*

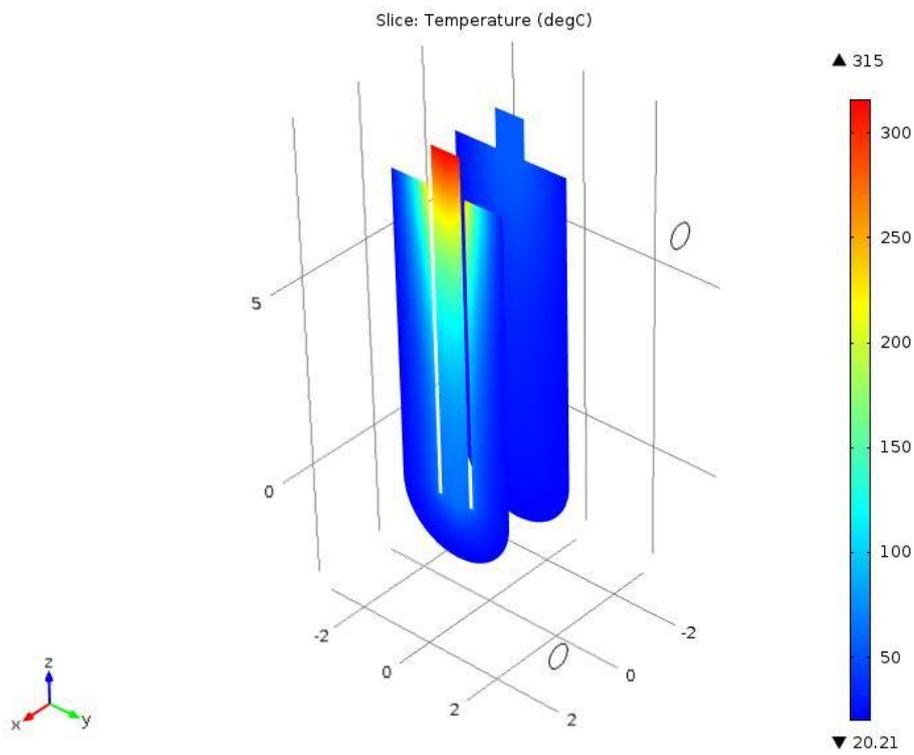


Figura 3.24: *Temperatura del gas su due piani verticali passante per ingresso e uscita.*

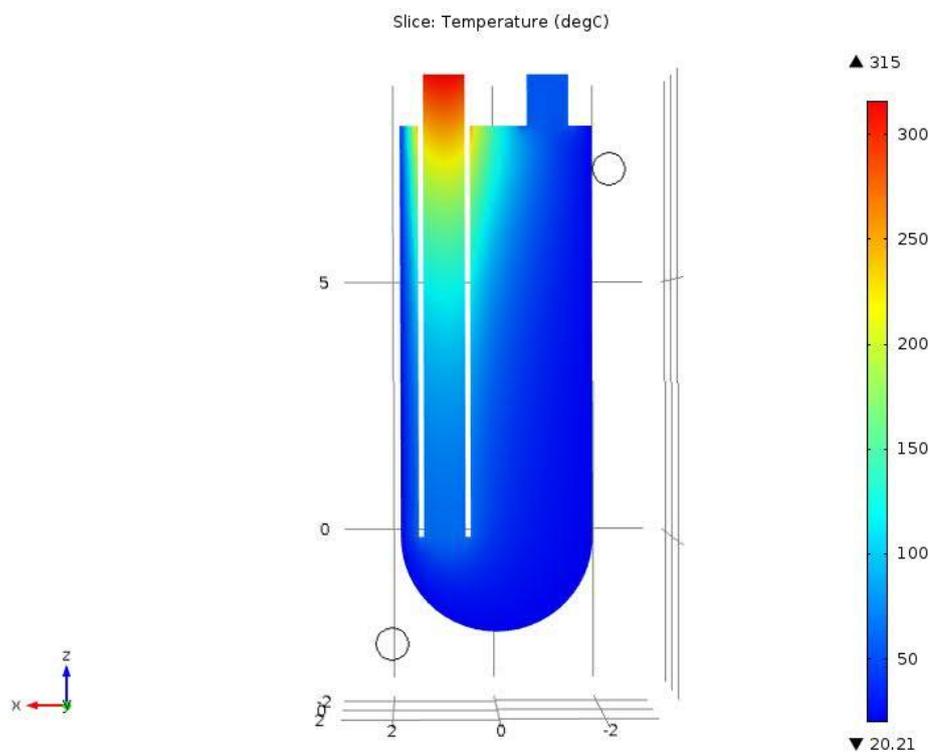


Figura 3.25: *Temperatura del gas su un piano xz passante per ingresso e uscita.*

Le Figure 3.23, 3.24 e 3.25 mostrano come la temperatura del gas in ingresso a 300°C venga abbattuta efficacemente dal fluido refrigerante che circola esternamente, garantendo un ottimo raffreddamento. Il condensatore così progettato e montato è mostrato in Figura 3.26 e 3.27.

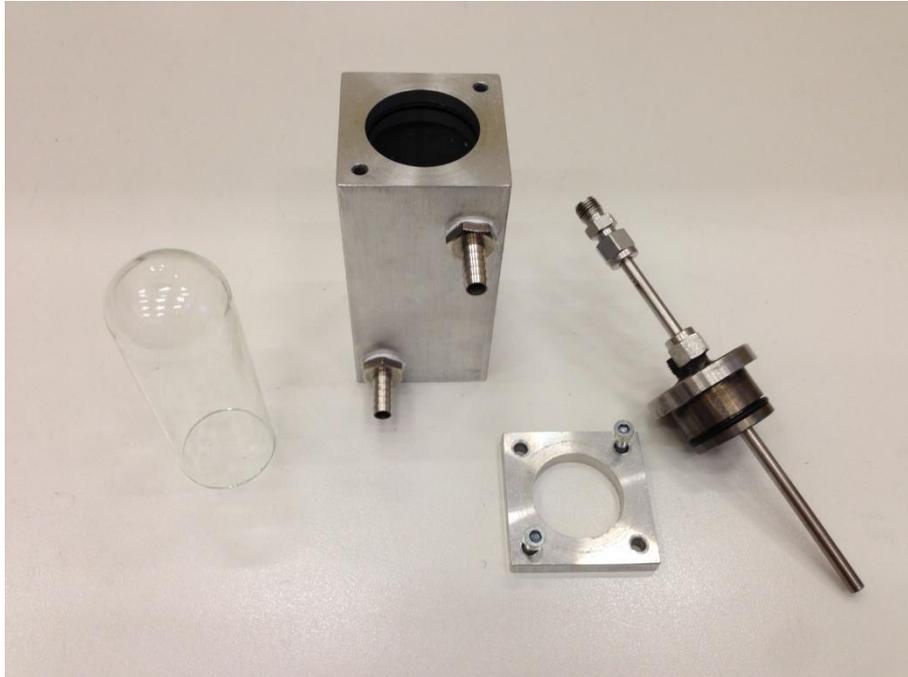


Figura 3.26: Vari componenti del condensatore. Da sinistra a destra: bicchiere in vetro, corpo in alluminio, tappo in acciaio e blocca bicchiere in alluminio.



(a)



(b)

Figura 3.27: (a) bicchiere montato sul tappo con il blocca bicchiere; (b) condensatore montato.

Per semplicità modellistica si è deciso di simulare con *COMSOL Multiphysics* un condensatore cilindrico e non come un parallelepipedo a base quadrata come in seguito è risultato più semplice realizzare. Dal punto di vista generale il risultato non cambia dato che l'intercapedine in cui scorre il fluido di raffreddamento rimane invariata. Il blocco bicchiere è stato realizzato per evitare che sovrappressioni generate dal fluido di raffreddamento nella camera di circolazione alzino il bicchiere portando alla fuoriuscita del liquido utilizzato.

Capitolo 4

Strumentazione analitica e impianto sperimentale

In questo capitolo sono descritti in dettaglio gli strumenti analitici utilizzati durante la svolgimento della tesi, per caratterizzare le proprietà del polimero e del caffè e per la determinazione dei prodotti ottenuti dal processo di pirolisi; una sezione viene poi interamente dedicata alla descrizione dell'impianto sperimentale, allestito per effettuare le prove di pirolisi.

4.1 Strumentazione analitica

Gli strumenti utilizzati sono:

- 1) Calorimetria Differenziale a Scansione (DSC)
- 2) Gascromatografo GC 6890

4.1.1 Caloria Differenziale a Scansione (DSC)

L'analisi termica del materiale utilizzato nei test di pirolisi è condotta tramite la calorimetria differenziale a scansione (DSC, acronimo dall'inglese *Differential Scanning Calorimetry*). Questa tecnica consente di studiare termicamente le trasformazioni indotte dal calore in un materiale, siano esse chimiche o fisiche. L'utilizzo di questo strumento permette di ottenere importanti informazioni sul campione: la temperatura di fusione, il calore di fusione, il calore di cristallizzazione, il grado di purezza, al calore specifico e l'entalpia di fusione. Tra le varie informazioni ricavabili quelle di maggiore interesse, nel caso della pirolisi della cialda esausta di caffè, sono la temperatura di fusione, il calore specifico e l'entalpia di fusione. I grafici ottenuti da un'analisi DSC (termogrammi) riportano, in generale, la temperatura sull'asse delle ascisse e il flusso di calore su quello delle ordinate. Lo strumento utilizzato è una DSC Q10 della TA INSTRUMENTS, del tipo a flusso di calore (Figure 4.1 e 4.2). La cella DSC utilizzata è una Q Series DSC Pressure Cell. La

cella è inserita all'interno di un cilindro di acciaio e può essere pressurizzata fino a 7 MPa. Per lo svolgimento delle analisi condotte in questo lavoro di test, è stata utilizzata a pressione ambiente.

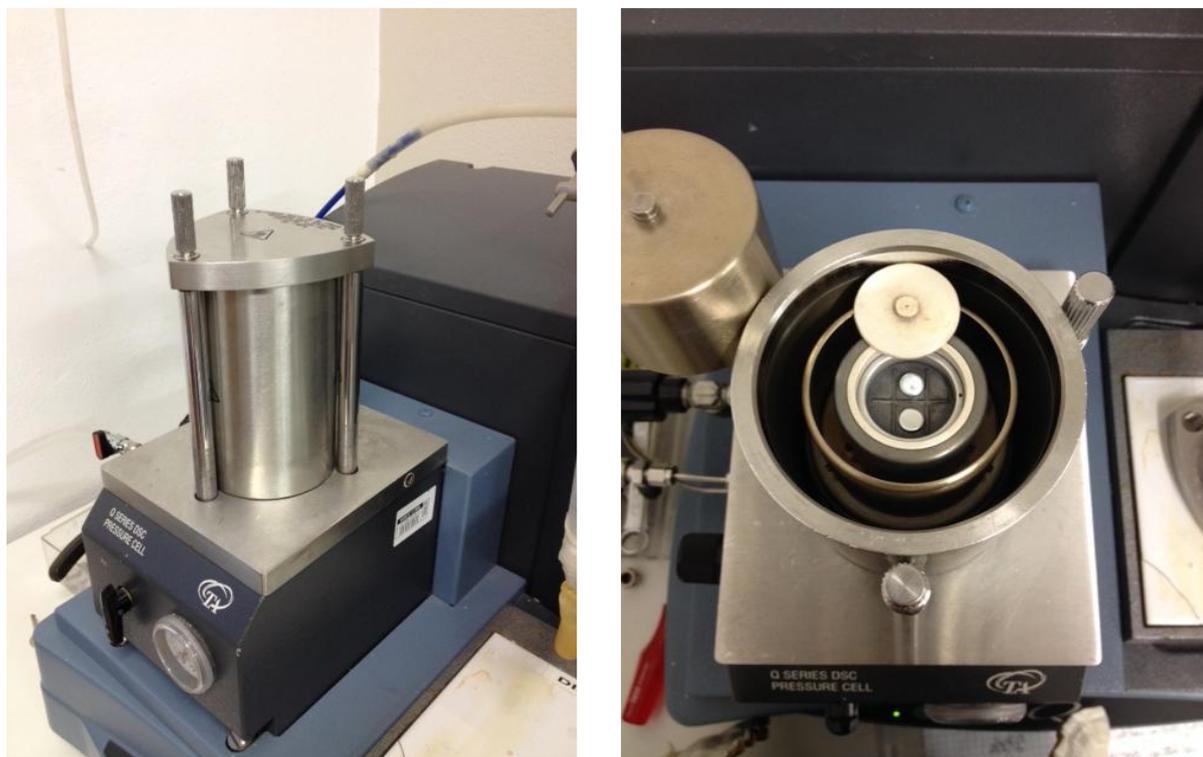


Figure 4.1 e 4.2: DSC Q10 del tipo a flusso di calore.

Il campione desiderato e il riferimento inerte, posizionati in capsule di alluminio, sono collocati all'interno di un'apposita cella. Il calore è trasferito alle capsule tramite due resistenze posizionate sotto il disco di supporto, dove si trovano anche le due termocoppie necessarie a monitorare la temperatura del campione e del riferimento (Figura 4.3).

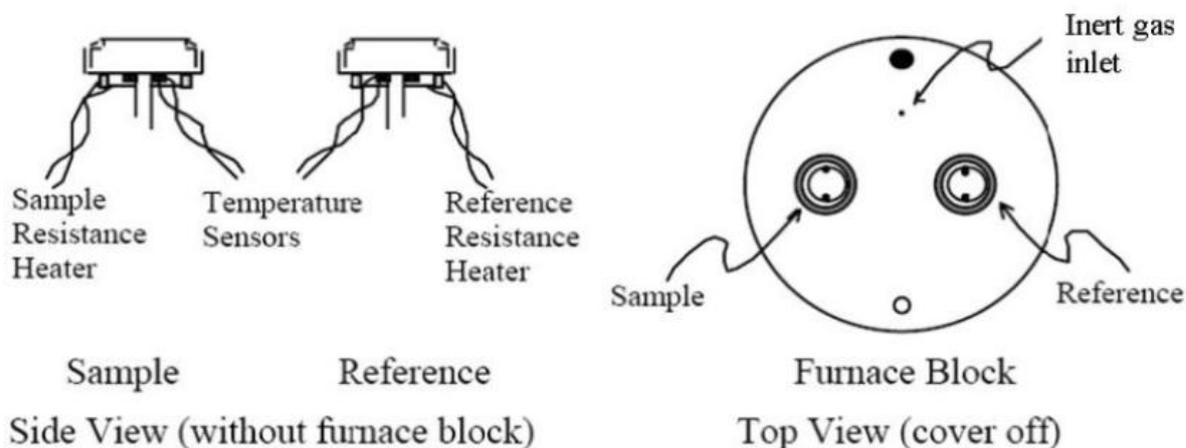


Figure 4.3: Schema della DSC in cui vengono caricate le capsule.

Le temperature sono misurate e controllate rispetto ad un programma di variazione delle temperature in funzione del tempo. All'interno della cella viene fatto fluire un gas (inerte o meno), che serve per mantenere un'atmosfera controllata.

Il gas è preriscaldato prima dell'ingresso nella camera contenente il campione ed esce attraverso un foro di spurgo. Si riporta la procedura da seguire per l'analisi DSC di un campione di materiale:

- Pesare il crogiolo in alluminio vuoto (tara) (base e coperchio);
- Verificare la presenza del crogiolo di riferimento all'interno della cella dello strumento;
- Pesare il campione, in quantità di 5 – 10 mg e inserirlo nel crogiolo che;
- Riporre il crogiolo sulla termocoppia libera nella cella verso l'operatore;
- Chiudere con accuratezza la cella e assicurarne la tenuta tramite le apposite viti;
- Attraverso il software che si interfaccia con lo strumento (TA Instrument Explorer) impostare la rampa di temperatura desiderata, inserire la massa e il nome del campione inserito, misurare la portata di gas (aria o inerte) e riportare tutte le annotazioni che possono risultare utili in un tempo successivo nell'apposito box note. Fatto ciò è possibile avviare l'analisi;
- Il termogramma ottenuto è visibile tramite il software TA Universal Analysis. Questo riporta il calore registrato in funzione della temperatura o del tempo.

Le curve prodotte dalla DSC riflettono le variazioni energetiche del campione esaminato, perché è misurata la differenza tra i flussi di calore scambiati con la sostanza-campione e con provino di riferimento (vuoto), mentre entrambi sono sottoposti allo stesso programma controllato di temperatura $T(t)$. Poiché l'analisi DSC viene condotta a pressione costante, il flusso di calore è equivalente alla variazione di entalpia: $dQ/dt = dH/dt$. In un processo endotermico, come può essere una transizione di fase, il calore è assorbito e quindi il flusso di calore al campione è maggiore di quello del riferimento, perciò la variazione del flusso di calore registrato è positiva. In un processo esotermico invece come la cristallizzazione o reazioni di ossidazione, si verifica il fenomeno opposto, per cui la variazione registrata è negativa. A seconda del sistema di riferimento scelto i picchi endotermici saranno verso l'alto o verso il basso.

La Figura 4.4 mostra lo schema di funzionamento della calorimetria a scansione differenziale.

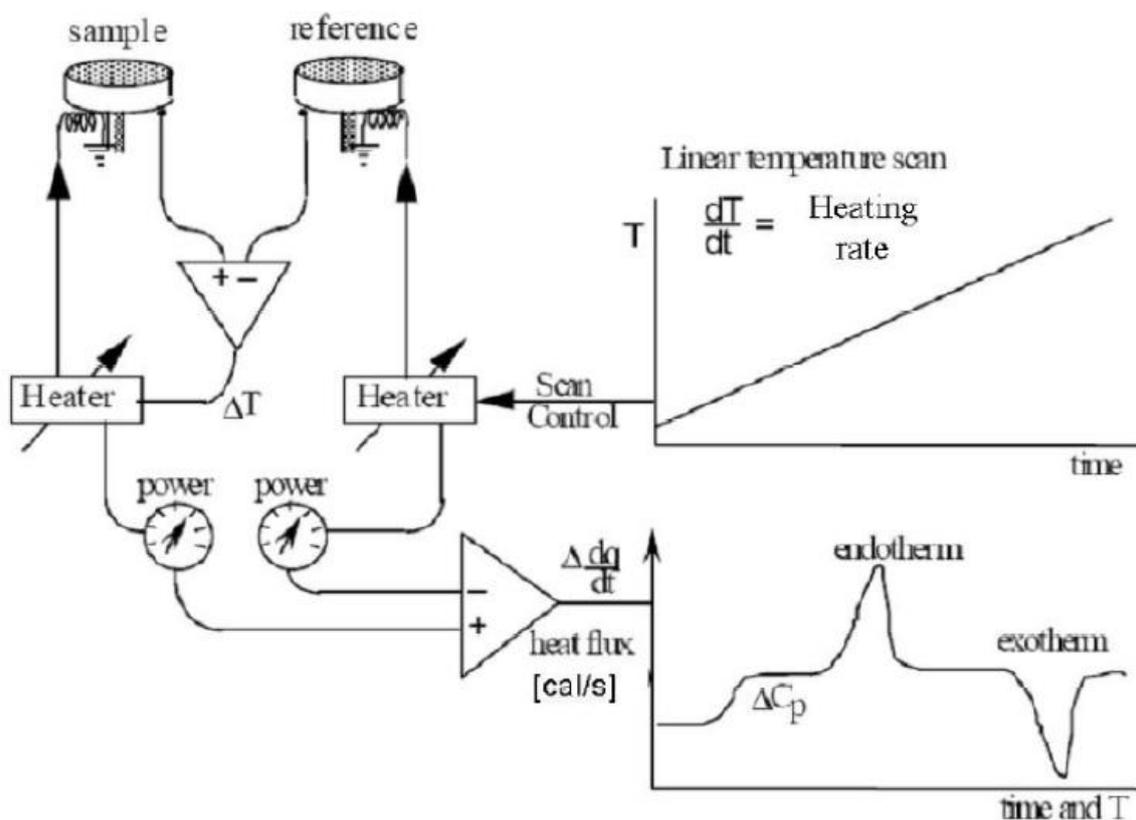


Figure 4.4: Schema di funzionamento della calorimetria a scansione differenziale. Il diagramma del calore assume la convenzione endo verso l'alto (noi usiamo il contrario).

Da questo tipo di analisi è possibile ricavare la temperatura, il calore di fusione e il calore di cristallizzazione, oltre al grado di purezza e al calore specifico. Noti questi valori è possibile caratterizzare il materiale utilizzato.

4.1.2 Gas cromatografo GC 6890

Per l'analisi dei gas incondensabili prodotti dalla pirolisi si utilizza la tecnica della gascromatografia. La gas-cromatografia è un metodo chimico-fisico di separazione delle sostanze gassose costituenti la miscela in analisi, basato sull'equilibrio di ripartizione o di adsorbimento delle diverse specie tra due fasi: una fissa e l'altra mobile.

La fase fissa, o stazionaria, è un solido opportunamente trattato e setacciato che costituisce il materiale di riempimento della colonna, elemento chiave del gas-cromatografo; la fase mobile è il gas di trasporto (carrier) che contiene i componenti da separare e che percola attraverso la fase stazionaria.

Durante il fluire della fase mobile in colonna avvengono dei meccanismi di adsorbimento che danno luogo ad una migrazione differenziale che porta alla separazione dei singoli componenti, i quali vengono trattenuti in zone diverse della colonna. Essi vengono poi rilasciati a tempi differenti dalla fase stazionaria, a seconda dell'affinità delle varie molecole con quest'ultima.

Dopo la fase di separazione è presente un detector che produce un segnale continuo che varia solamente al passaggio di una sostanza diversa dal carrier ed è tanto più marcato quanto più è presente tale sostanza nel flusso gassoso uscente dalla colonna. Il segnale viene visualizzato in un grafico, chiamato cromatogramma, che costituisce il risultato vero e proprio dell'analisi. Per quanto detto, un cromatogramma è caratterizzato dalla presenza di un numero di picchi uguali al numero di composti (diversi dal carrier) contenuti nella miscela da analizzare. I picchi si caratterizzano per il tempo a cui compaiono nel cromatogramma e per l'area sottesa dalla curva. Il tempo a cui compare il picco è chiaramente il tempo a cui la sostanza che lo genera esce dalla colonna, esso viene normalmente chiamato "tempo di eluizione" e, fissate le condizioni operative, è tipico della sostanza e quindi permette di identificarla. L'area del picco invece è direttamente proporzionale alla massa del campione nella miscela analizzata e costituisce quindi l'aspetto quantitativo dell'analisi; è calcolata automaticamente da un integratore presente nel software di gestione, tuttavia è possibile impostare manualmente i parametri di integrazione se necessario.

Ottimizzare un'analisi cromatografica significa trovare quelle condizioni operative che consentono una completa separazione delle sostanze in colonna e di avere picchi definiti e ben risolti, contenendo i tempi di analisi. Le variabili principali su cui si può agire sono: portata del carrier, tipo, pressione e temperatura della colonna. Pressione e temperatura di esercizio della colonna hanno un effetto molto marcato sulla separazione: in particolare, basse temperature e basse pressioni favoriscono la separazione delle sostanze, ma aumentano notevolmente i tempi di eluizione.

In conclusione, la scelta delle variabili operative nel corso di un'analisi gascromatografica dipende dai componenti la miscela e dalla facilità della loro separazione.

In Figura 4.5 è riportata una rappresentazione schematica di un gas cromatografo.

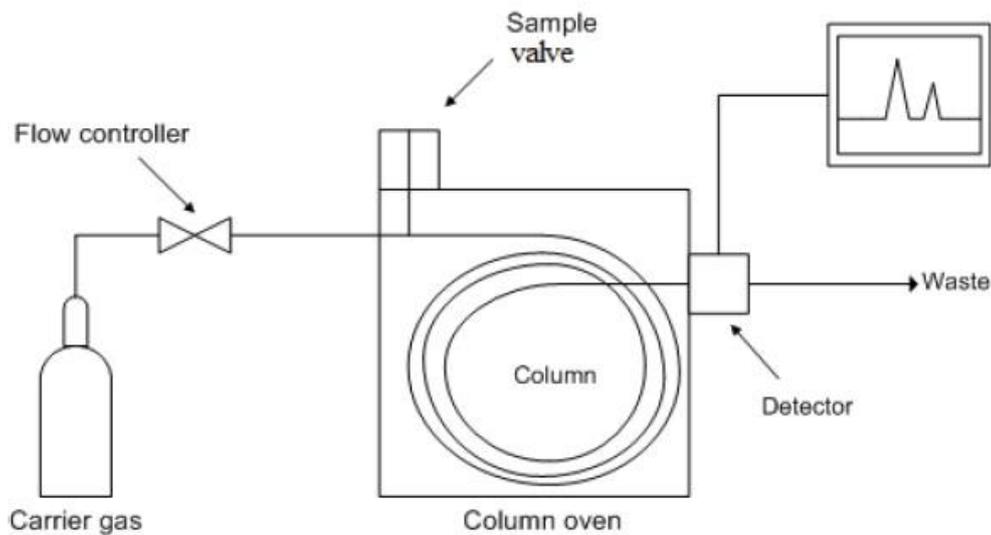


Figure 4.5: *Rappresentazione schematica di un gas cromatografo.*

In uno scompartimento del gas-cromatografo è inserita una valvola rotativa, anche chiamata valvola di campionamento, nel nostro caso a 6 vie e in acciaio inossidabile (Figura 4.6).

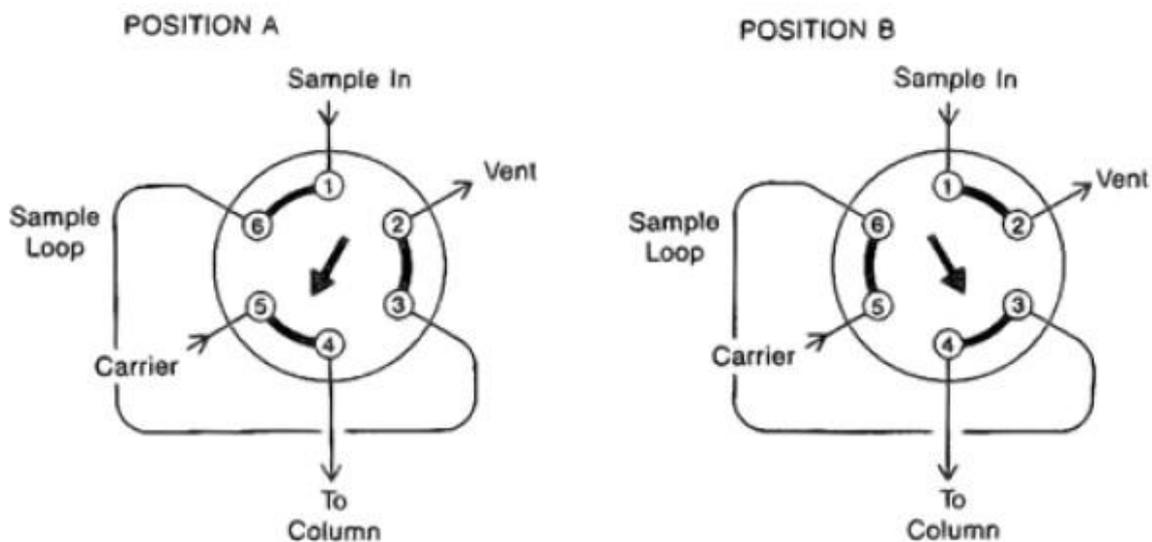


Figure 4.6: *Schema di funzionamento della valvola a sei vie, a sinistra è riportata la posizione off, a destra la posizione on.*

La valvola, che è possibile riscaldare in maniera indipendente dal forno, è caratterizzata da due posizioni, on e off. Nella posizione off (POSITION A) il campione entra nella valvola, percorre un *loop* (un tubicino di volume noto) e successivamente esce dalla valvola e viene scaricato in cappa,

mentre il carrier entra direttamente in colonna. Questa posizione è quella che permette di “caricare il loop” col campione da analizzare. La posizione on (POSITION B), invece, è adoperata durante le analisi: il campione che entra viene mandato direttamente all’uscita (VENT), mentre il carrier passando per il loop, trasferisce il volume di campione da analizzare presente nel loop in colonna per le analisi. Dopo un certo tempo, la valvola commuta nuovamente in posizione off. Il tempo durante il quale la valvola resta in posizione on è impostabile dall’utente tramite software. Il movimento della valvola da una posizione all’altra è effettuato grazie ad un sistema pneumatico ad aria compressa.

Il volume noto, trasportato dal carrier, passa nella colonna cromatografica. Come già accennato la colonna è sede della fase stazionaria. Ne esistono di diversi tipi in cromatografia, con materiali di riempimento diversi; ognuna è specifica per la separazione di una determinata gamma di composti (gas permanenti, idrocarburi leggeri, etc). La scelta di una colonna dipende quindi dalla natura chimica dei composti da analizzare. Si fa una fondamentale distinzione tra colonne impaccate e colonne capillari: le prime presentano capacità e volumi di ritenzione maggiori, le seconde, invece, non hanno la possibilità di caricare grossi volumi però consentono un’efficienza di separazione maggiore. L’analisi dei composti chimici, separati in colonna, viene effettuata in uscita tramite l’utilizzo di due rivelatori: rivelatore a conducibilità termica (TCD) e rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID).

Il TCD (rivelatore a conducibilità termica) è stato il primo tipo di rivelatore messo a punto per la tecnica gas-cromatografica ed ancora oggi è il più utilizzato. Nelle analisi a conducibilità termica il campione gassoso passa attraverso una cella che contiene un filamento riscaldato. La variazione di temperatura del filamento dipende dal trasferimento di calore con il gas e quindi, nello specifico, dalla conducibilità termica dello stesso. Dal confronto della conducibilità termica del campione con quella del gas di riferimento (carrier) il TCD è in grado di dedurre la quantità di campione che sta passando.

Più precisamente il filamento costituisce la resistenza sconosciuta di un circuito a ponte di Wheatstone, mentre la resistenza di riferimento del ponte è offerta da un altro filamento adibito al passaggio del solo carrier. Finché al TCD passa solo il carrier il ponte è in equilibrio, quando passa un gas diverso, però, il filamento cambia temperatura e quindi varia anche la sua resistenza dentro al circuito. Questo induce una differenza di potenziale interna al circuito stesso, dalla misura di questo voltaggio è possibile risalire alla quantità di campione che sta passando al TCD.

Il TCD non è un rivelatore distruttivo e quindi può essere collegato in serie ad altri tipi di rivelatori.

Un altro detector molto diffuso è il FID (rivelatore a ionizzazione di fiamma) che si basa su un complesso processo: il composto attraversa una fiamma di idrogeno in aria, la quale scinde i composti organici producendo ioni positivi e negativi. Lungo il percorso della fiamma sono posti due elettrodi polarizzati che attirano gli ioni, i quali impattando sugli elettrodi stessi cedono degli elettroni generando una corrente. L'intensità di tale corrente dipende chiaramente dal numero di ioni prodotti, proporzionali al quantitativo di sostanza nella fiamma. Per ciò la corrente generata offre una misura diretta della quantità di campione che sta bruciando al FID. Questo detector è molto sensibile, più del TCD, ma chiaramente ha lo svantaggio di poter essere impiegato solamente con sostanze che bruciano; risulta ottimo per la quantificazione degli idrocarburi in miscela.

In questo lavoro di tesi si è utilizzato solamente il rivelatore a ionizzazione di fiamma dato che i composti prodotti dal processo di pirolisi sono idrocarburi.

L'apparecchio utilizzato per le analisi in laboratorio è un gas-cromatografo Hewlett Packard della serie 6890 (Figura 4.7).

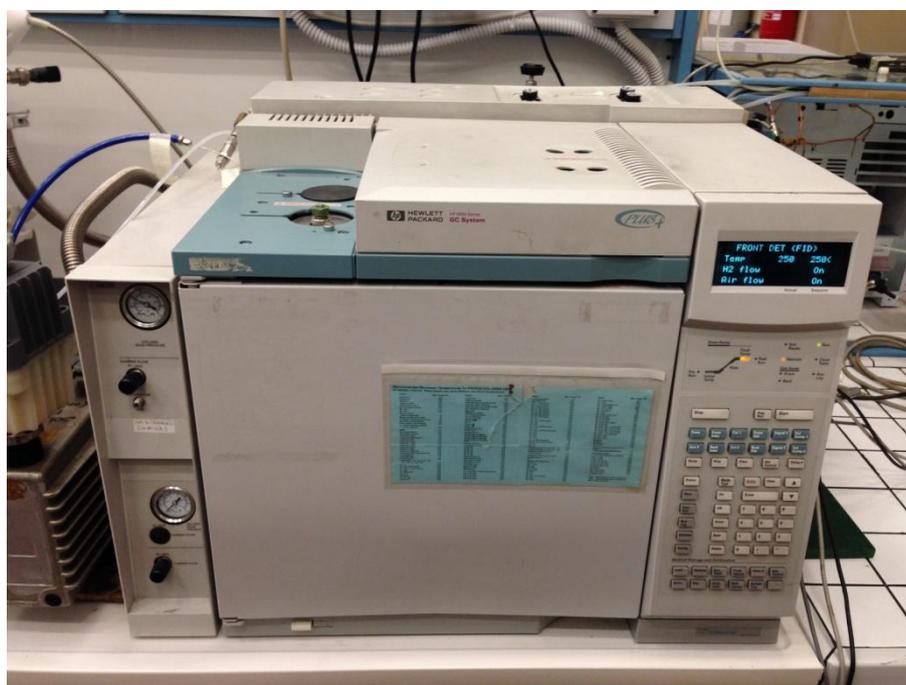


Figure 4.7: Gas-cromatografo Hewlett Packard della serie 6890.

Tutti i parametri di lavoro possono essere gestiti e controllati tramite display e tastiera dello strumento, oppure attraverso il software chemstation installato su calcolatore. Lo strumento, funzionante nel modo sopra descritto, utilizza come carrier Elio e come colonna una colonna

impaccata del tipo PORAPAK Q 80/100 specifica per la separazione degli idrocarburi. Si riportano le specifiche della colonna in Tabella 4.1.

Tabella 4.1: *Caratteristiche della colonna PORAPAK Q 80/100 usata nel Gascromatografo.*

Caratteristiche della colonna PORAPAK Q	
Lunghezza	30 m
Dimensione delle particelle	80 – 100 mesh
Area superficiale	~550 m ² /g
Densità	~0,34 g/mL
Limite di temperatura	250°C

La colonna è collocata in una camera termostata a circolazione di aria calda per assicurare una buona stabilità termica. Quando lo si ritiene necessario, la temperatura può essere fatta variare secondo un gradiente desiderato, per migliorare la separazione dei composti. Nel caso specifico per l'analisi dei gas di pirolisi prodotti si è dapprima creato un metodo (§6.4) in grado di garantire la separazione tutti i picchi presenti per poi essere utilizzato come metodo standard nelle successive analisi.

La realizzazione del metodo standard non è facile a priori senza avere un'idea di che tipo di gas ci si troverà ad analizzare perciò è necessario definire alcune fasi preliminari. Per prima cosa è utile conoscere, in linea di massima, i gas che vengono prodotti dal processo. Una ricerca in letteratura è vantaggiosa per conoscere tali gas e, in alcuni casi, per ottenere un metodo di massima da poter implementare come primo tentativo. Le prime analisi conviene condurle con un metodo ad “ampio spettro” in cui l'analisi duri per molto tempo (alcune ore nel caso della pirolisi) in modo da essere certi che tutti i gas iniettati vengano eluiti dalla colonna cromatografica. Ottenuti i primi cromatogrammi si può pensare in che modo migliorare l'analisi introducendo rampe di temperatura o cambiando la pressione in colonna (dove possibile) facendo attenzione che la rampa scelta non coincida con l'uscita di un picco. Le migliorie devono ricercare un equilibrio tra la definizione dei picchi e il tempo di durata dell'analisi. Per una successiva integrazione (e calibrazione) è necessario

che i picchi siano ben separati dunque, spesso, si preferisce avere un metodo di durata maggiore ma con tutti i picchi ben distinti.

4.2 Impianto sperimentale

L'impianto sperimentale è costituito da un forno di pirolisi e da un sistema di condensazione per l'abbattimento di oli e cere. Inizialmente si è caratterizzata la fase gas senza preoccuparsi di raccogliere oli e cere, ma abbattendole per evitare il danneggiamento del gascromatografo.

4.2.1 Il reattore: il forno di pirolisi

La pirolisi è condotta in un crogiolo, inserito in un forno, entrambi in acciaio inox, con due flange in acciaio alle estremità. Il forno e il crogiolo costituiscono il reattore globale. La scelta di tale materiale è stata condotta in base alle necessità di mantenere una "integrità fisica" durante le reazioni; al contrario di altri materiali, come il rame, che si ossidano ad alte temperature. Inoltre l'acciaio è un materiale poco costoso e normalmente utilizzato a livello industriale, sufficientemente inerte per le temperature di nostro interesse. Purtroppo ha una conducibilità termica ridotta, ma questo non è un fattore limitante nelle nostre applicazioni, in cui la velocità di riscaldamento è sempre modesta. In Figura 4.13 sono illustrate le componenti che costituiscono il reattore.



Figura 4.13: Dall'alto: forno, crogiolo e occlusore che verrà montato sopra il crogiolo in acciaio inox.

Il forno ha un diametro interno di 40 mm ed esterno di 44 mm per una lunghezza di 320 mm. Il crogiolo, sia la parte inferiore che superiore, ha un raggio di curvatura di 20 mm per una lunghezza di 160 mm. La tenuta sulle flange terminali è assicurata da due guarnizioni in alluminio Helicoflex® che si deformano con la chiusura delle flange tramite clamps tipo QDS® Cefilac. In entrambe le estremità del reattore sono presenti due “tappi” in acciaio inox a cui sono saldati due tubi in acciaio inox utilizzati come ingresso e uscita del reattore.

In Figura 4.14 si evidenziano le componenti utilizzate per assemblare il reattore.

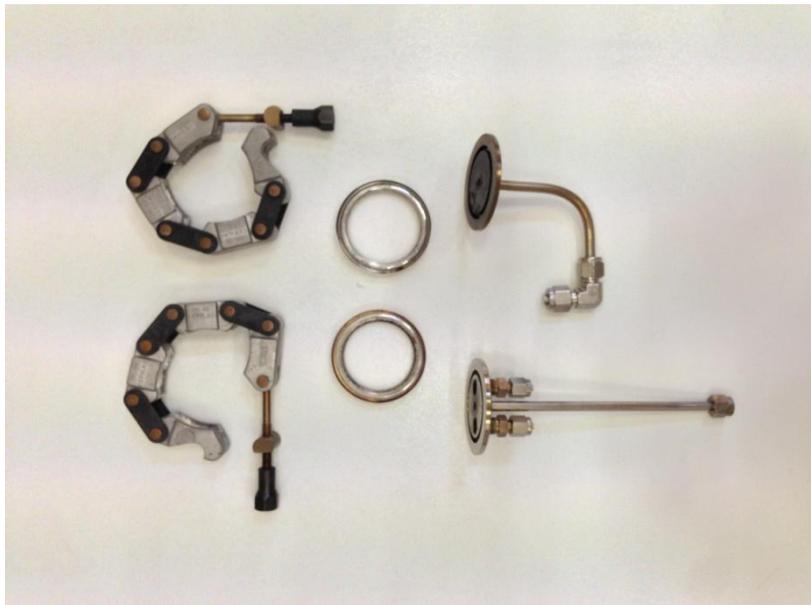


Figura 4.14: da sinistra a destra: clamps tipo QDS® Cefilac, guarnizioni in alluminio Helicoflex® e tappi con tubi saldati.

Il riscaldamento del reattore è stato stato assicurato con l'utilizzo di due fasce riscaldanti di tipo resistivo TC Direct, ciascuna con un diametro interno di 40 mm, lunghezza pari a 40 mm e potenza di 275 W ciascuna. Le fasce, poste al centro del reattore, garantiscono una fornitura di calore ben controllata grazie ad un regolatore di temperatura OMRON il quale, comunicando con un programma Cx Thermo installato su un computer dedicato, è in grado di caricare e seguire rampe di temperatura preimpostate. Una termocoppia posta al centro del reattore sotto le fasce riscaldanti è utilizzata per seguire e controllare la potenza da fornire alle stesse.

Complessivamente il reattore con tutte le sue componenti è mostrato in Figura 4.15 prima di essere coibentato.

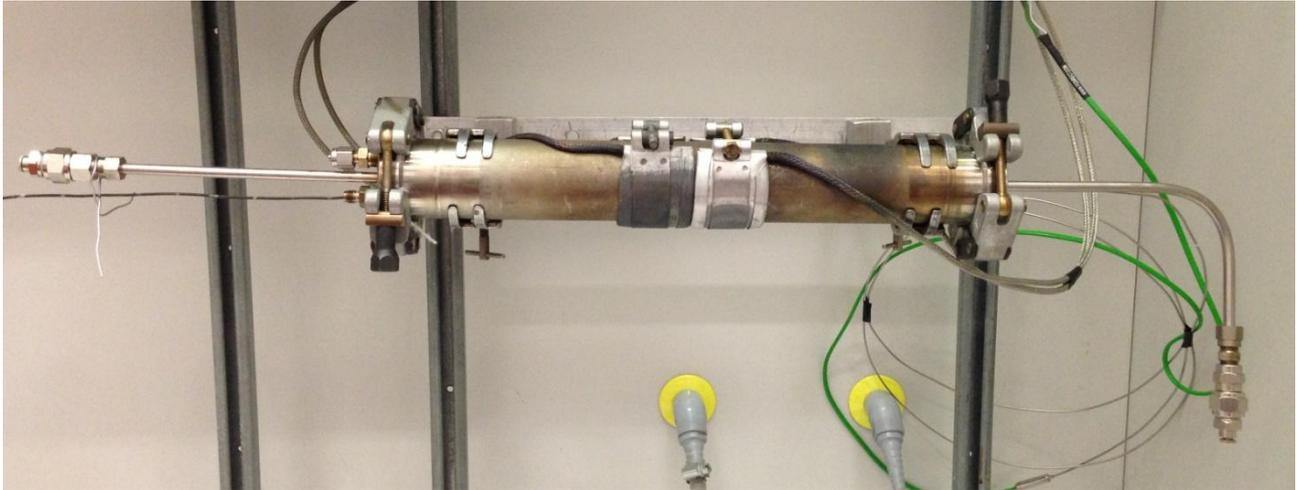


Figura 4.15: *Reattore montato con tutte le sue componenti.*

Una termocoppia di lettura è inserita nel reattore per monitorare i profili di temperatura impostati dal regolatore e per verificare i profili termici assiali all'interno dello stesso. L'ingresso della termocoppia di lettura e controllo lo si può individuare dalla Figura 4.15: a sinistra del reattore la termocoppia di lettura inserita nel reattore; a destra la termocoppia di controllo posta sotto le due fasce riscaldanti.

Per garantire l'isolamento termico necessario il reattore è stato avvolto da un isolante (lana di roccia) e successivamente rivestito da uno strato di alluminio per mantenere l'isolante in posizione.

La figura 4.16 mostra il reattore coibentato.



Figura 4.16: *Reattore coibentato con lana di roccia.*

La coibentazione, così realizzata, dovrebbe garantire la minor dispersione termica in modo da ottenere un risultato più vicino possibile a quello ipotizzato con le simulazioni numeriche precedentemente effettuate. Un flusso di gas inerte (elio) attraversa costantemente il reattore in modo da garantire l'atmosfera inerte necessaria per il processo di pirolisi. La portata di elio è realizzata con l'utilizzo di un flussimetro analogico Brooks con un intervallo di portata da 0-2000 ml/min. Riconducendosi alla Figura 4.16 si può individuare l'ingresso e l'uscita dell'inerte al reattore: il gas entra da sinistra, passa all'interno del reattore, lambisce il materiale caricato, al centro al reattore, e fuoriesce a destra portando con sé i prodotti di decomposizione termica generati dalla pirolisi. I gas in uscita sono poi convogliati nel sistema di condensazione.

4.2.2 lo stadio di condensazione

La condensazione in uscita al reattore serve per raccogliere tutte le frazioni condensabili per analisi successive e purificare il più possibile i gas convogliati al gascromatografo, molto vulnerabile agli sporcamenti da sostanze altobollenti. Realizzato il condensatore, la configurazione risultante è quella mostrata in Figura 4.17.

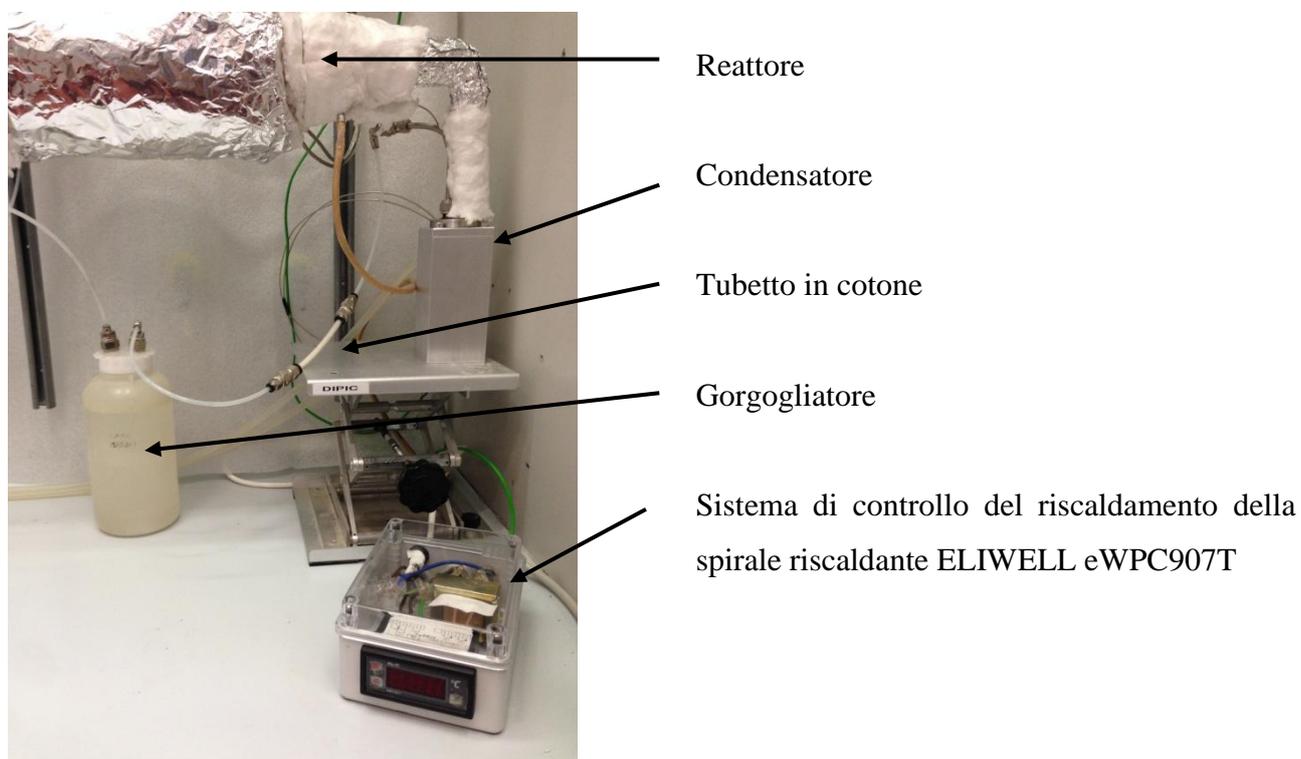


Figura 4.17: *Sistema di condensazione.*

Nonostante l'utilizzo del condensatore e il riscaldamento della linea di trasferimento dal reattore al condensatore, il posizionamento solo centrale delle fasce di riscaldamento sul reattore determina zone relativamente fredde alle sue estremità. Nella pratica, si sono raccolte condense anche all'interno del reattore, in prossimità dell'imbocco del condotto di uscita, determinando così un primo stadio di condensazione in questo punto. Per rendere più comprensibile i vari stadi di condensazione creati si farà riferimento alla Figura 4.18 in cui sono mostrati i due principali luoghi di condensazione.



Figura 4.18: Stadi di condensazione.

Come detto, il primo stadio di condensazione, Figura 4.18, è direttamente all'interno del reattore, immediatamente prima dell'uscita. In questa zona, a seconda della temperatura di pirolisi desiderata, si hanno temperature che oscillano tra i 110°C e i 160°C. A tali temperature solo una frazione dei prodotti di decomposizione termica rimangono in fase gas mentre gli altri, principalmente cere, condensano. I gas in uscita dal reattore sono riportati ad una temperatura compresa tra i 300°C e i 350°C grazie ad una spirale riscaldante controllata da un sistema di controllo ELIWELL eWPC907T (vedi Figura 4.17) appositamente creato per evitare la condensazione lungo il tubo in uscita. Un'eventuale condensazione avrebbe reso impossibile la loro raccolta e successiva analisi. Inoltre, il sistema di riscaldamento esterno, ha permesso una maggiore precisione nel chiudere i bilanci materiali che avrebbero altrimenti risentito di un forte errore sperimentale.

I gas caldi sono convogliati direttamente al secondo stadio di condensazione (il condensatore esterno), Figura 4.18, in cui dell'acqua di raffreddamento, alla temperatura di 15-16°C, permette la

di raccogliere tutti i condensabili (oli e cere). Le condense ottenute della pirolisi del polipropilene e del caffè dopo una prova standard sono mostrate in Figura 4.19.

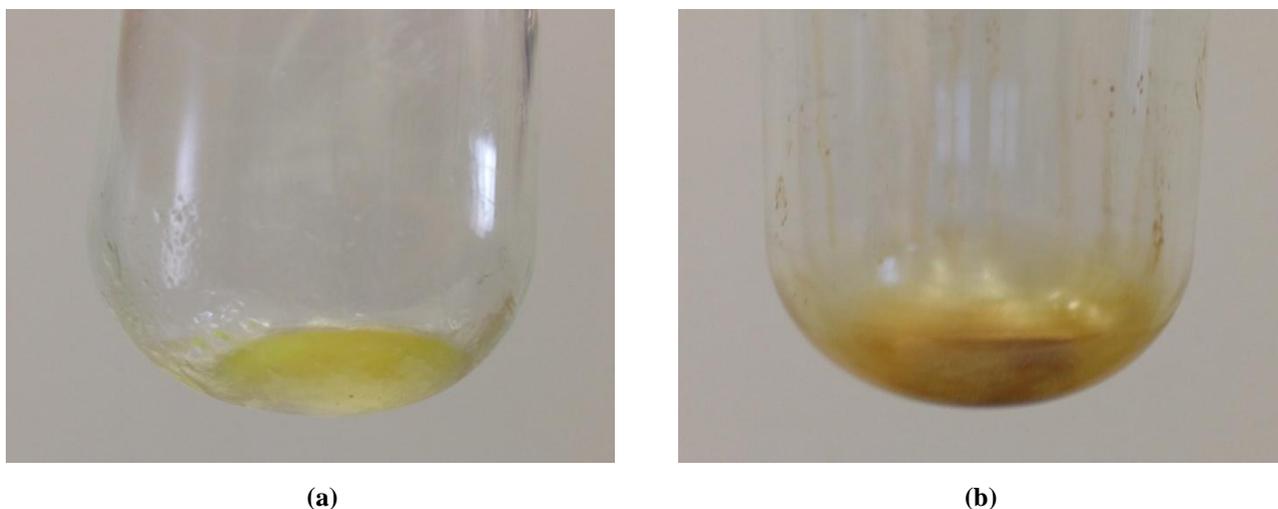


Figura 4.19: (a) condense del polipropilene e (b) condense del caffè nel secondo stadio di condensazione dopo una prova standard.

In uscita il gas, ad una temperatura di circa 20°C, passa attraverso un filtro in cotone realizzato per bloccare eventuali sostanze sfuggite al condensatore (per esempio il colorante rosso della cialda di caffè) per poi essere inviato ad un gorgogliatore ad acqua. Quest'ultimo stadio è stato creato ad ulteriore protezione del gascromatografo adibito per l'analisi degli incondensabili prodotti. L'assenza di tubazioni in polietilene, tra il reattore e il condensatore esterno, ha permesso di lavorare ad alte temperature ed arrivare con il gas caldo in prossimità dell'ingresso del condensatore. La coibentazione realizzata tra il reattore e il condensatore ha diminuito notevolmente le dispersioni termiche permettendo di avvicinarsi il più possibile alle condizioni ideali.

Capitolo 5

Analisi preliminari in DSC e test termici sul reattore

Prima di passare alle prove di pirolisi si sono effettuate alcune analisi sul polimero, sul caffè e sul mix reale di polietilene e caffè della cialda esausta tramite Calorimetria Differenziale a Scansione (DSC). Questi test hanno permesso di comprendere con che politiche di riscaldamento trattare le prove di pirolisi successive. I test termici sul reattore si sono resi necessari per confrontarsi con le simulazioni precedentemente condotte (§3.2.2) e determinare il comportamento termico in dinamico.

5.1 Analisi preliminari in DSC

I campioni utilizzati per i test in DSC si sono ricavati da cialde esauste fornite da Illycaffè S.p.A.; tali capsule (Figura 5.1) sono composte da:

- un involucro esterno in polipropilene (corpo della capsula)
- un coperchio superiore in polietilene colorato
- un coprisetto inferiore in polietilene colorato
- un filtro in polietilene di color viola scuro interno al corpo della capsula
- un filtro di carta interno al coperchio superiore



Figura 5.1: Capsula di caffè: a sinistra, dall'alto al basso, coperchio, corpo e coprisetto in polipropilene; a destra, da sinistra a destra, filtro in polietilene e filtro di carta.

Il polipropilene di cui è costituita la capsula è un polimero cristallino commerciale. La capsula ha una forma troncoconica, con diametro minore di 32 mm, diametro maggiore di 37 mm e altezza 33.5 mm. Ha un peso medio di 18 grammi di cui il 47% è costituito da polietilene e il restante 53% da caffè (non disidratato).

Si è in primo luogo determinata la percentuale d'acqua presente nel caffè estratto dalla cialda. La metodica standardizzata consiste nel pesare il caffè umido, porlo in un forno alla temperatura di 105°C per 24 ore e, a fine prova, ripesare il campione di caffè disidratato: la differenza nel peso fornisce la quantità di acqua presente. La percentuale di umidità presente nel caffè utilizzato varia dal 40% al 48%. Il caffè prima e dopo disidratazione è mostrato in Figura 5.2.



Figura 5.2: *A sinistra caffè prima dell'essiccazione e, a destra, il caffè dopo essiccazione.*

I set di prove in seguito descritti si sono condotti tutti in atmosfera inerte, utilizzando elio per simulare il più possibile le condizioni che si sarebbero poi utilizzate nelle prove di pirolisi. I test si sono sempre effettuati utilizzando una miscela dei vari polimeri che costituiscono la cialda, il caffè della cialda disidratato e un mix di caffè e polimero rispettando le proporzioni della cialda.

5.1.1 Test in DSC sul PP

Le prime prove sono state condotte per individuare alcune proprietà del polimero che costituisce la cialda: calore specifico (c_p), punto di fusione (T_f) ed entalpia di fusione (ΔH). Prima di procedere con i test si è sempre tarato lo strumento, utilizzando Indio, per avere la certezza che i risultati ottenuti fossero esenti da errori di taratura. Per simulare il più possibile le condizioni reali di pirolisi

si sono effettuate più prove a velocità di riscaldamento diverse in flusso d'elio per simulare l'atmosfera inerte. Il materiale caricato è un mix delle varie componenti che costituiscono la cialda. Il mix è stato ottenuto macinando il polipropilene della cialda; le varie dimensioni ottenute si sono separate e, le frazione più fini (simile a una polvere), sono state utilizzate nelle prove in DSC.

In Figura 5.3 si mostrano le curve ottenute.

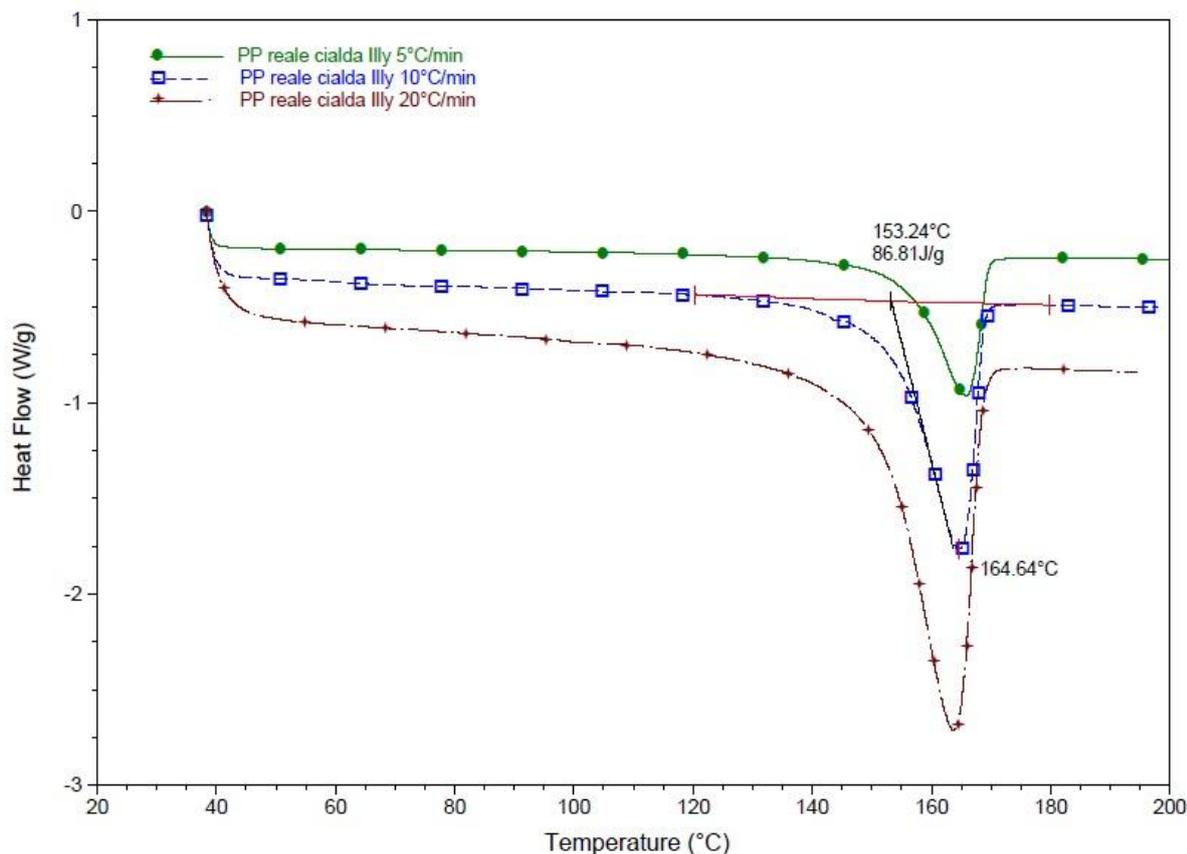


Figura 5.3: Termogrammi a varie rampe di riscaldamento del mix di polipropilene delle varie componenti che costituiscono la cialda.

La temperatura di fusione media, calcolata mediando il valore delle tre curve fornite dallo strumento, risulta essere 153,35°C con picco di fusione alla temperatura di 164,74°C. Dalla Figura 5.3 si nota come il rammollimento e la fusione del polimero inizi prima della temperatura di 153,35°C intorno alla temperatura di 140-145°C. Lo strumento restituisce anche l'entalpia di fusione del polimero; mediando i tre risultati forniti, a seguito dell'integrazione, alle varie velocità di riscaldamento, il valore medio ottenuto risulta essere 81,7 J/g.

L'utilizzo di diverse velocità di riscaldamento, 5-10-20°C/min, ha permesso di calcolare il calore specifico del polimero. Tramite l'equazione (5.1) si è calcolato il c_p :

$$c_p (T \text{ fissata}) = K_{cell} \frac{HF2-HF1}{(HR2-HR1)*m} \quad (5.1)$$

K_{cell} è la costante di cella calcolata dallo strumento dopo la taratura, HF1 e HF2 corrispondono al valore assunto dal Heat Flow della curva 1 e 2 prese di riferimento per il calcolo del c_p , HR1 e HR2 sono i valori assunti dal Heating Rate (velocità di riscaldamento) rispettivamente della curva 1 e 2 mentre m è la massa del polimero caricata. Il valore risultante risulta essere di 1,82 J/(g*K).

Nella Tabella 5.1 sono riassunti i risultati ottenuti.

Tabella 5.1: Valori ottenuti dalle prove in DSC.

Parametri calcolati	Valore numerico
c_p (J/g*K)	1,82
ΔH (J/g)	81,7
T_f (°C)	153,35

Per capire in comportamento termico globale del mix di polipropilene si è condotta una prova con capsula ermetica (vedi Figura 5.5) utilizzando una rampa di riscaldamento di 10°C/min fino a 500°C in flusso di elio.

Il termogramma ottenuto (Figura 5.4) mostra il punto di fusione del mix alla temperatura di circa 153°C per poi, alla temperatura di 225°C, ossidarsi parzialmente. L'ossidazione, esotermica, è dovuta all'atmosfera presente nella capsula ermetica: nonostante le condizioni della prova siano in flusso di inerte (elio) la chiusura della capsula è stata effettuata all'aria. A temperature superiori, circa 375°C, comincia la degradazione del polimero con un drastico assorbimento di calore da parte del campione.

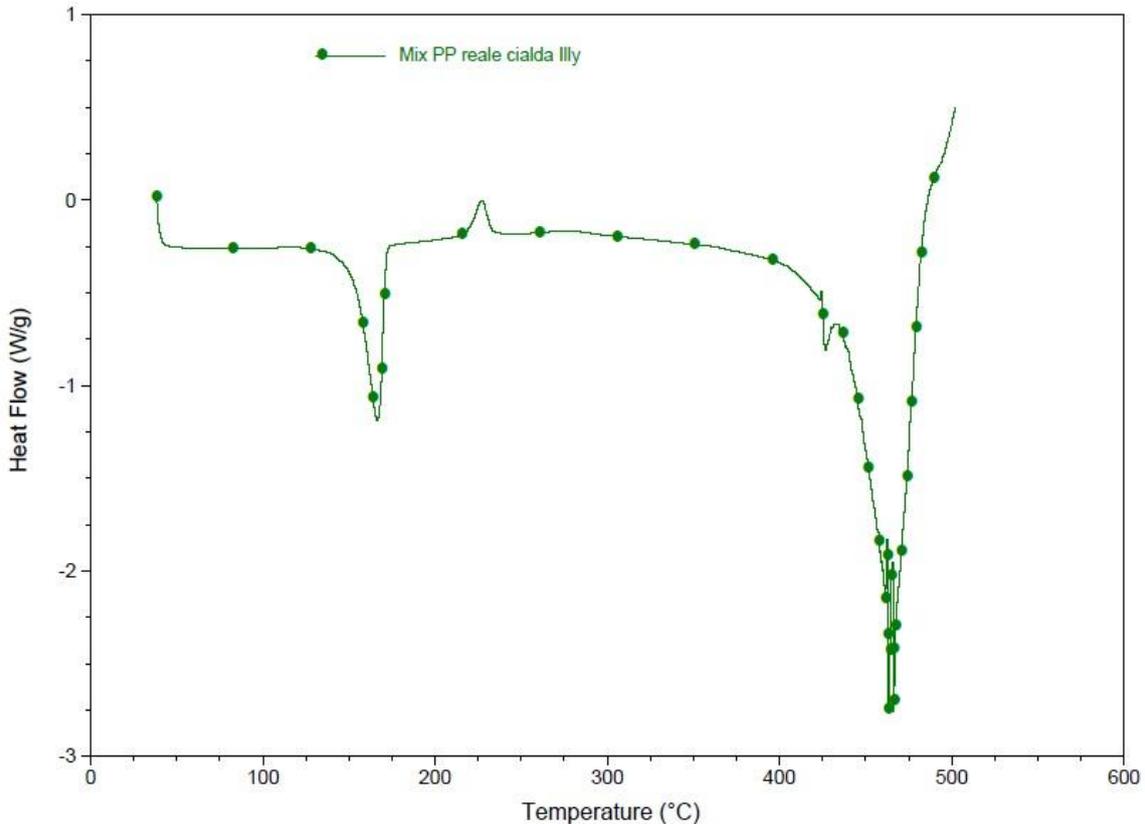


Figura 5.4: Termogramma del mix di polipropilene ottenuto utilizzando la capsula ermetica.

5.1.2 Test in DSC sul Caffè

Per delineare il comportamento del caffè si è deciso di testarlo in condizioni simili a quelle di pirolisi nel reattore. In flusso d'elio con una velocità di riscaldamento pari a 10°C/min fino alla temperatura di 500°C. Il caffè caricato è sempre stato opportunamente disidratato dato che, nel reattore, si utilizzerà caffè disidratato.

I primi risultati ottenuti mostravano una linea piatta. Tale risultato, segno di nessuna dinamica di degradazione o fusione, lo si è attribuito al tipo di capsule utilizzate. Per aggirare il problema si sono utilizzate non più normali capsule in alluminio, ma capsule ermetiche in alluminio (Figura 5.5) che, trattenendo al loro interno i prodotti di degradazione, si sono dimostrate più precise ed affidabili. Al momento della chiusura della capsula ermetica l'atmosfera non è controllata perciò al loro interno si ha una percentuale di ossigeno corrispondente a quella atmosferica che provoca una parziale ossidazione del materiale al suo interno. Un altro inconveniente è che sono parzialmente ermetiche: quando la pressione interna aumenta “troppo” si ha la rottura della capsula e la fuoriuscita dei gas prodotti causando una perdita di peso nella capsula.



Figura 5.5: Capsule utilizzate: a sinistra coperchio e fondo della capsula normale a destra coperchio e fondo della capsula ermetica.

La Figura 5.6 mostrano il comportamento del caffè disidratato nelle condizioni sopra riportate con le due differenti capsule.

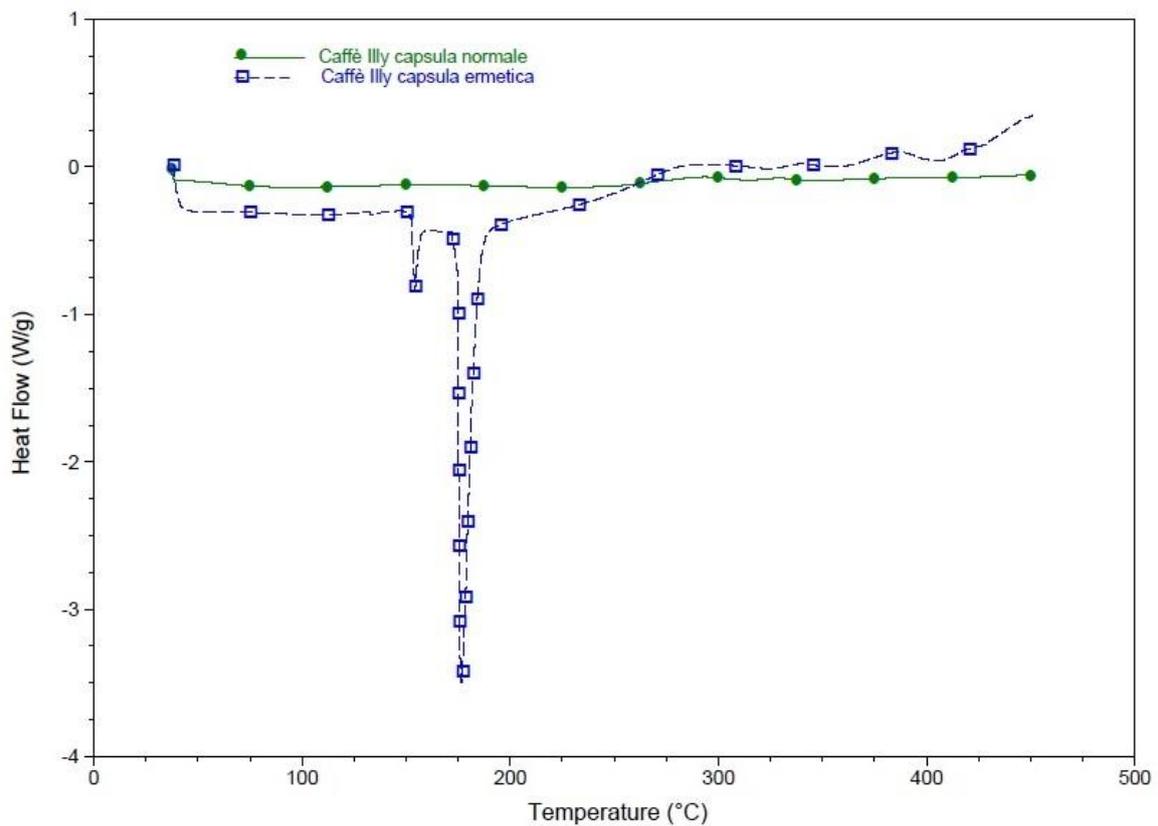


Figura 5.6: Termogrammi del caffè con le due differenti capsule.

Dal termogramma si notano due picchi endotermici: il primo alla temperatura di 150°C e il secondo a 175°C. In letteratura non si sono trovati articoli in cui venissero condotti esperimenti sul caffè con

capsule ermetiche; si può dunque ipotizzare che i picchi ottenuti corrispondano alle componenti principali del caffè: mannan e emicellulosa (§1.2). Attorno a 250°C si ha lo spostamento della curva dalla linea di base indice di una perdita di peso della capsula.

5.1.3 Test in DSC sul mix tra PP e Caffè

Per avere una visione completa sul comportamento del mix reale tra polipropilene e caffè si sono effettuati dei test in DSC ricreando le condizioni che si avrebbero in una prova di pirolisi nel reattore. Per rendere i dati ottenuti tra loro confrontabili si sono condotte le prove con capsule ermetiche in grado di mostrare una certa dinamica nel comportamento del caffè. Effettuate le analisi dei singoli componenti nelle stesse condizioni si è passati al mix reale tra polipropilene e caffè. Anche per questo test si è utilizzata la capsula ermetica in flusso d'elio con una rampa di riscaldamento di 10°C/min fino alla temperatura di 500°C. Nella preparazione del campione si sono rispettate, il più possibile, le proporzioni tra polimero e caffè (47% polietilene - 53% caffè) presenti nella capsula cercando di miscelare i due elementi in modo da rendere il campione omogeneo. La Figura 5.7 mostra il risultato ottenuto.

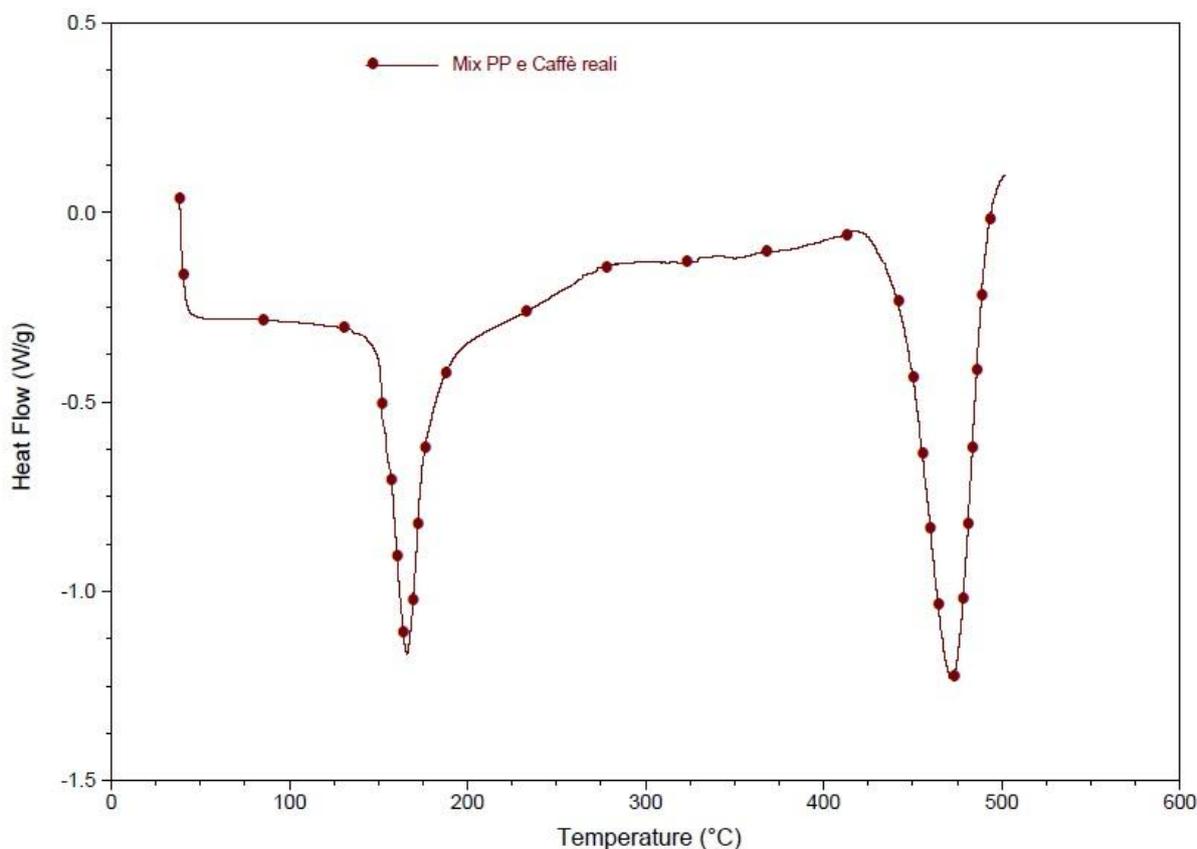


Figura 5.7: Termogramma del mix reale tra polipropilene e caffè reali.

Nel mix reale sembrerebbe che il comportamento del polimero sia preponderante, annullando la dinamica del caffè. Per comprendere in che modo il mix tra polimero e caffè si pongono rispetto ai singoli si sono sovrapposti i vari termogrammi (Figura 5.8).

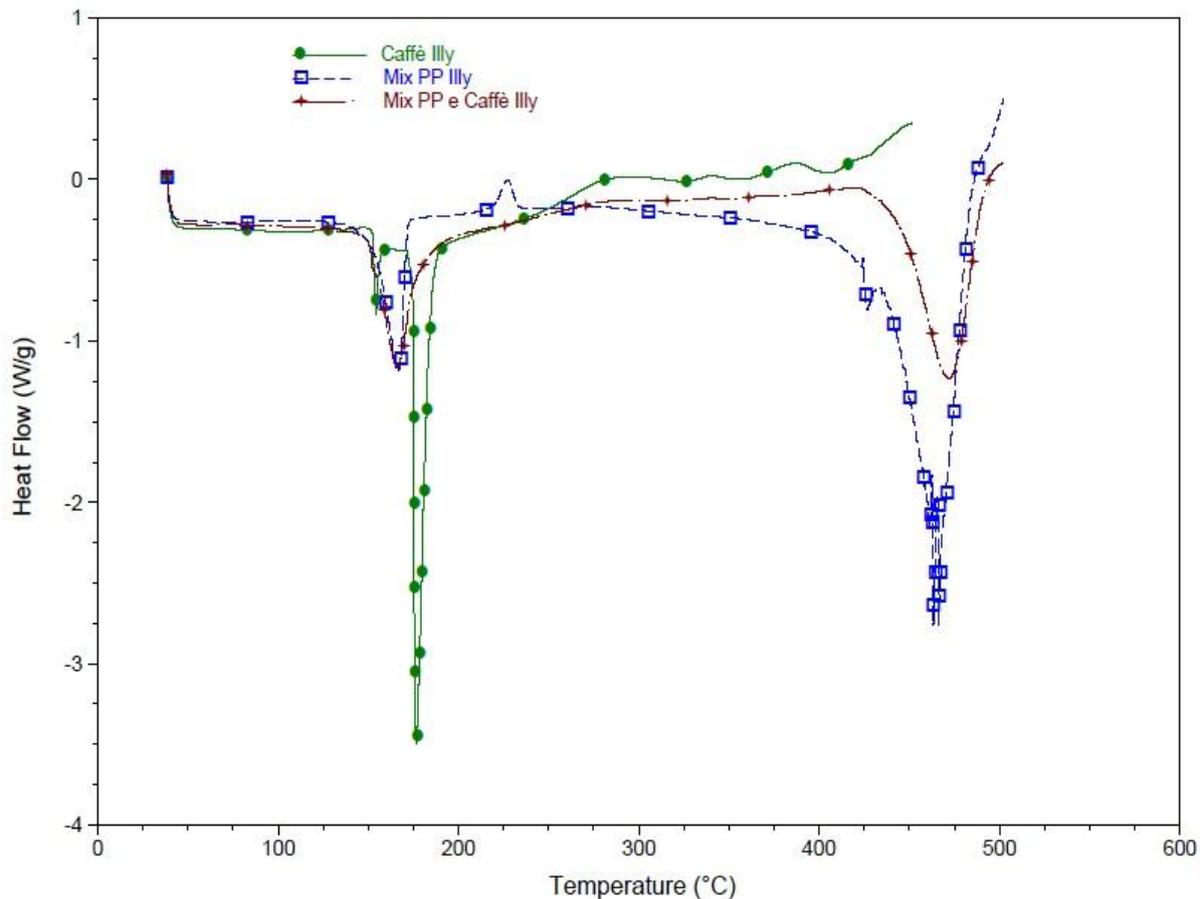


Figura 5.8: Confronto tra i termogrammi ottenuti: caffè, polipropilene e mix reale tra polipropilene e caffè della cialda.

La Figura 5.8 mostra come il mix tra polipropilene e caffè si posizioni in una zona intermedia tra la curva del caffè e la curva del polipropilene. Fino alla temperatura di 165°C il comportamento globale è assimilabile a quello del polimero preso singolarmente poi, a temperature superiori, l'effetto sinergico tra il caffè e il polipropilene pone la curva del mix in una posizione intermedia tra le due. La perdita di peso della capsula, causata dalla degradazione del polimero e del caffè, sposta la curva al di sopra della linea di base.

5.2 Test termici sul reattore di pirolisi

Prima di iniziare i test di pirolisi nel reattore si sono resi necessari dei test per la valutazione dei profili termici all'interno del reattore nelle condizioni di lavoro ipotizzate. Le prove condotte mostrano il comportamento del sistema in dinamico poiché ciò che interessa sono i profili termici reali che si ottengono durante le varie politiche di riscaldamento effettuate.

In Figura 5.9 si mostra la geometria del reattore e le zone in cui si sono condotte le misure termiche.

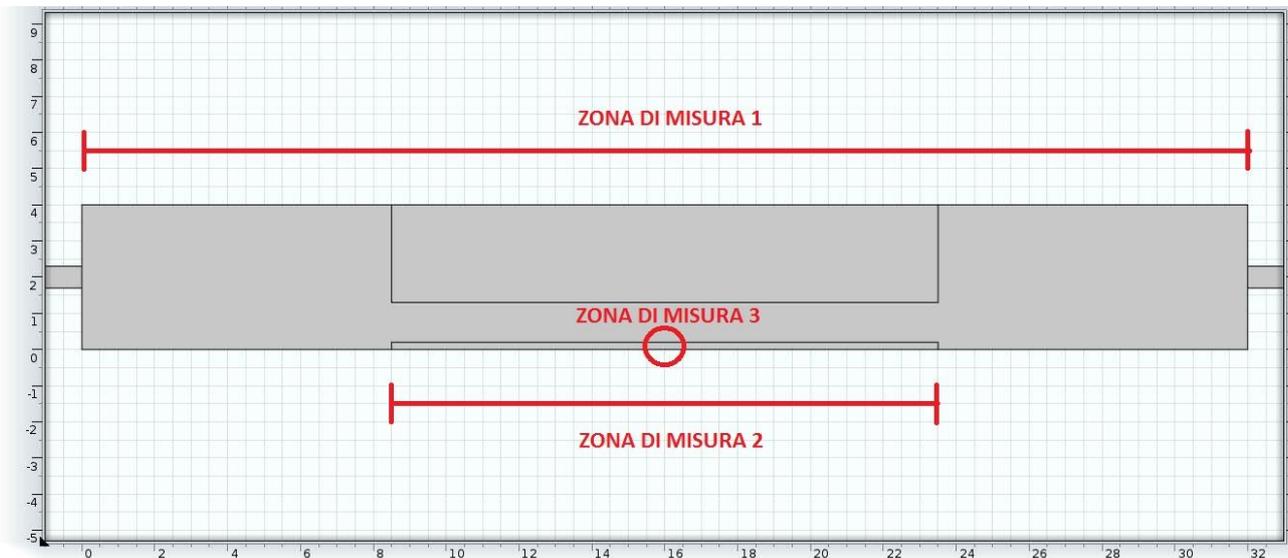


Figura 5.9: Geometria interna del reattore con le rispettive zone di misura dei profili termici.

Due fasce riscaldanti poste esternamente al centro del reattore garantiscono il calore necessario per la pirolisi. Una termocoppia mobile, posizionata nelle varie zone di interesse, monitora la temperatura longitudinalmente per delineare il profilo termico (vedi Figura § 4.15 in cui si mostra la termocoppia mobile, a sinistra, entrante nel reattore). Per avere una visione sia globale che in dettaglio sul comportamento del forno e del crogiolo si sono scelte tre zone di misura dei profili termici (Figura 5.9).

Nella ZONA DI MISURA 1 si è monitorato il profilo di temperatura globale superficiale interno a tempi diversi per avere un'idea delle temperature raggiunte. In Figura 5.10 sono mostrati i vari profili termici ottenuti ponendo nel reattore una temperatura di Set Point di 400°C.

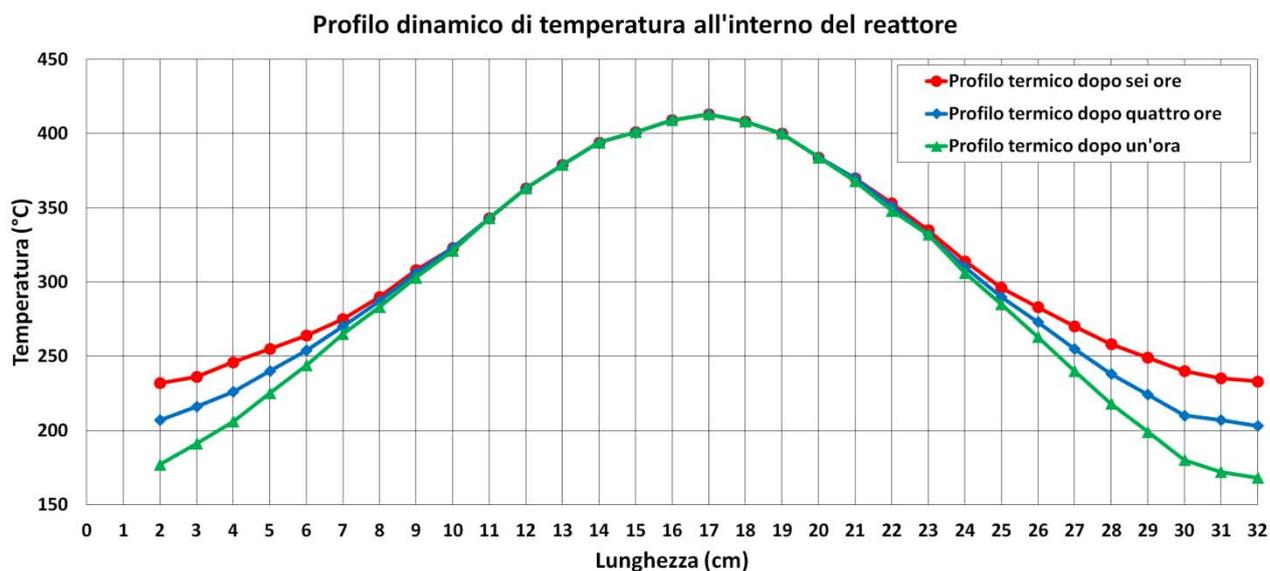


Figura 5.10: Profili termici dopo 1, 4 e 6 ore alla temperatura di 400°C con una portata di inerte di 150ml/min.

La dinamica del reattore mostra come, nonostante nelle zone all'estremità il profilo termico sia soggetto a grandi variazioni nel tempo, la zona centrale, in cui sono posizionate le fasce riscaldanti, una volta raggiunto un determinato profilo termico questo rimanga pressoché invariato. È intuibile che questo comportamento sia causato da un migliore isolamento termico nelle zone centrali rispetto a quelle all'estremità.

Nella ZONA DI MISURA 2 si è voluto verificare, dopo un'ora di isoterma, i vari profili termici a Set Point variabili per controllare che un cambiamento del Set Point portasse ad avere lo stesso profilo termico traslato (Figura 5.11).

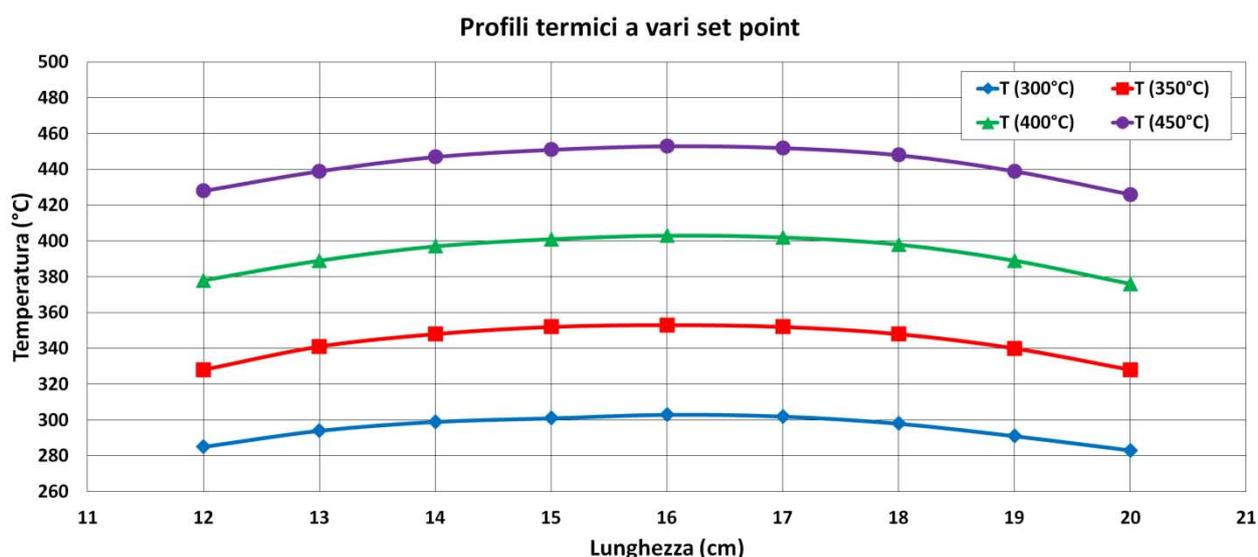


Figura 5.11: Profili termici a vari Set Point sulla superficie del crogiolo con una portata d'inerte di 150ml/min.

I profili termici in Figura 5.11 sono misurati appoggiando la punta della termocoppia sulla superficie del crogiolo posto all'interno del forno. In quest'area, corrispondente alla zona in cui idealmente verrà caricato il materiale da pirolizzare, è necessario che sia garantito un profilo di temperatura piatto e isoterma. Si può individuare un'ulteriore porzione centrale, dal centimetro 14 al centimetro 18, in cui la temperatura rimane pressoché invariata. Per sicurezza si sono misurate le temperatura al variare della portata di inerte senza riscontrare cambiamenti al profilo termico.

Infine si è indagato, nella ZONA DI MISURA 3, come il reattore rispondesse ad una rampa di temperatura e se questa venisse seguita nel punto di reazione ideale individuato. In Figura 5.12 si mostra l'andamento che si ottiene con una velocità di riscaldamento di 3°C/min fino alla temperatura di 300°C impostata di Set Point.

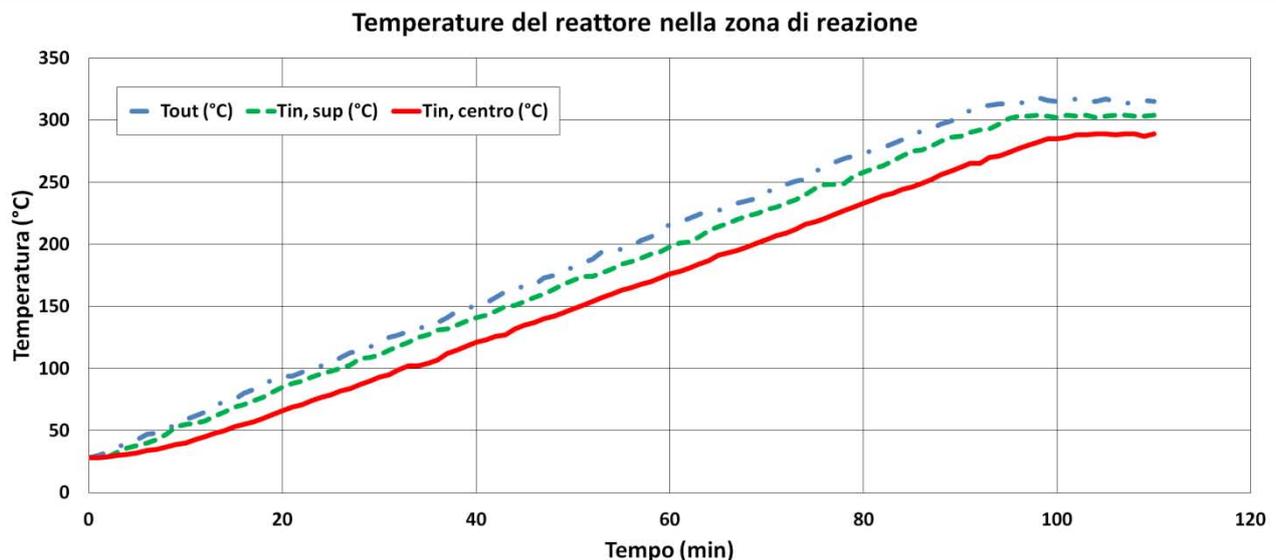


Figura 5.12: Andamento nel tempo della temperatura alla stessa coordinata assiale (metà tubo): esterna al reattore (Tout), superficiale interna (Tin, sup) e al centro del reattore (Tin, centro).

Per ottenere una temperatura di 300°C sulla superficie interna al reattore è necessario impostare una temperatura superiore di Set Point: 315°C. Si è monitorata la temperatura al centro del reattore, in assenza del crogiolo, per verificare che la temperatura a cui i gas si sarebbero trovati non fosse eccessivamente differente da quella superficiale di reazione. Il ΔT tra superficie e centro risulta essere 15°C. Va tenuto presente che introducendo la parte superiore del crogiolo le temperature a cui si troveranno i gas saranno più elevate: la conduzione termica generata dall'acciaio aiuta l'omogeneizzazione delle temperature. Si è inoltre verificato, al variare della portata di elio, se ci fosse qualche variazione nei profili termici. I risultati ottenuti non hanno mostrato alcuno

scostamento delle temperature: il gas in ingresso, attraversando la zona iniziale, si preriscalda giungendo al punto di reazione caldo.

In conclusione, per le prove di pirolisi, si è scelto di caricare il polimero e il caffè nella zona centrale (dal centimetro 14 al centimetro 18) in cui i profili termici sono ottimali e non influenzati dalla variazione di portata con un mantenimento della temperatura di Set Point non superiore all'ora in modo da non superare, all'estremità del reattore, la temperatura di condensazione di 200°C. Tenendo presente ciò che si è ottenuto nei test in DSC si è creata una prima rampa di riscaldamento per portare alla completa fusione il polimero (Figura 5.13).

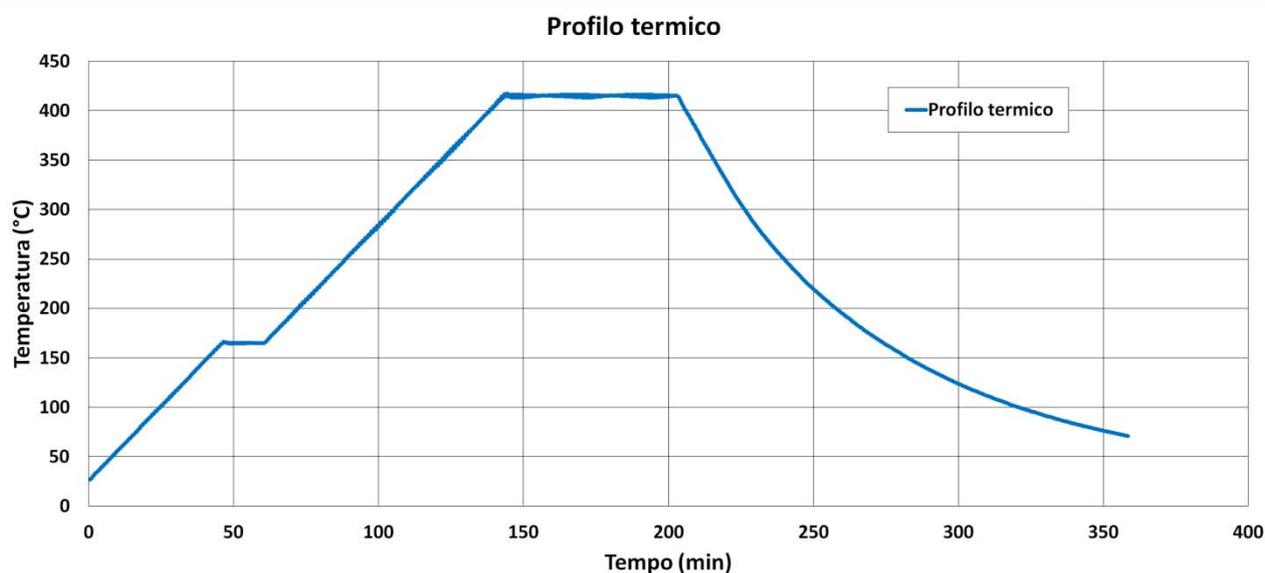


Figura 5.13: *Profilo termico con rampa di riscaldamento iniziale per portare alla fusione il polimero.*

La Figura 5.13 mostra, a titolo di esempio, la rampa di preriscaldamento con un Heating Rate di 3°C/min fino alla temperatura di 150°C e un'isoterma di 15 minuti per poi, fuso il polimero, partire con la politica di riscaldamento desiderata. Al contrario il caffè non avendo un punto di fusione non necessita di tale rampa e isoterma di fusione.

Capitolo 6

Comportamento del polimero e del caffè nella produzione di gas e analisi dei prodotti gassosi

In questo capitolo si analizzano le modalità di produzione di gas da parte del polimero e del caffè al variare della velocità di riscaldamento e della temperatura finale di Set Point. A tale scopo si è utilizzato il gascromatografo GC 6890 escludendo la colonna adibita alla separazione dei gas prodotti ed inviando parte del flusso gassoso direttamente al detector (FID). Per l'analisi della miscela di idrocarburi è stata ripristinata la configurazione iniziale con la colonna.

6.1 Comportamento del sistema di reazione

Per verificare il comportamento del materiale nel reattore si sono condotte alcune prove con solo PP puro. Il polipropilene utilizzato è HH450FB-Borealis, un polimero cristallino isotattico, la cui temperatura di fusione è di 161-165°C. Il materiale, molto simile a quello reale della cialda di caffè, si presenta in forma di granuli (scheda tecnica in Appendice). Testato il reattore il polietilene HH450FB-Borealis è stato messo da parte e non più utilizzato. Il polimero in seguito caricato nel reattore è sempre stato quello della cialda di caffè opportunamente macinato.

I primi test hanno mostrato un comportamento del polimero trascurato al momento della progettazione del crogiolo: ad alte temperature, superiori ai 350°C, la viscosità del polipropilene è tale da risultare particolarmente fluido, provocando l'allontanamento dalla zona individuata precedentemente come area ottimale di reazione.

Per risolvere il problema e ritornare alle condizioni ideali si è realizzata un contenimento mediante sagomatura di un foglio di alluminio, denominata 'barchetta' (Figura 6.1).

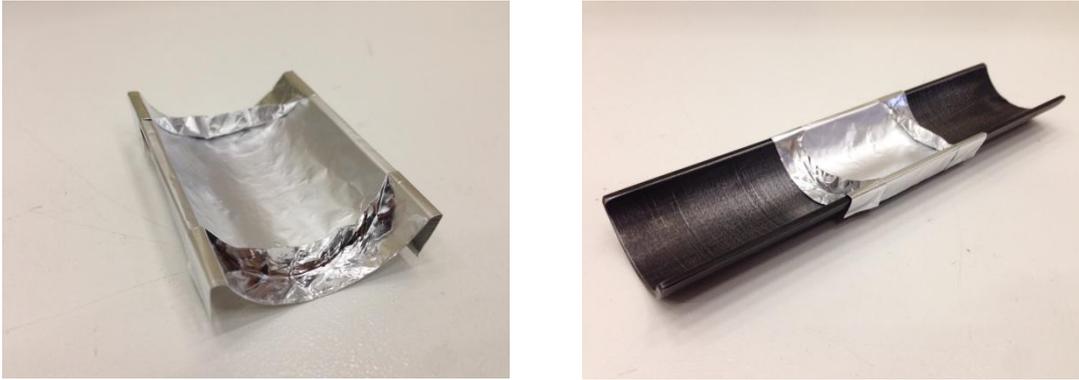


Figura 6.1: Barchetta in alluminio singola, a sinistra, e montata sul crogiolo, a destra.

La modifica al progetto iniziale ha reso necessario valutare se in questa nuova configurazione è ancora garantito il comportamento da “letto fisso”. Anche in questo caso si è costruita una simulazione in *COMSOL Multiphysics*. Per semplicità modellistica si è condotta una simulazione in una geometria 2D introducendo, nel punto centrale, due paratie a simulare la barchetta in alluminio.

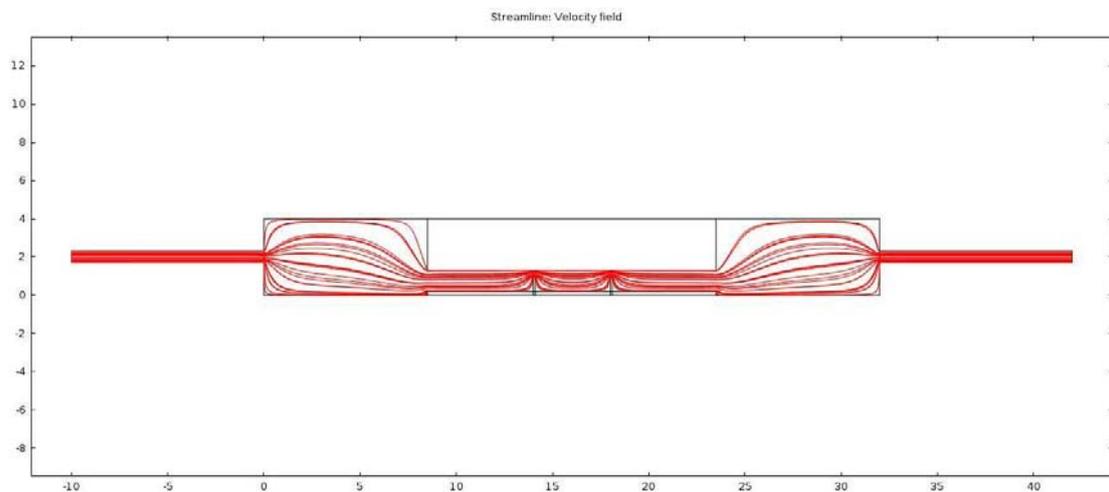


Figura 6.2: Streamline con restrizione centrale e porta campione (Elio).

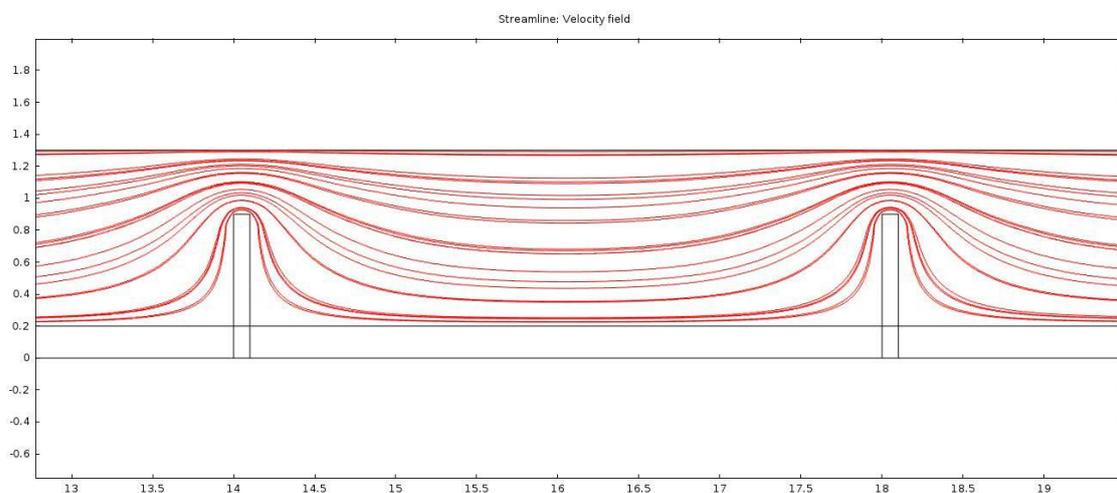


Figura 6.3: Streamline nella zona centrale, con le pareti di contenimento.

Dai risultati ottenuti dalla simulazione fluidodinamica (Figure 6.2 e 6.3) si conclude che la nuova configurazione non modifica eccessivamente la fluidodinamica inizialmente pensata. Si è dunque adottata tale soluzione per tutti i test successivamente eseguiti. Da qui in avanti si è sempre utilizzato il polimero della cialda reale.

6.2 Comportamento del PP sottoposto a pirolisi

La quantità di prove realizzate ha permesso di delineare un range di condizioni operative per cui il polimero caricato raggiungesse almeno una conversione del 50% (sulla barchetta di alluminio) e il reattore non si sporcasse eccessivamente per non rendere complesse le operazioni di pulizia tra una prova e l'altra.

I primi test si sono condotti variando la quantità di polimero caricata da 0,5 a 2 grammi ad una temperatura di 450°C per valutare lo sporco del reattore. Per quantità inferiori al grammo il sistema si è dimostrato efficace senza problemi di alcun tipo invece, per quantità superiori, il reattore comincia a sporcarsi eccessivamente. Si è deciso di lavorare con 0,5 grammi. Coscienti del fatto che anche la temperatura influisce sul possibile sporco si è studiata la risposta del sistema al variare della temperatura caricando 0,5 grammi di polimero. I dati ottenuti hanno mostrato sporco per temperature comprese tra i 350°C e 450°C. Giustificate dal fatto che al di sotto ai 350°C non si ha alcuna conversione del polimero mentre sopra ai 450°C si arriva quasi a conversione completa. Per sporco si intende la presenza di condense in punti differenti da quelli identificati precedentemente (4.2.2) che complicano le operazioni di caricamento, svuotamento del crogiolo e pulizia in generale. Il punto di maggior sporco riscontrato è all'estremità destra del crogiolo (intorno al centimetro 23-24 in Figura 6.2) in cui le temperature cominciano ad abbassarsi e le frazioni più pesanti a condensare. Per il calcolo della conversione si è utilizzata l'equazione 6.1.

$$X (\%) = \frac{PP_{in} - PP_{fin}}{PP_{in}} * 100 \quad (6.1)$$

PP_{in} corrisponde alla quantità in grammi caricata mentre PP_{fin} corrisponde alla quantità rimanente in grammi a fine prova sulla barchetta di alluminio. La stessa equazione è stata utilizzata anche per i calcoli sul caffè. I dati di conversione ottenuti sono mostrati in Figura 6.4.

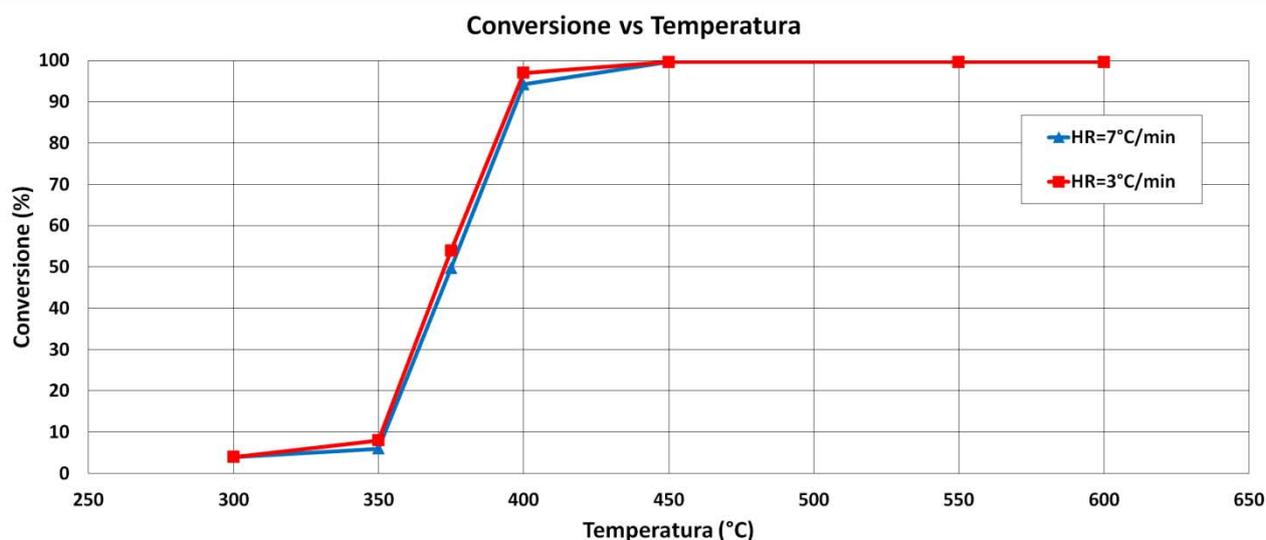


Figura 6.4: Conversione di 0,5 g di polipropilene a varie temperature e velocità di riscaldamento sulla barchetta di alluminio.

Come si può notare dalla Figura 6.4 il polimero non degrada prima dei 350°C mentre per temperature superiori ai 450°C si raggiunge un plateau di conversione pari al 99,6%. Basandosi sui dati fino ad ora ottenuti si sono scelte le seguenti condizioni operative per i successivi test di pirolisi: temperatura variabile dai 400°C ai 600°C e quantità di polipropilene caricata 0,5 grammi.

I test di seguito riportati sono i test che si sono rielaborati e in seguito presentati. Le prove condotte sul polipropilene sono però un numero superiore, una ventina. Molte di queste ripetute per confermare la dinamiche ottenute altre causate da problematiche sperimentali. In Tabella 6.1 sono riportate le condizioni delle prove effettuate.

Tabella 6.1: Test di pirolisi condotti sul polipropilene reale.

# Test	T _{Set Point} (°C)	HR (°C/min)	PP (g)	M (min)	Q (ml/min)
1	400	3	0,5	60	150
2	450	3	0,5	60	150
3	600	3	0,5	60	150
4	400	7	0,5	60	150
5	450	7	0,5	60	150
6	600	7	0,5	60	150
7	600	0,5	0,5	60	150

$T_{Set\ Point}$ è la temperatura finale raggiunta, HR rappresenta la velocità di riscaldamento (Heating Rate), PP è la quantità in grammi caricata nel reattore, M è la durata dell'isotema una volta raggiunta la temperatura finale e Q descrive la portata di elio utilizzata.

Per comprendere in che modalità vengano prodotti i gas ed avere un confronto con le diverse condizioni operative studiate si è scelto di riunire i test a gruppi di tre.

Il primo (Figura 6.5) raggruppa i test 1, 2 e 3 e mostra, fissata una velocità di riscaldamento a $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$, la modalità di produzione a diverse temperature; il secondo (Figura 6.6) incorpora i test 4, 5 e 6 e mostra in che modo i gas vengano prodotti variando la temperatura e fissando una velocità di riscaldamento a $7^{\circ}\text{C}/\text{min}$; il terzo (Figura 6.7) raccoglie i test 3, 6 e 7 mostrando, fissata una temperatura, in che modalità vengano prodotti gli incondensabili al variare della velocità di riscaldamento. I segnali forniti dal detector (FID) sono stati normalizzati per poter essere confrontati gli uni con gli altri.

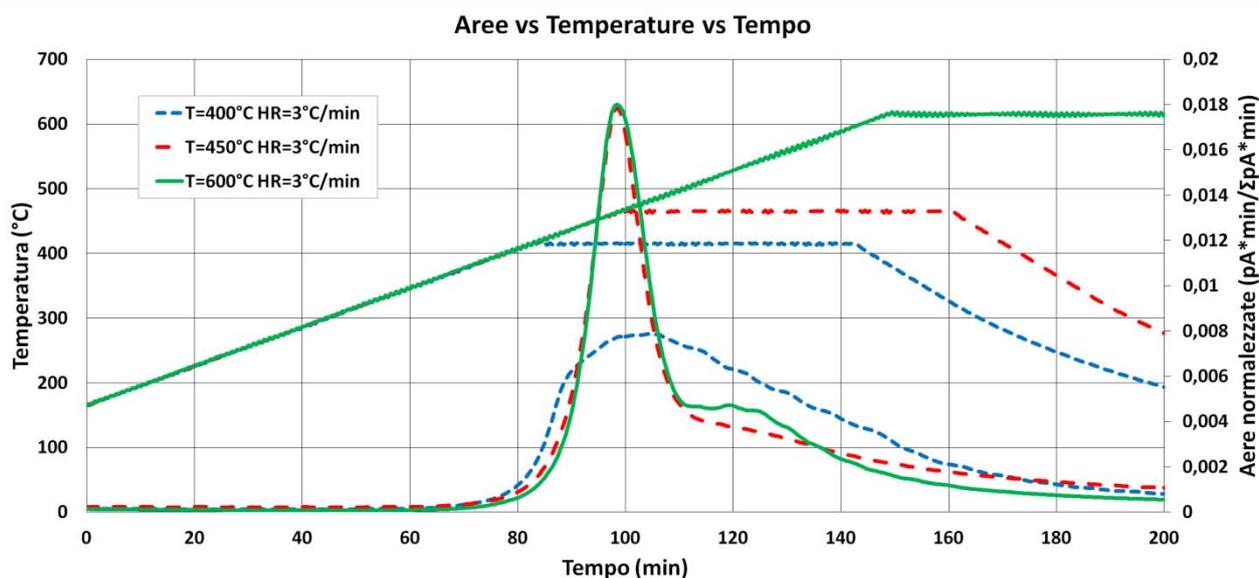


Figura 6.5: Modalità di produzione dei gas fissato un Heating Rate ($3^{\circ}\text{C}/\text{min}$) e al variare della temperatura finale di Set Point.

L'immagine (Figura 6.5) mostra l'intervallo di temperatura in cui il polipropilene comincia a degradare e produrre gli idrocarburi: la reazione parte alla temperatura di circa $350 - 375^{\circ}\text{C}$ per poi esaurirsi più o meno velocemente a seconda della temperatura finale raggiunta. È interessante notare che se la temperatura non supera i 400° la decomposizione è più limitata. Al contrario, la prova che raggiunge 600° mostra che la decomposizione è in buona parte esaurita prima di

raggiungere quella temperatura. In tutti i casi la produzione di gas si esaurisce completamente dopo 200 minuti.

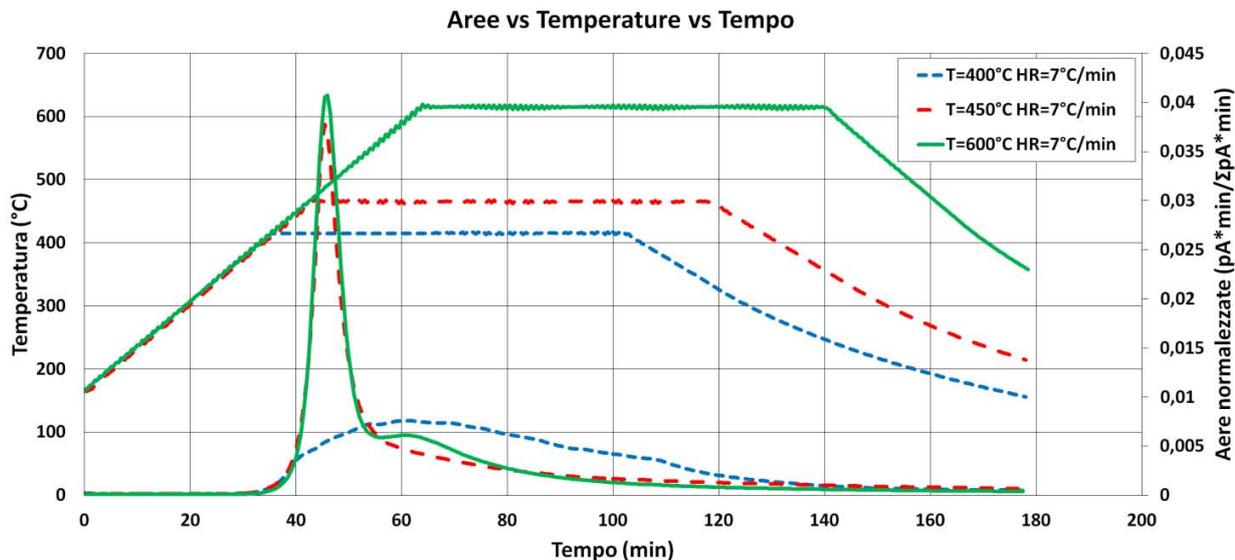


Figura 6.6: Modalità di produzione dei gas fissato un Heating Rate (7°C/min) e al variare della temperatura finale di Set Point.

Cambiando la politica di riscaldamento (Figura 6.6) si ha una modalità di produzione differente: la reazione, come in precedenza, parte alla temperatura di 350 – 375°C per poi esaurirsi in tempi molto più brevi. La produzione di gas la si può considerare conclusa dopo 120 – 130 minuti, dai 70 – 80 minuti in meno di quanto si è ottenuto con una velocità di riscaldamento di 3°C/min. Basandosi su articoli di letteratura [24, 25, 26] un aumento della velocità di riscaldamento dovrebbe far aumentare la quantità di gas prodotta e l'intensità di produzione. Tale comportamento oltre ad essere visibile nelle figure precedenti lo si può confermare e mostrare in Figura 6.7.

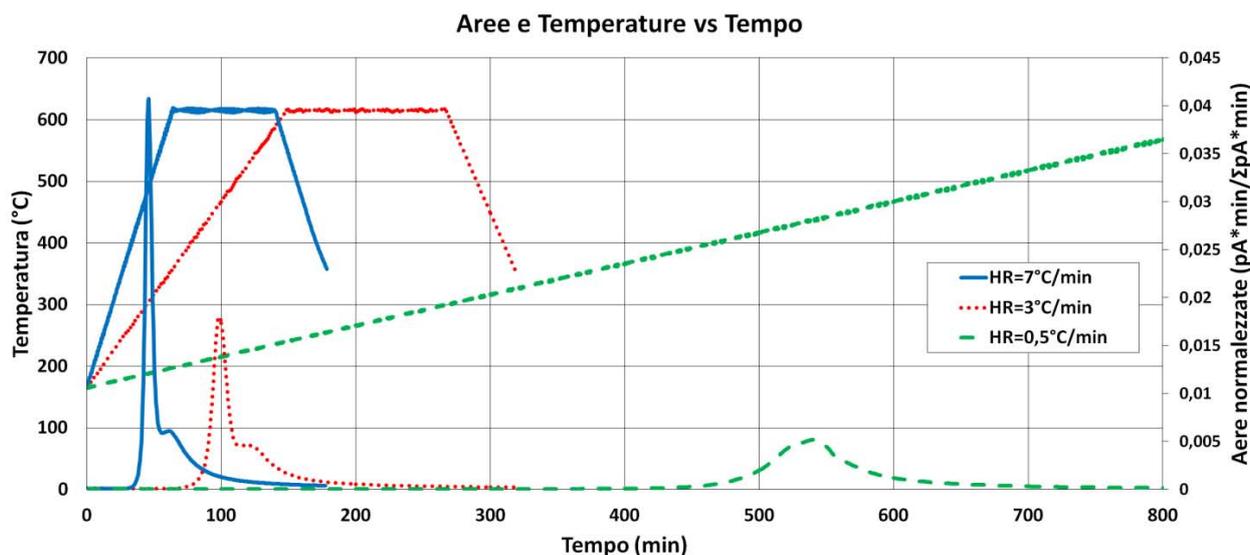


Figura 6.7: Modalità di produzione dei gas alla temperatura di 600°C con Heating Rate variabile.

Si nota come all'aumentare della velocità di riscaldamento la produzione di gas risulti più immediata e intensa. La degradazione del polipropilene, anche in questo caso, inizia alla temperatura di 350 – 375°C anche se per la velocità di riscaldamento a 0,5°C/min è difficile individuare l'intervallo di temperatura indicato.

La Figura 6.7 conferma ciò che si trova in letteratura: variare la velocità di riscaldamento significa modificare la velocità con cui avviene la degradazione. Riscaldando lentamente si dovrebbe assistere ad una degradazione anticipata e quindi, a parità di temperatura, ad una maggiore degradazione. Riscaldando velocemente, invece la degradazione dovrebbe iniziare a temperatura più elevata, ma svilupparsi con maggiore rapidità [24, 25].

Per mostrare tale comportamento si è deciso di raffigurare l'andamento dell'area normalizzata, proporzionale alla quantità di idrocarburi prodotti e quindi alla degradazione ottenuta, in funzione della temperatura (Figura 6.8).

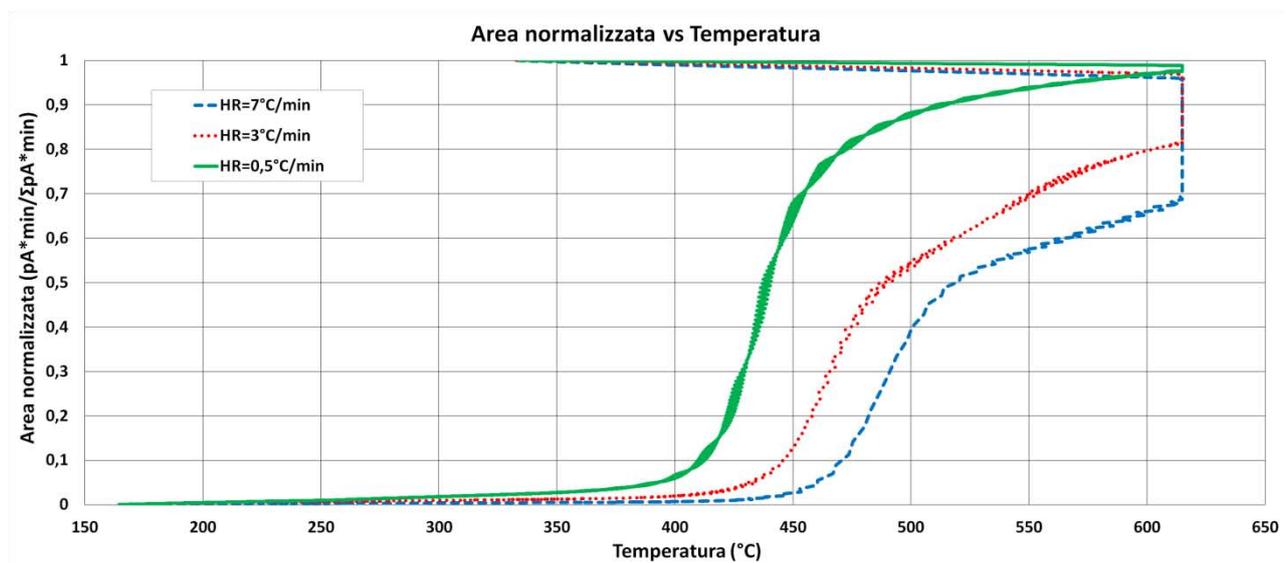


Figura 6.8: Area normalizzata, proporzionale alla degradazione ottenuta, in funzione della temperatura a varie velocità di riscaldamento.

In Figura 6.8 si nota come, fissata una temperatura, sembrerebbe che per velocità di riscaldamento lente la degradazione del polipropilene sia maggiore mentre meno intensa per velocità di riscaldamento più rapide. Riteniamo che questo effetto rifletta l'inerzia al trasferimento di calore della massa di polimero, che anche a causa della degradazione endotermica non si scalda uniformemente se la velocità di riscaldamento è elevata.

6.3 Comportamento del Caffè sottoposto a pirolisi

Per muoversi coerentemente con quanto studiato per il polipropilene anche per il caffè si è deciso di indagare il suo comportamento, nella produzione di gas, al variare di alcuni parametri operativi: velocità di riscaldamento e temperatura finale di pirolisi.

Per poter confrontare i risultati tra polipropilene e caffè si è deciso di fissare alcune condizioni operative, precedentemente valutate e decise. La quantità caricata nel reattore è stata fissata a 0,5 grammi, la portata d'inerte è stata fissata a 150 ml/min e l'isoterma finale è stata mantenuta per 60 minuti come eseguito per le prove con il polipropilene. Il caffè, prima di essere caricato nel reattore, è stato opportunamente disidratato e mantenuto in un essiccatore con l'umidità controllata al 13%-14%. Al momento dell'utilizzo è stato esposto all'aria ambiente per il tempo necessario delle operazioni di pesata e caricamento.

Si è innanzitutto monitorata la conversione al variare della temperatura sulla barchetta di alluminio per comprendere se, anche per il caffè, si raggiungono conversioni superiori al 50% alle temperature di 400°C. In Figura 6.9 è mostrato l'andamento ottenuto.

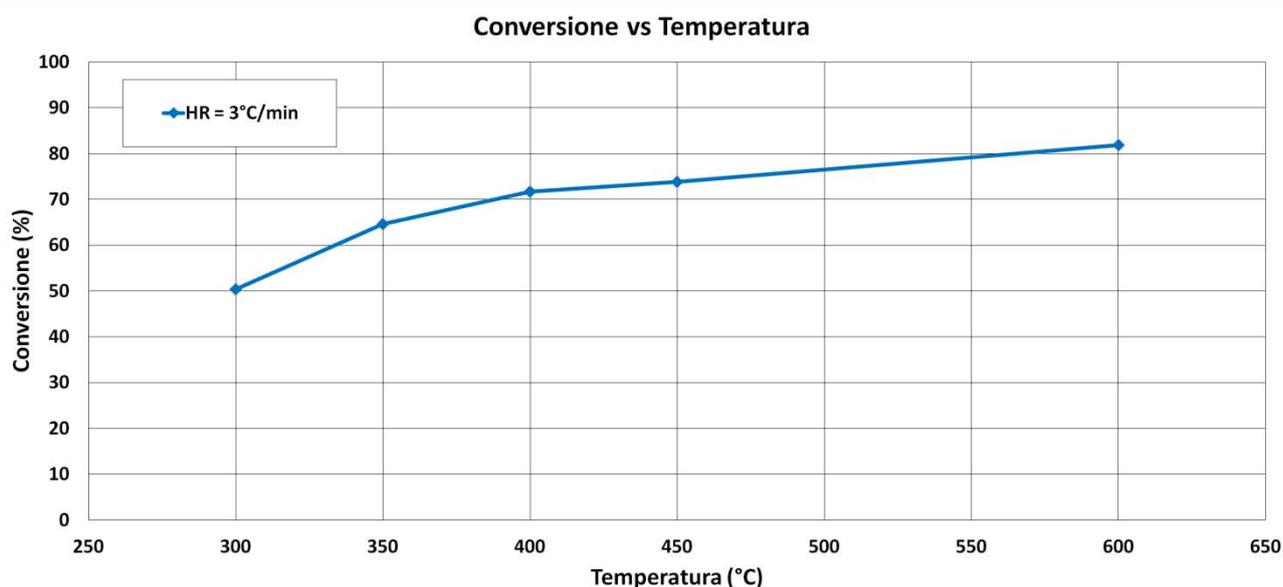


Figura 6.9: Conversione del caffè a varie temperature sulla barchetta di alluminio.

Dall'andamento ottenuto si può notare come già per temperature di 350°C la conversione è superiore al 60%. Basandosi sui dati ottenuti si sono scelte le seguenti condizioni operative per i

successivi test di pirolisi: temperatura variabile dai 400°C ai 600°C con velocità di riscaldamento di 0,5-3-7°C/min.

I test di seguito riportati sono i test che si sono rielaborati e in seguito presentati. Le prove condotte sul caffè, come per il polimero, sono però un numero superiore. Anche in questo caso le prove necessarie per delineare il comportamento del caffè sono state una ventina. Molte di queste ripetute per confermare la dinamiche ottenute altre causate da problematiche sperimentali. In Tabella 6.2 sono riportate le condizioni delle prove effettuate.

Tabella 6.2: *Test di pirolisi condotti sul caffè.*

# Test	T _{Set Point} (°C)	HR (°C/min)	PP (g)	M (min)	Q (ml/min)
1	400	3	0,5	60	150
2	450	3	0,5	60	150
3	600	3	0,5	60	150
4	400	7	0,5	60	150
5	450	7	0,5	60	150
6	600	7	0,5	60	150
7	600	0,5	0,5	60	150

T_{Set Point} è la temperatura finale raggiunta, HR rappresenta la velocità di riscaldamento (Heating Rate), PP è la quantità in grammi caricata nel reattore, M è la durata dell'isotema una volta raggiunta la temperatura finale e Q descrive la portata di elio utilizzata.

Per comprendere in che modalità vengano prodotti i gas ed avere un confronto con le diverse condizioni operative studiate si è scelto di riunire i test a gruppi di tre.

Il primo (Figura 6.10) raggruppa i test 1, 2 e 3 e mostra, fissata una velocità di riscaldamento a 3°C/min, la modalità di produzione a diverse temperature; il secondo (Figura 6.11) incorpora i test 4, 5 e 6 e mostra in che modo i gas vengano prodotti variando la temperatura e fissando una velocità di riscaldamento a 7°C/min; il terzo (Figura 6.12) raccoglie i test 3, 6 e 7 mostrando, fissata una temperatura, in che modalità vengano prodotti gli incondensabili al variare della velocità di riscaldamento. I segnali forniti dal detector (FID) sono stati normalizzati per poter essere confrontati gli uni con gli altri.

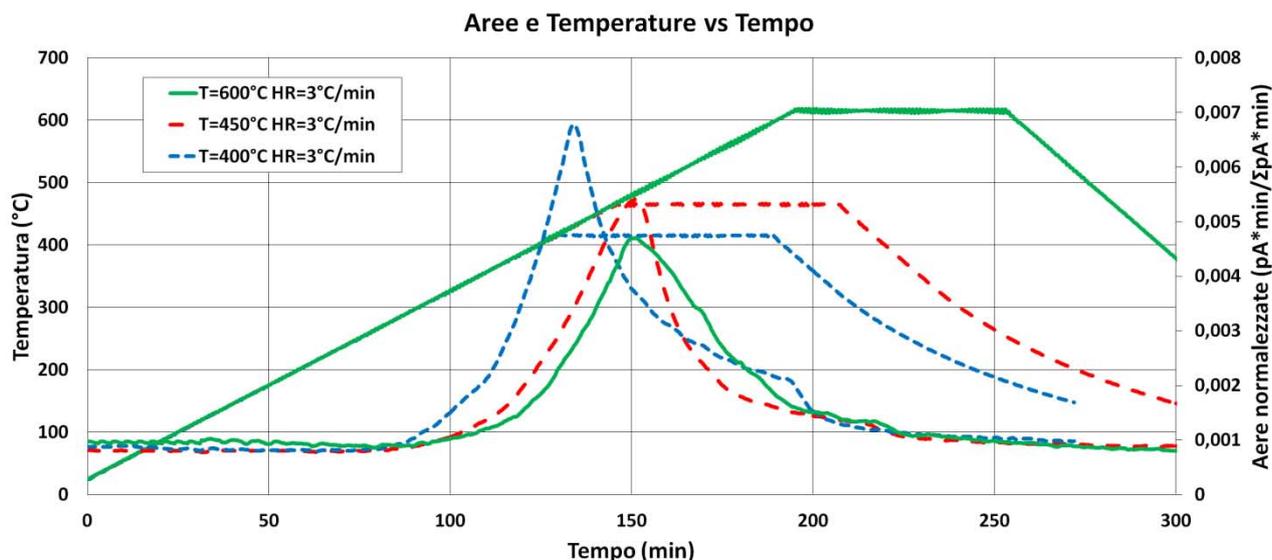


Figura 6.10: Modalità di produzione dei gas da caffè, fissato un Heating Rate ($3^{\circ}\text{C}/\text{min}$) e al variare della temperatura finale di Set Point.

L'andamento descritto in Figura 6.10 mostra come il caffè inizi a produrre idrocarburi intorno alla temperatura di $250 - 275^{\circ}\text{C}$. Essendo un materiale molto eterogeneo e non ben definito (come lo può essere un polimero) le curve non sono nette e ben definite ma esibiscono un andamento variabile. Il picco massimo di produzione si osserva attorno a $150'$. Se si vuole fare un confronto con ciò che si è ottenuto per il polipropilene bisogna tener presente la temperatura di partenza dell'analisi: qui temperatura ambiente, circa 22°C , mentre per il polimero 165°C . La produzione di gas si esaurisce completamente dopo 250 minuti.

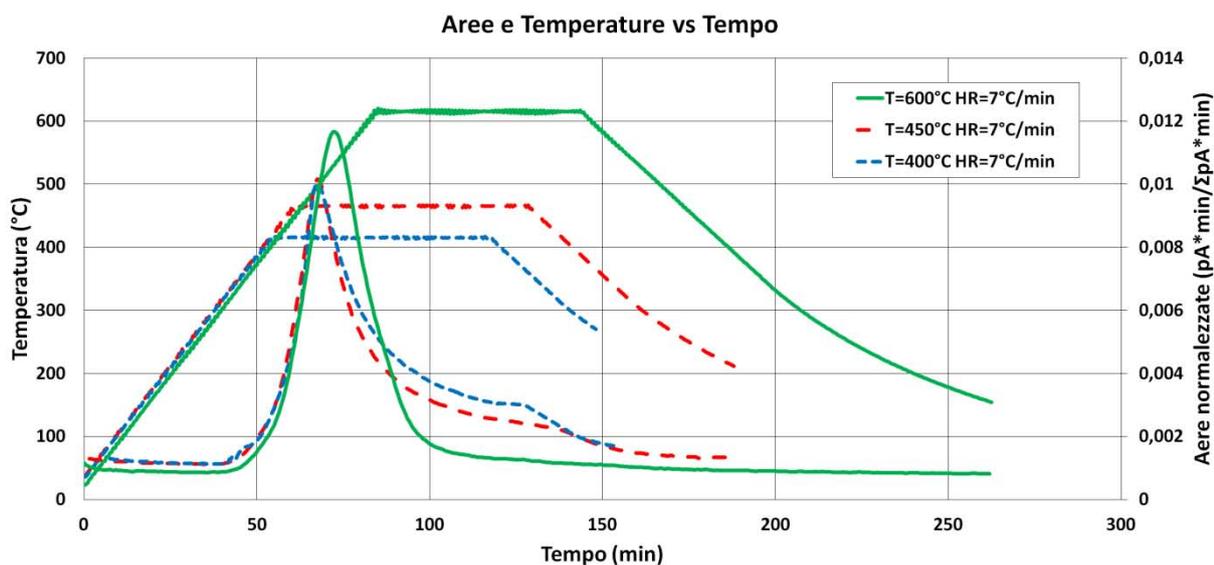


Figura 6.11: Modalità di produzione dei gas fissato un Heating Rate ($7^{\circ}\text{C}/\text{min}$) e al variare della temperatura finale di Set Point.

L'immagine (Figura 6.11) mostra l'intervallo di temperatura in cui il caffè comincia a degradare e produrre gli idrocarburi: la reazione parte alla temperatura di circa 250 - 275°C per poi esaurirsi più o meno velocemente e con dinamiche differenti a seconda della temperatura finale raggiunta. Non avendo articoli con cui confrontarsi si mostrano, in Figura 6.12, semplicemente i dati ottenuti fissando una temperatura e variando la velocità di riscaldamento da 0,5 °C/min a 7°C/min.

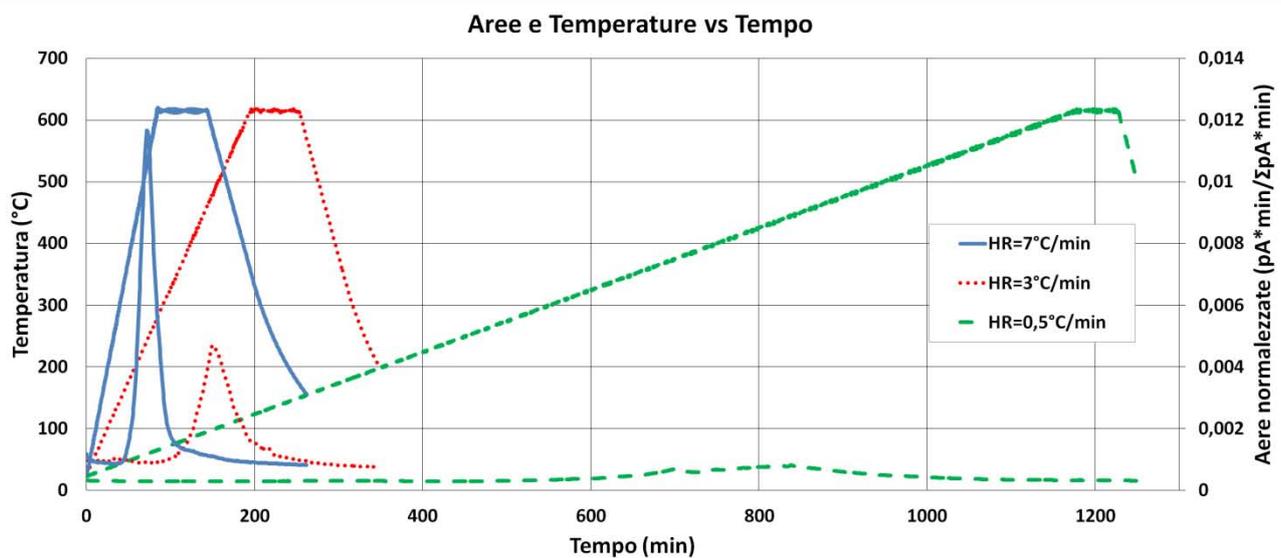


Figura 6.12: Modalità di produzione dei gas da caffè alla temperatura di 600°C con Heating Rate variabile.

Dall'analisi dei risultati (Figura 6.12) si può comunque affermare che, come per il polipropilene, la velocità di riscaldamento modifica la velocità apparente di degradazione del caffè. Inoltre, se il comportamento fosse simile a quello del polimero, riscaldando lentamente si dovrebbe assistere ad una degradazione anticipata e quindi, a parità di temperatura, ad una maggiore degradazione; riscaldando velocemente invece la degradazione dovrebbe iniziare a temperature più elevate sviluppandosi con maggiore rapidità.

Per mostrare tale comportamento si è deciso di raffigurare l'andamento dell'area normalizzata, proporzionale alla quantità di idrocarburi prodotti e quindi alla degradazione ottenuta, in funzione della temperatura (Figura 6.13).

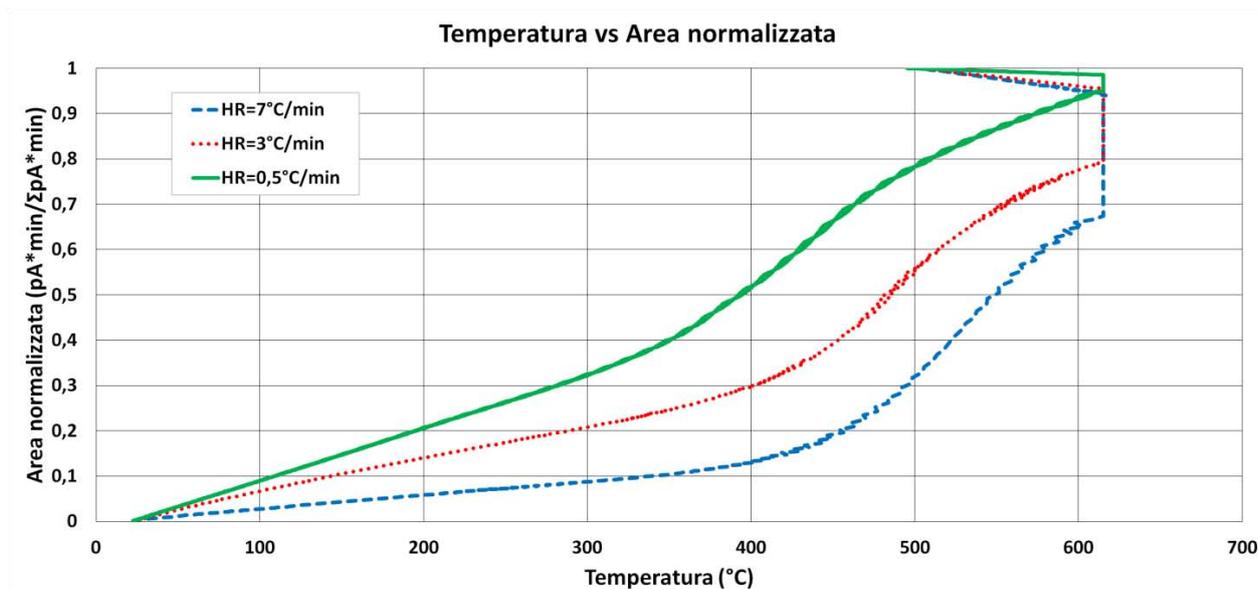


Figura 6.13: Area normalizzata, proporzionale alla degradazione ottenuta, in funzione della temperatura a varie velocità di riscaldamento.

In Figura 6.13 si nota come, fissata una temperatura, sembrerebbe che per velocità di riscaldamento lente la degradazione del caffè sia maggiore mentre meno intensa per velocità di riscaldamento più rapide. Questo conferma le conclusioni tratte già per il PP (alta HR implica una minore degradazione per pari temperatura segno che il campione non si è uniformemente riscaldato), ma aggiunge un comportamento molto più graduale nel procedere della decomposizione, come prevedibile per un materiale complesso.

6.4 Analisi dei prodotti gassosi

L'analisi dei gas è stata effettuata per comprendere che tipo di idrocarburi vengono prodotti nelle diverse condizioni operative. I cromatogrammi in seguito presentati fotografano gli idrocarburi prodotti nel punto di massima produzione, individuata nei paragrafi precedenti (§6.2 e §6.3).

Dal confronto dei tempi di residenza di sostanze pure note, analizzate con lo stesso metodo, e da articoli di letteratura [4] si sono identificati con certezza la maggior parte dei prodotti gassosi di pirolisi. Per l'analisi dei gas si è utilizzato il gas cromatografo GC 6890 nella configurazione originale. I gas passando nella colonna vengono separati con un metodo precedentemente messo a punto.

Il metodo utilizzato è riportato nella Tabella 6.3.

Tabella 6.3: Metodo di separazione degli idrocarburi.

OVEN RAMP	°C/min	Next °C	Hold min
Initial		100	7
Ramp 1	35	180	15

Per ridurre i tempi dell'analisi e per evitare sovrapposizione dei picchi si è resa necessaria una rampa aggressiva di riscaldamento, di 35°C/min fino alla temperatura di 180°C. Senza l'utilizzo di tale rampa il tempo richiesto per una singola analisi sarebbe stato di ore invece di circa 30 minuti come realizzato.

In Figura 6.14 è riportato un cromatogramma ottenuto dalla pirolisi di polipropilene della cialda di caffè reale a 450°C con una velocità di riscaldamento di 3°C/min.

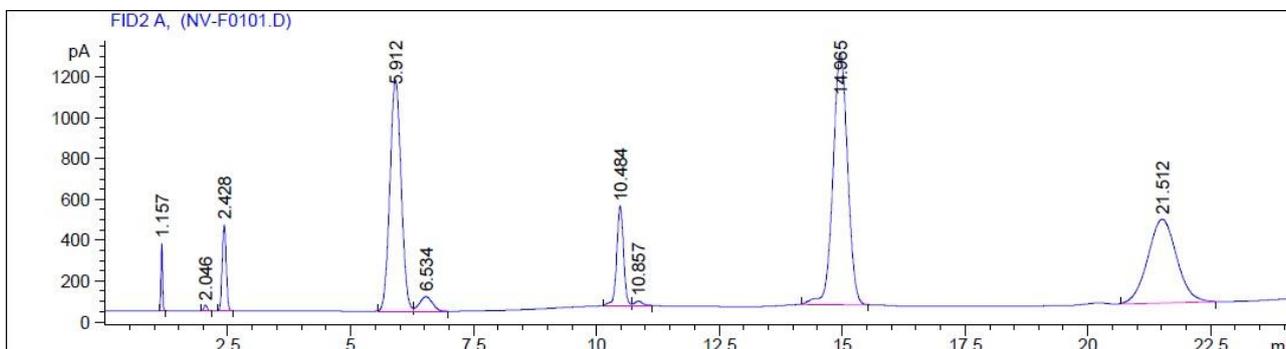


Figura 6.14: Cromatogramma dei gas prodotti dalla degradazione di polipropilene. Misure effettuate sui prodotti a $T=450^{\circ}\text{C}$.

Il metodo utilizzato ha permesso di vedere in modo nitido i gas di pirolisi per la successiva identificazione. La Figura 6.14 mostra i picchi relativi agli idrocarburi prodotti dalla pirolisi di polipropilene con i corrispondenti tempi di residenza. Nella Tabella 6.4 si mostra l'idrocarburo associato al tempo di residenza.

Tabella 6.4: *Tempi di residenza associati all'idrocarburo prodotto dalla pirolisi del polipropilene.*

Tempo di residenza (min)	Idrocarburo
1.157	Metano
2.046	Etilene
2.428	Etano
5.912	Propilene
6.534	Propano
10.484	Butene
10.857	Butano
14.965	Pentano
21.512	Esano (?)

I tempi di residenza riportati, relativi al cromatogramma mostrato precedentemente, possono subire piccole variazioni tra una prova e l'altra.

La decomposizione del polimero produce idrocarburi leggeri (< C5) (Tabella 6.4) composti da paraffine e olefine. Tra questi l'idrocarburo presente in maggior quantità è il propilene, unità base per la produzione del polipropilene. Gli idrocarburi più pesanti (> C4) si sono identificati anche se rimane qualche incertezza; resta il dubbio possano essere alcani o alcheni come pentano, pentene, esano, esene, etc. Il confronto con i tempi di resistenza di idrocarburi alifatici ciclici ha escluso la presenza di idrocarburi ciclici. Dagli studi di letteratura la presenza di idrocarburi aromatici (Benzene, Toluene, Cumene, etc.) risulta esserci in piccole quantità ma non nelle condizioni operative scelte [4, 9]. Per comprendere se potessero essere presenti idrocarburi aromatici si è analizzato del toluene puro: il picco del toluene ha un tempo di eluizione di circa 6.114 minuti differente da quelli incogniti.

Come ulteriore garanzia che i picchi identificati fossero paraffine si è utilizzato l'indice di Kovats. Ad ogni composto organico può essere associato un numero detto indice di ritenzione (*I*). Convenzionalmente ad ogni alcano lineare si attribuisce un valore in base al loro numero di atomi di carbonio (es. al n-pentano si attribuisce $I=500$ cioè $5 \cdot 100$; al n-eptano l'indice $I=700$ e via così). Il calcolo dell'indice di ritenzione di un composto generico X si effettua iniettando prima nella colonna, due alcani a catena lineare (usati come confronti); siano essi N (C_nH_{2n+2}) e M

(C_mH_{2m+2}) con $m > n$. Essi devono essere scelti in modo tale che escano dalla colonna rispettivamente prima e dopo del composto da identificare X. Dopo aver registrato il cromatogramma, si ricavano i tempi di ritenzione dei due alcani di confronto e del composto X. L'equazione utilizzata cambia a seconda del metodo di analisi; la presenza di una programmata di temperatura impone l'utilizzo dell'equazione (6.1).

$$I = \left[\frac{t_{r(\text{incognito})} - t_{r(n)}}{t_{r(N)} - t_{r(n)}} \right] * (100 * z) + (100 * n) \quad (6.1)$$

N rappresenta il numero di carboni dell'alcano più grande, n il numero di carboni dell'alcano più piccolo, z la differenza del numero di carboni tra il più grande e il più piccolo e t_r il tempo di ritenzione.

Gli indici di Kovats ottenuti hanno confermato l'identificazione fatta in precedenza. Rimane qualche dubbio sull'identificazione dell'ultimo picco in quanto l'iniezione di esano in miscela 1:10 con diclorometano porta ad un tempo di residenza in colonna di 22.93 minuti; tale discrepanza può essere attribuita alle differenti interazioni che si creano in miscele differenti.

Con lo stesso metodo di analisi si sono esaminati gli idrocarburi prodotti della decomposizione termica del caffè. In Figura 6.15 è riportato un cromatogramma ottenuto dalla pirolisi del caffè a 450°C con una velocità di riscaldamento di 3°C/min.

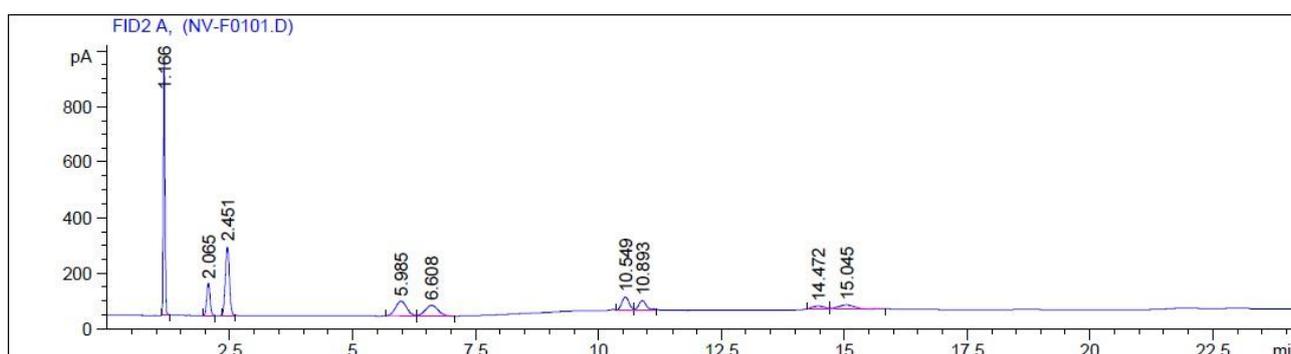


Figura 6.15: Cromatogramma del caffè.

La Figura 6.15 mostra i picchi relativi agli idrocarburi prodotti dalla pirolisi del caffè con i corrispondenti tempi di residenza. Nella Tabella 6.5 si mostra l'idrocarburo associato al tempo di residenza. Come accennato in precedenza i tempi di residenza, relativi allo stesso idrocarburo,

subiscono leggere variazioni. Questo comportamento è causato da diverse interazioni che si instaurano tra gli elementi quando si trovano in miscele diverse.

Tabella 6.5: *Tempi di residenza associati all'idrocarburo prodotto dalla pirolisi del caffè.*

Tempo di residenza (min)	Idrocarburo
1.166	Metano
2.065	Etilene
2.451	Etano
5.985	Propilene
6.608	Propano
10.549	Butene
10.893	Butano
14.472	Pentene
15.045	Pentano

I gas prodotti (Figura 6.15) sono composti principalmente da metano e, in minor quantità, da idrocarburi alifatici. L'identificazione degli ultimi due composti è stata dedotta dell'andamento degli idrocarburi precedenti e dalla conoscenza del tempo di residenza in colonna dell'esano. Anche in questo caso utilizzato l'indice di Kovats e la letteratura [4, 15] hanno permesso associare che i picchi fossero alcani e alcheni lineari. Dal confronto con l'articolo reperito in letteratura [15], dove gli idrocarburi presenti sono paraffine e olefine, si può notare una corrispondenza con i gas mostrati dall'analisi cromatografica ottenuta dal caffè.

Oltre alla generazione di idrocarburi dalla decomposizione termica del caffè si ha la produzione di anidride carbonica, monossido di carbonio e idrogeno [15]. La presenza di CO e/o H₂ è stata qualitativamente confermata utilizzando un detector (BW Gas Alert Clip Extreme 2) posto in uscita dal sistema di condensazione. Un allarme acustico e visivo segnala la presenza del gas indicando la fascia di appartenenza della concentrazione del gas. Alla temperatura di 220°C il detector ha segnalato una concentrazione bassa di 35 ppm per poi passare ad una elevata (200 ppm) a circa 275°C.

Capitolo 7

Distribuzione dei prodotti ottenuti dalla pirolisi

Il capitolo è dedicato all'analisi della distribuzione dei prodotti ottenuti dalla pirolisi di polipropilene, caffè e del mix di polipropilene e caffè della cialda esausta. Mostra l'andamento delle frazioni ottenute nei punti di condensazione identificati e della fase gas in modo da delineare un comportamento globale sia degli elementi presi singolarmente sia dei prodotti ottenuti dalla copirolisi.

7.1 Condizioni operative

La scelta delle condizioni operative si è determinata nel lavoro sviluppato nei capitoli precedenti (§5, §6). La temperatura finale di Set Point scelta è 450°C in cui si ha il punto di massima degradazione del polipropilene mentre le politiche di riscaldamento optate sono le stesse utilizzate per l'analisi del comportamento della fase gas (§6). In Tabella 7.1 sono riportate le condizioni operative utilizzate in tutte le prove di pirolisi in seguito effettuate.

Tabella 7.1: *Condizioni operative dei test di pirolisi condotti.*

# Test	T _{Set Point} (°C)	HR (°C/min)	PP/caffè (g)	Q (ml/min)	M (min)
1	450	0,5	1	150	60
2	450	3	1	150	60
3	450	7	1	150	60
4	450	0,5	1	65	60
5	450	3	1	65	60
6	450	7	1	65	60

$T_{Set\ Point}$ è la temperatura finale raggiunta, HR rappresenta la velocità di riscaldamento (Heating Rate), PP/caffè è la quantità in grammi caricata nel reattore, Q descrive la portata di elio utilizzata e M è la durata dell'isotema una volta raggiunta la temperatura finale.

Per comprendere in che modo la distribuzione dei prodotti è influenzata dal tempo di residenza dei gas nelle zone ad alta temperatura, si è modificata la portata di elio. Le portate utilizzate si sono scelte in base alle limitazioni imposte del flussimetro utilizzato.

Come già descritto in precedenza (§4) si sono identificati due punti di condensazione: il primo (PRIMO STADIO DI CONDENSAZIONE), in prossimità dell'uscita del reattore, il secondo (SECONDO STADIO DI CONDENSAZIONE) nel condensatore vero e proprio (Figura 7.1).



Figura 7.1: Stadi di condensazione.

Gli intervalli di temperatura relativi agli stadi di condensazione sono rispettivamente 110-160°C e 15-16°C. Nel primo stadio di condensazione le frazioni raccolte dovrebbero avere un maggior peso molecolare, con un numero di carboni superiore, rispetto alle frazioni raccolte nel secondo stadio, a causa delle diverse temperature utilizzate. Ciò che si ottiene nel primo stadio sono cere mentre nel secondo stadio oli. Le condense nel primo stadio sono solide, al tatto malleabili mentre, le condense nel secondo stadio, appaiono liquide. Anche se visivamente si può definire oli e cere non si conosce la loro composizione chimica dunque si farà riferimento a tali condense a seconda del loro punto di condensazione, definendo perciò cere “condense nel primo stadio di condensazione” mentre gli oli “condense nel secondo stadio di condensazione”.

Le frazioni condensate sono state quantificate e raccolte. I prodotti raccolti nel secondo stadio di condensazione sono stati diluiti in diclorometano per recuperare la condensa sul fondo del bicchiere in vetro ed ottenere un campione da utilizzare in eventuali analisi mentre le condense nel primo stadio e il residuo carbonioso si sono raccolti in apposite provette.

7.2 Distribuzione dei prodotti del polipropilene

A seguito del processo di pirolisi il polipropilene caricato nel reattore si suddivide in tre frazioni principali (Figura 7.2).



Figura 7.2: (a) polipropilene della cialda caricato nel reattore; (b), da sinistra a destra, residuo carbonioso, condense del primo stadio di condensazione e condense del secondo stadio di condensazione diluite in diclorometano.

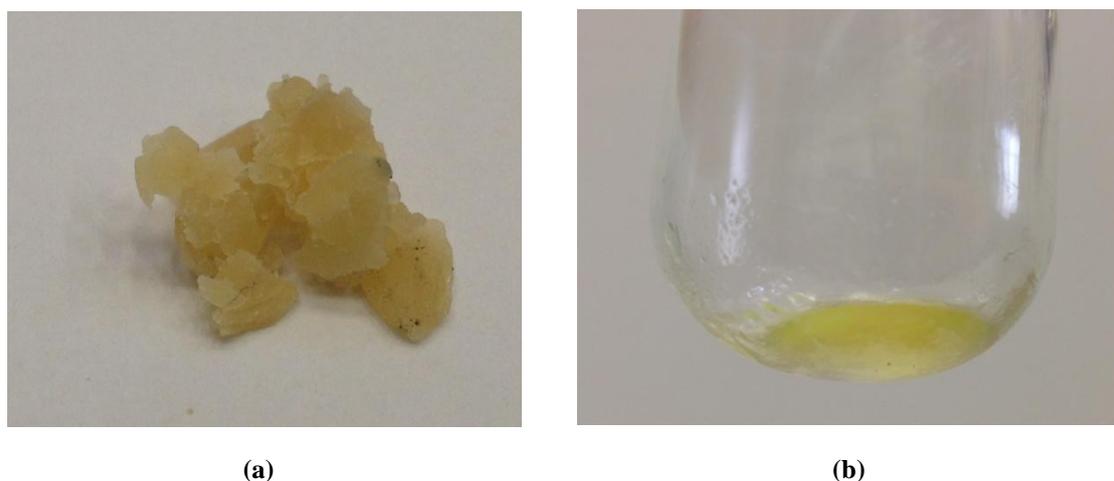


Figura 7.3: (a) zoom delle condense del primo stadio di condensazione e (b) le condense nel secondo stadio prima di essere diluite con diclorometano.

In Figura 7.2 (a) è raffigurato il polipropilene della cialda di caffè macinato prima di essere introdotto nel reattore. Si nota come il polipropilene è un mix dei vari frazioni che costituiscono la cialda. In Figura 7.2 (b) si mostrano i tre prodotti ottenuti a seguito della pirolisi: il residuo carbonioso, le condense nel primo stadio di condensazione e le condense nel secondo stadio di condensazione diluite in diclorometano. In Figura 7.3 si mostra lo zoom delle condense nel primo stadio di condensazione e le condense nel secondo stadio prima di essere diluite in diclorometano.

Le prove condotte sul polipropilene hanno permesso di determinare l'andamento delle varie frazioni ottenute. I risultati sono mostrati nel seguente ordine:

- | | | |
|---|---|------------|
| 1) Residuo carbonioso | → | Figura 7.4 |
| 2) Condense a $110^{\circ}\text{C} < T < 160^{\circ}\text{C}$ | → | Figura 7.5 |
| 3) Condense a $15^{\circ}\text{C} < T < 16^{\circ}\text{C}$ | → | Figura 7.6 |
| 4) Gas | → | Figura 7.7 |
| 5) Sporramento | → | Figura 7.8 |

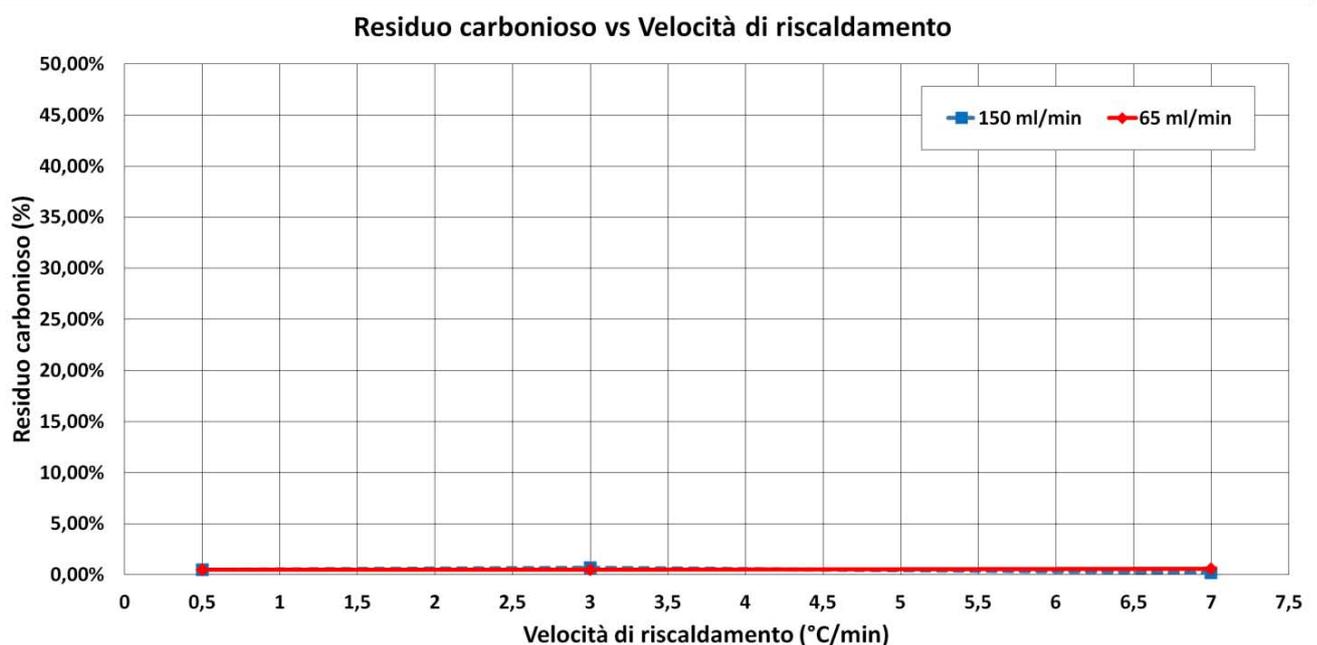


Figura 7.4: Andamento del residuo carbonioso in funzione della velocità di riscaldamento parametrico con la portata di inerte.

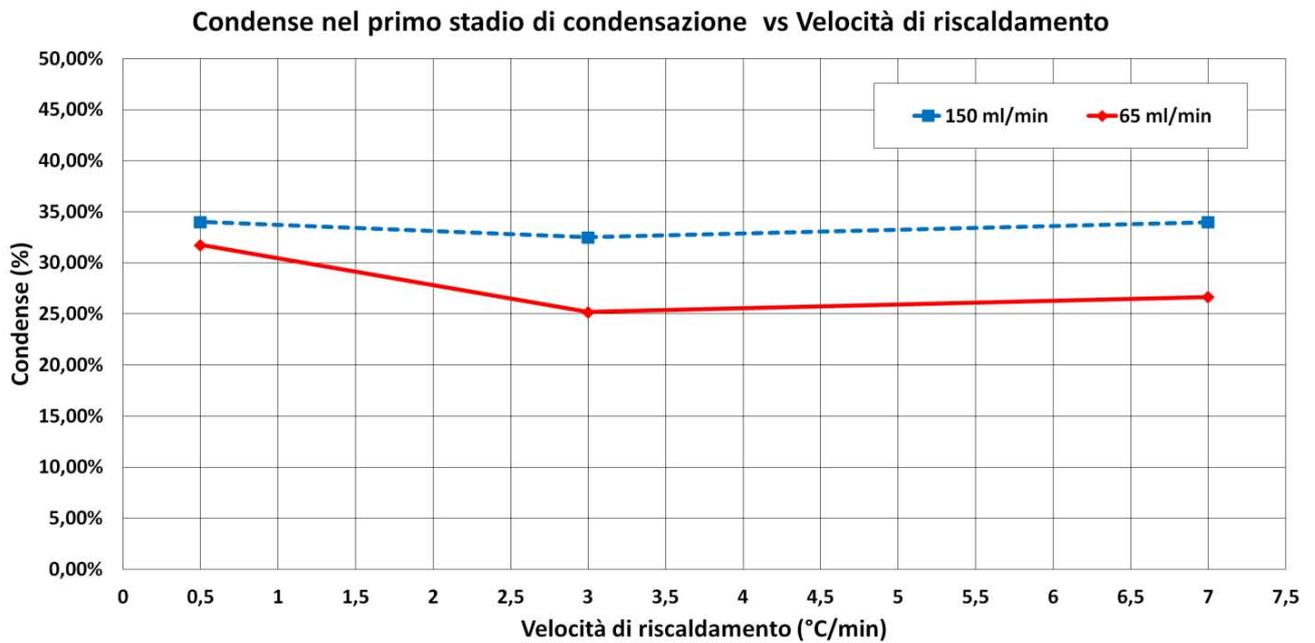


Figura 7.5: Andamento delle condense nel primo stadio di condensazione ($110^{\circ}\text{C} < T < 160^{\circ}\text{C}$) in funzione della velocità di riscaldamento parametrico con la portata di inerte.

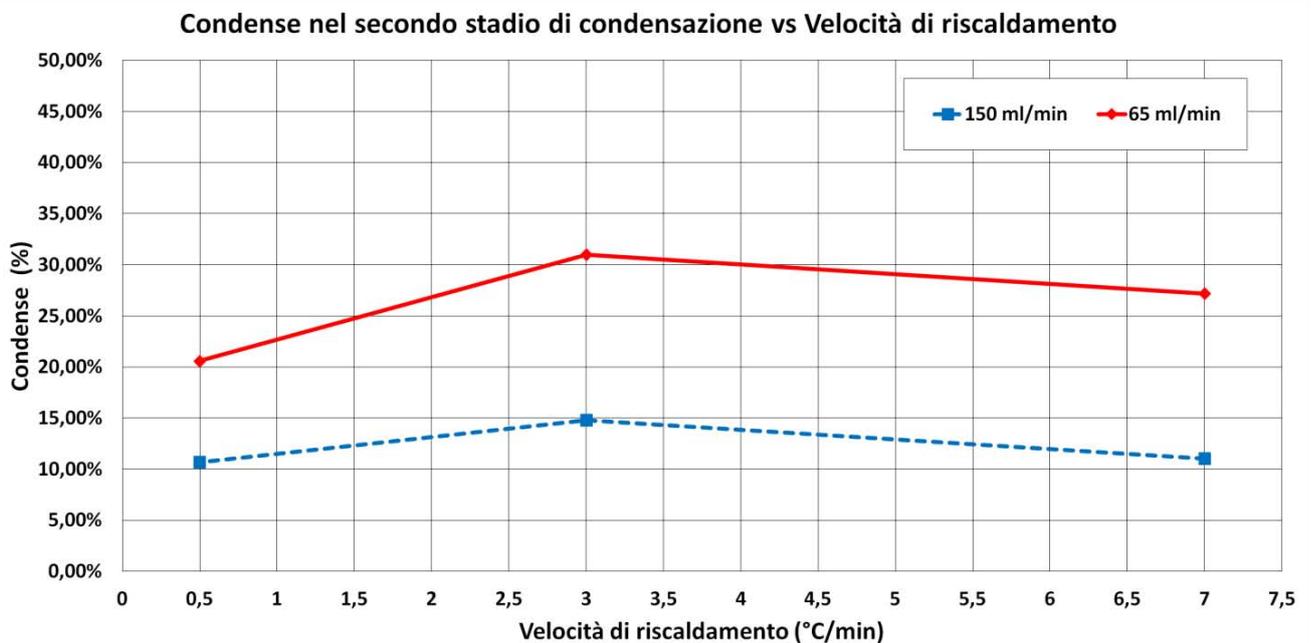


Figura 7.6: Andamento delle condense nel secondo stadio di condensazione ($15^{\circ}\text{C} < T < 16^{\circ}\text{C}$) in funzione della velocità di riscaldamento, parametrico con la portata di inerte.

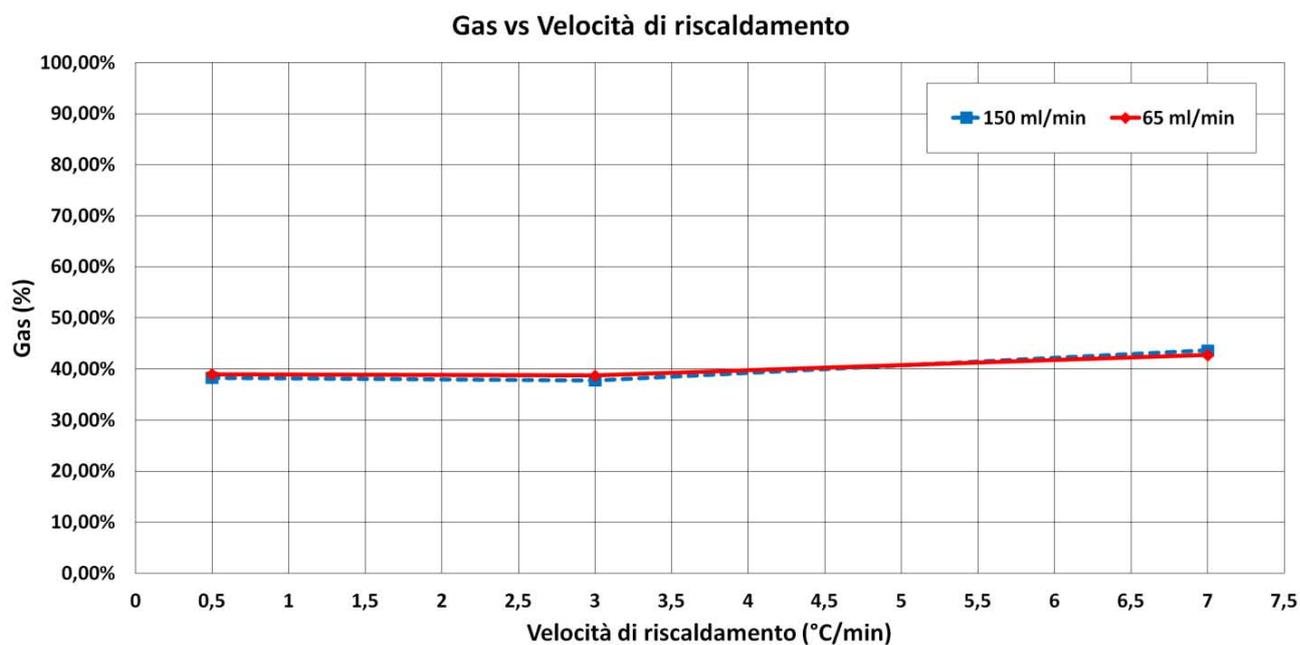


Figura 7.7: Andamento dei prodotti gassosi in funzione della velocità di riscaldamento, parametrico con la portata di inerte.

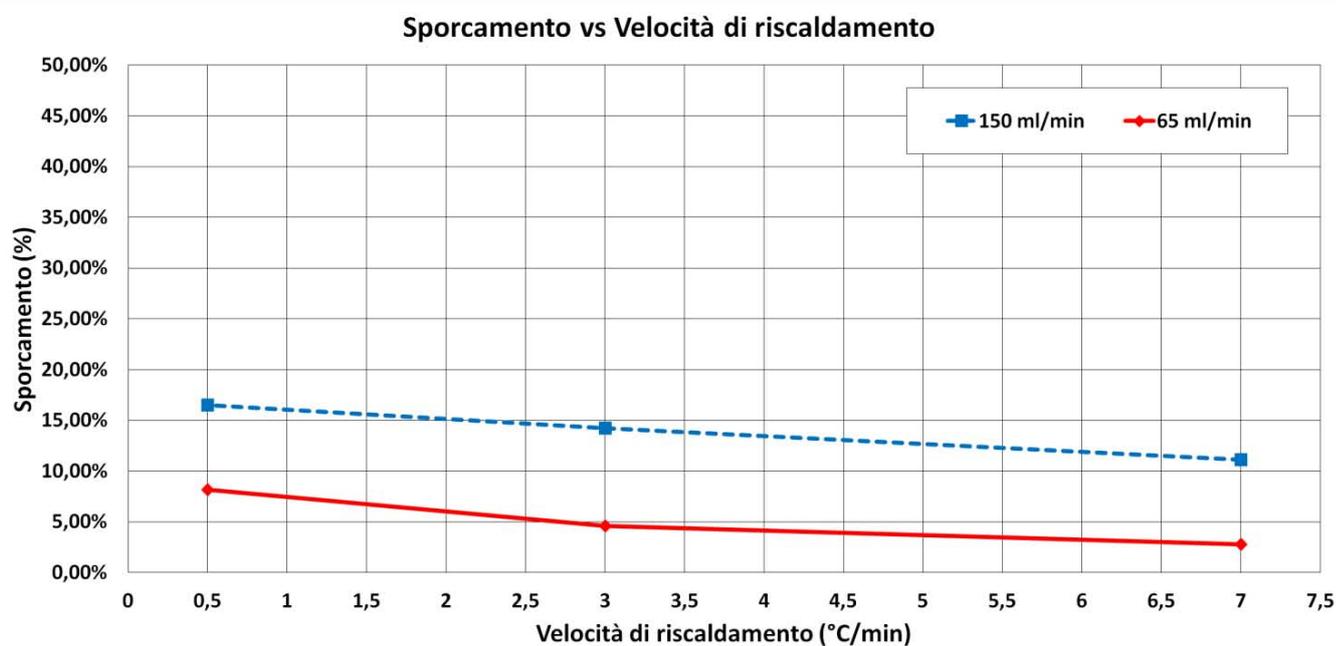


Figura 7.8: Andamento dello sporcamento in funzione della velocità di riscaldamento, parametrico con la portata di inerte.

Il residuo carbonioso rappresenta il materiale rimasto sulla barchetta di alluminio a fine prova. Variando le condizioni operative la percentuale non cambia rimanendo sempre inferiore al 1% (Figura 7.4). Dalla Figura 7.7 si nota come la percentuale di gas prodotti abbia un lieve aumento all'aumentare della velocità di riscaldamento mentre una variazione di portata e di conseguenza del tempo di residenza non porta a sostanziali modifiche nel profilo ottenuto.

Dal confronto delle Figure 7.5 e 7.6 si può dedurre in che modo si spostino le varie frazioni al variare delle condizioni operative. Le condense nel primo stadio di condensazione (Figura 7.5) subiscono una leggera flessione al variare della velocità di riscaldamento mostrando un minimo ad una velocità di riscaldamento di $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$; all'aumentare del tempo di residenza sono soggette a una diminuzione di circa il 10%. Le condense nel secondo stadio (Figura 7.6) mostrano un andamento opposto: all'aumentare della velocità di riscaldamento si ha un aumento della frazione ottenuta con un massimo alla velocità di riscaldamento di $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Una diminuzione dei tempi di residenza porta a una notevole miglioria, passando, nel punto di massimo, da una percentuale circa del 15% a una leggermente superiore al 30% (Figura 7.6). Modificando il tempo di residenza si ottiene uno spostamento dalle frazioni più pesanti, presenti alle temperature di $110\text{-}160^{\circ}\text{C}$, a frazioni più leggere. Dal confronto con quanto riscontrato in letteratura risulta coerente tale comportamento [5,6,8]. Infine è stato monitorato l'andamento dello sporco globale del di reattore e parti accessorie (Figura 7.8) notando una migliore pulizia per velocità di riscaldamento elevate e alti tempi di residenza.

In generale va osservato che la velocità di riscaldamento non ha mai un effetto estremamente rilevante: le massime escursioni osservate sono dell'ordine del 10%. Per contro, la portata di carrier può influire maggiormente, soprattutto sulla distribuzione delle condense a depositi distribuiti (sporco).

7.3 Distribuzione dei prodotti del caffè

A seguito del processo di pirolisi il caffè caricato nel reattore si suddivide in tre frazioni principali (Figura 7.9).

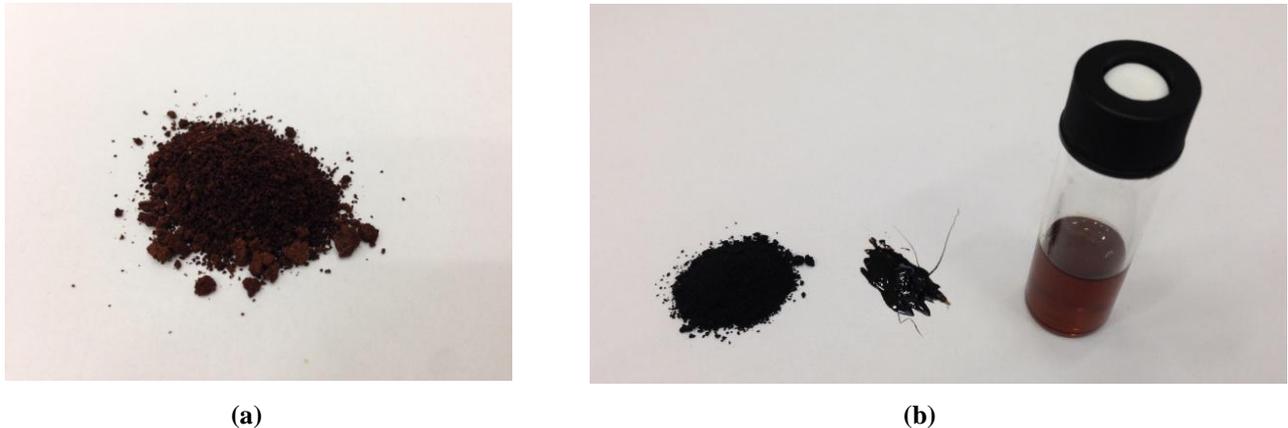


Figura 7.9: (a) caffè della cialda caricato nel reattore; (b), da sinistra a destra, residuo carbonioso, condensato del primo stadio di condensazione e condensato del secondo stadio di condensazione diluito in diclorometano.

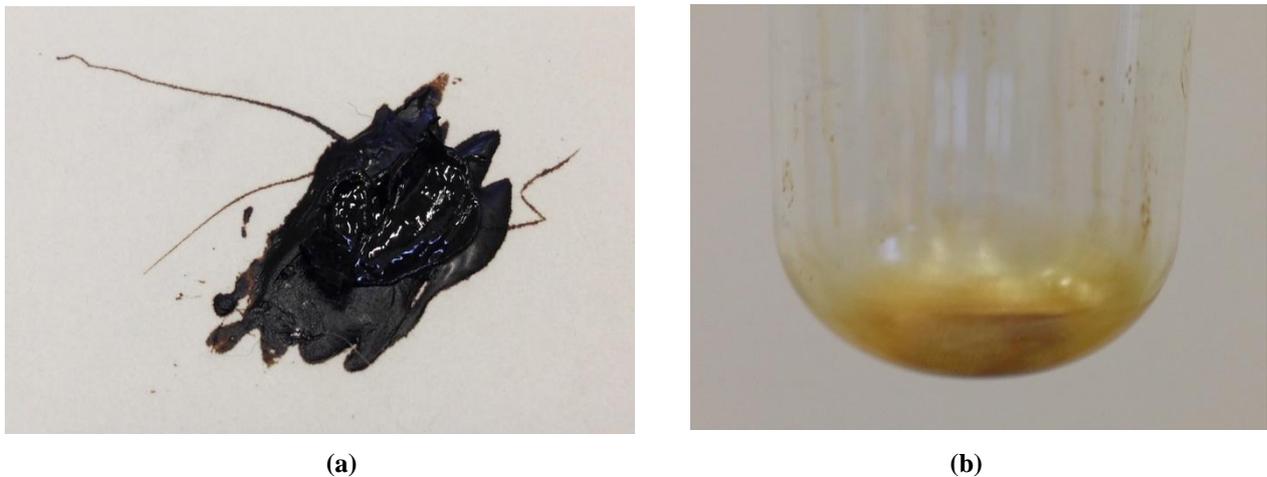


Figura 7.10: (a) zoom delle condensate del primo stadio di condensazione e (b) le condensate nel secondo stadio prima di essere diluite con diclorometano.

In Figura 7.9 (a) è raffigurato il caffè della cialda essiccato prima di essere introdotto nel reattore. In Figura 7.9 (b) si mostrano i tre prodotti ottenuti a seguito della pirolisi: il residuo carbonioso, le condensate nel primo stadio di condensazione e le condensate nel secondo stadio di condensazione diluite in diclorometano. In Figura 7.10 si mostra lo zoom delle condensate nel primo stadio di condensazione e le condensate nel secondo stadio prima di essere diluite in diclorometano.

Le prove condotte sul caffè hanno permesso di determinare l'andamento delle varie frazioni ottenute. I risultati sono mostrati nel seguente ordine:

- | | | |
|---|---|-------------|
| 1) Residuo carbonioso | → | Figura 7.11 |
| 2) Condense a $110^{\circ}\text{C} < T < 160^{\circ}\text{C}$ | → | Figura 7.12 |
| 3) Condense tra gli stadi di condensazione | → | Figura 7.13 |
| 4) Condense a $15^{\circ}\text{C} < T < 16^{\circ}\text{C}$ | → | Figura 7.14 |
| 5) Gas | → | Figura 7.15 |
| 6) Sporciamento | → | Figura 7.16 |

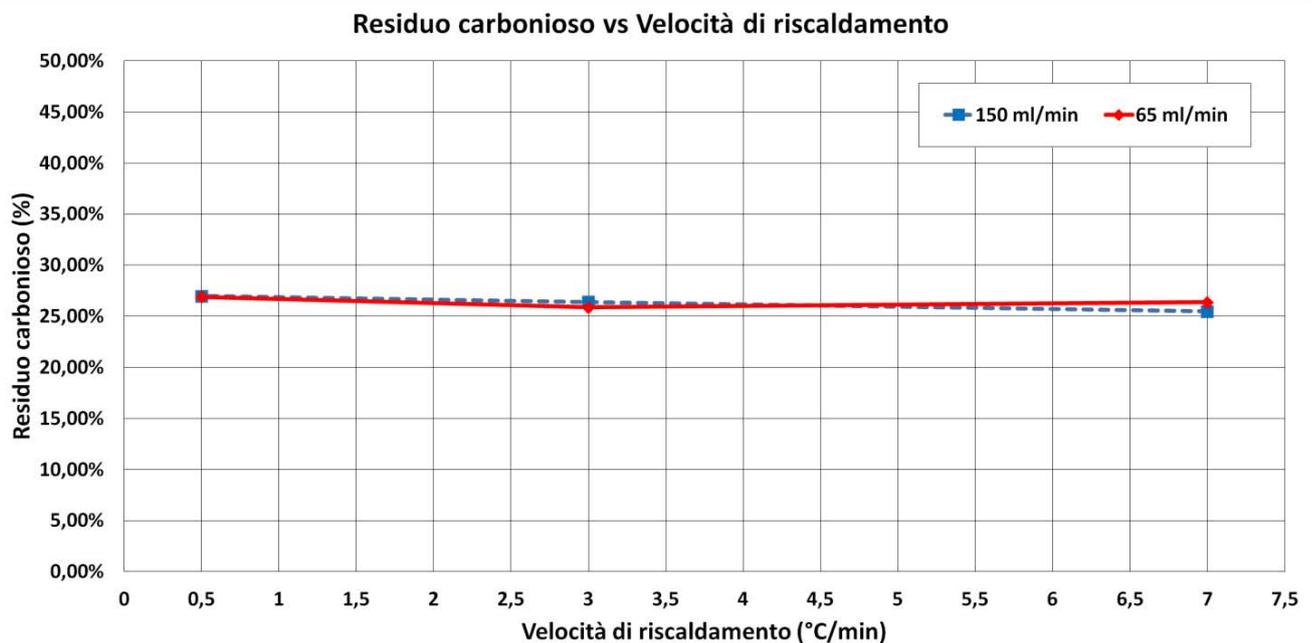


Figura 7.11: *Andamento del residuo carbonioso in funzione della velocità di riscaldamento parametrico con la portata di inerte.*

La Figura 7.11 rappresenta l'andamento del residuo carbonioso del caffè rimasto sulla barchetta di alluminio a fine prova. Variando le condizioni operative la percentuale cambia leggermente rimanendo in un intervallo compreso tra il 25-27%.

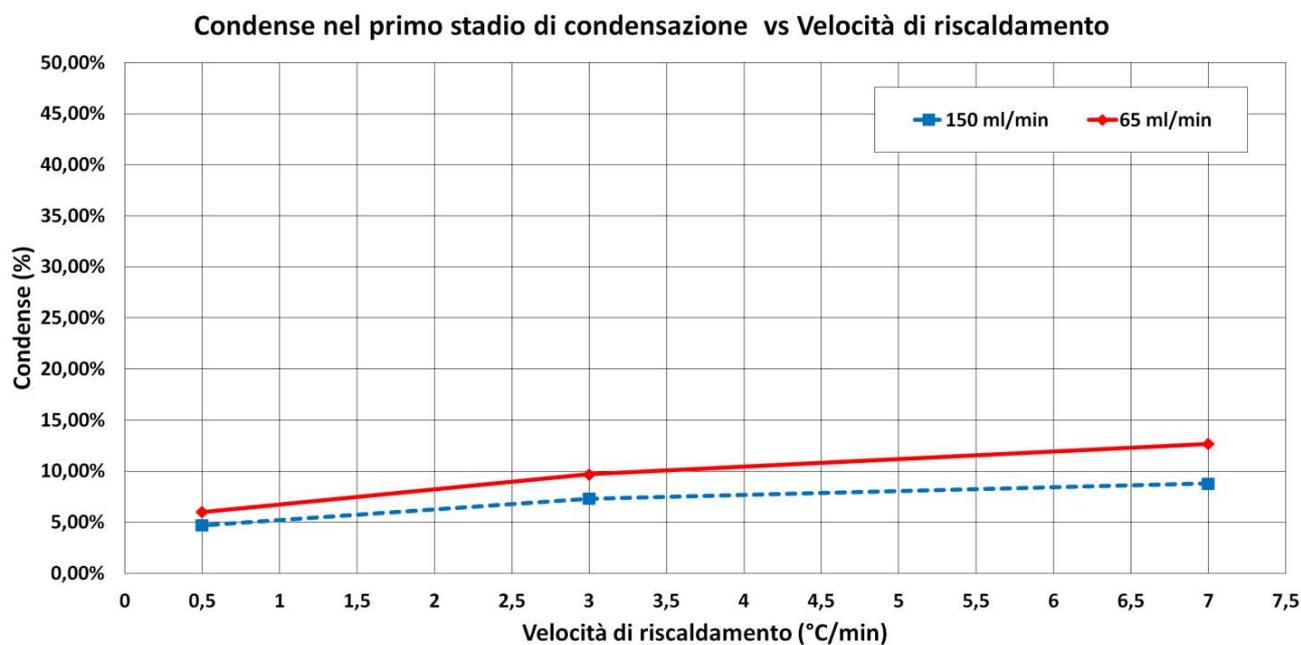


Figura 7.12: Andamento delle condense nel primo stadio di condensazione ($110^{\circ}\text{C} < T < 160^{\circ}\text{C}$) in funzione della velocità di riscaldamento parametrico con la portata di inerte.

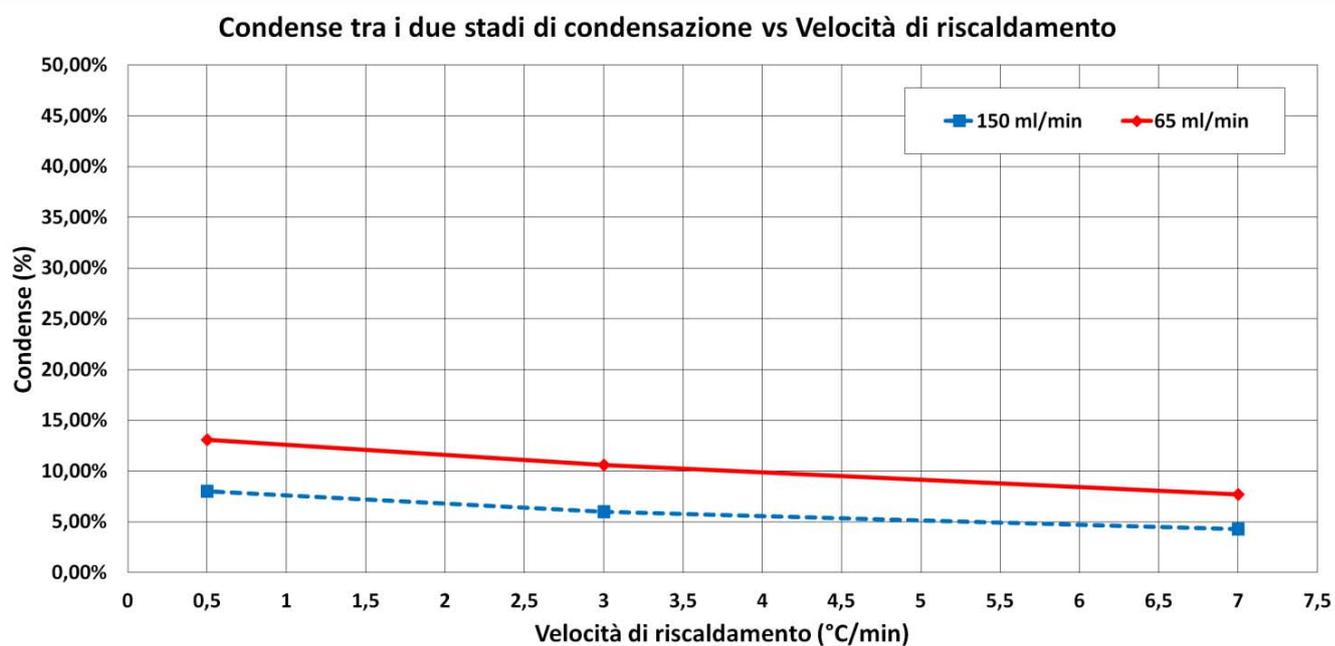


Figura 7.13: Andamento delle condense tra i due stadi di condensazione in funzione della velocità di riscaldamento parametrico con la portata di inerte.

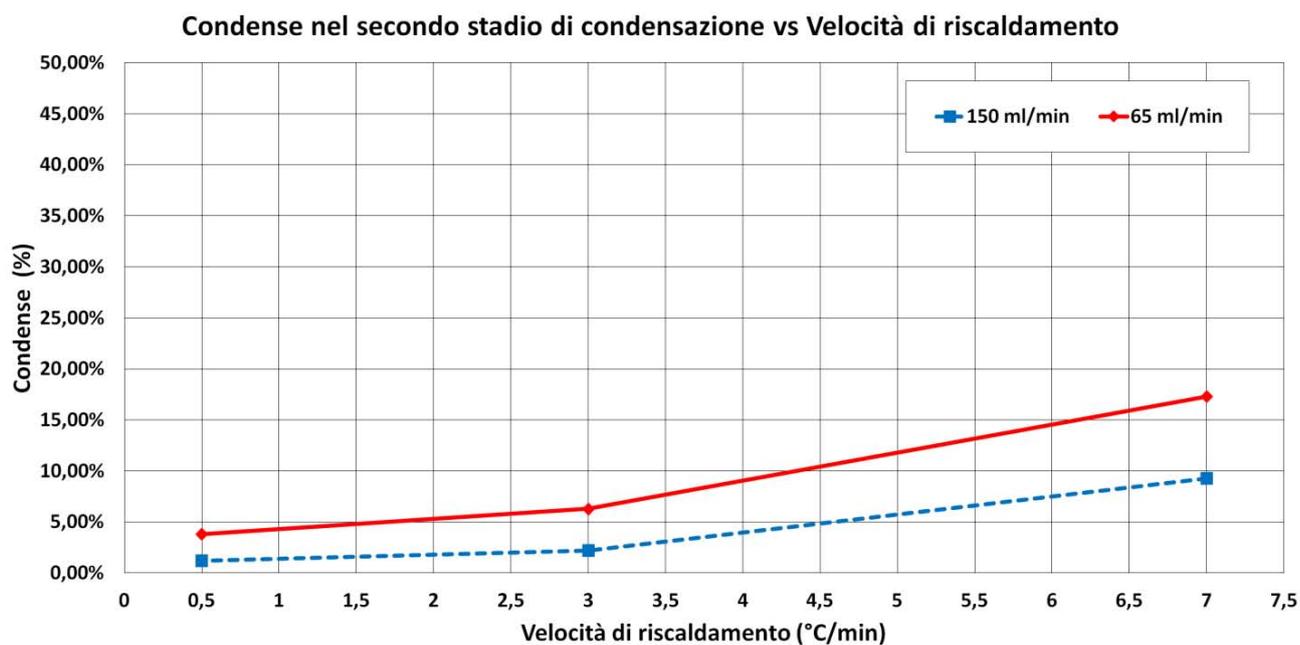


Figura 7.14: Andamento delle condense nel secondo stadio di condensazione ($18^{\circ}\text{C} < T < 20^{\circ}\text{C}$) in funzione della velocità di riscaldamento parametrico con la portata di inerte.

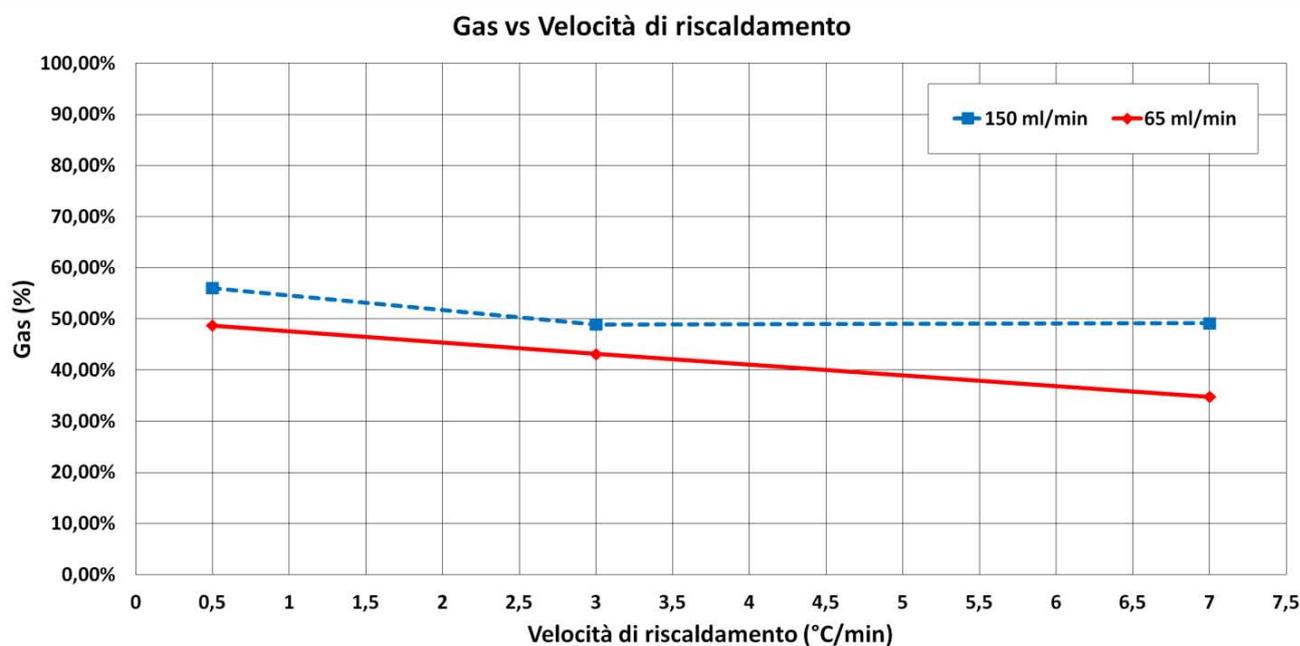


Figura 7.15: Andamento dei prodotti gassosi in funzione della velocità di riscaldamento parametrico con la portata di inerte.

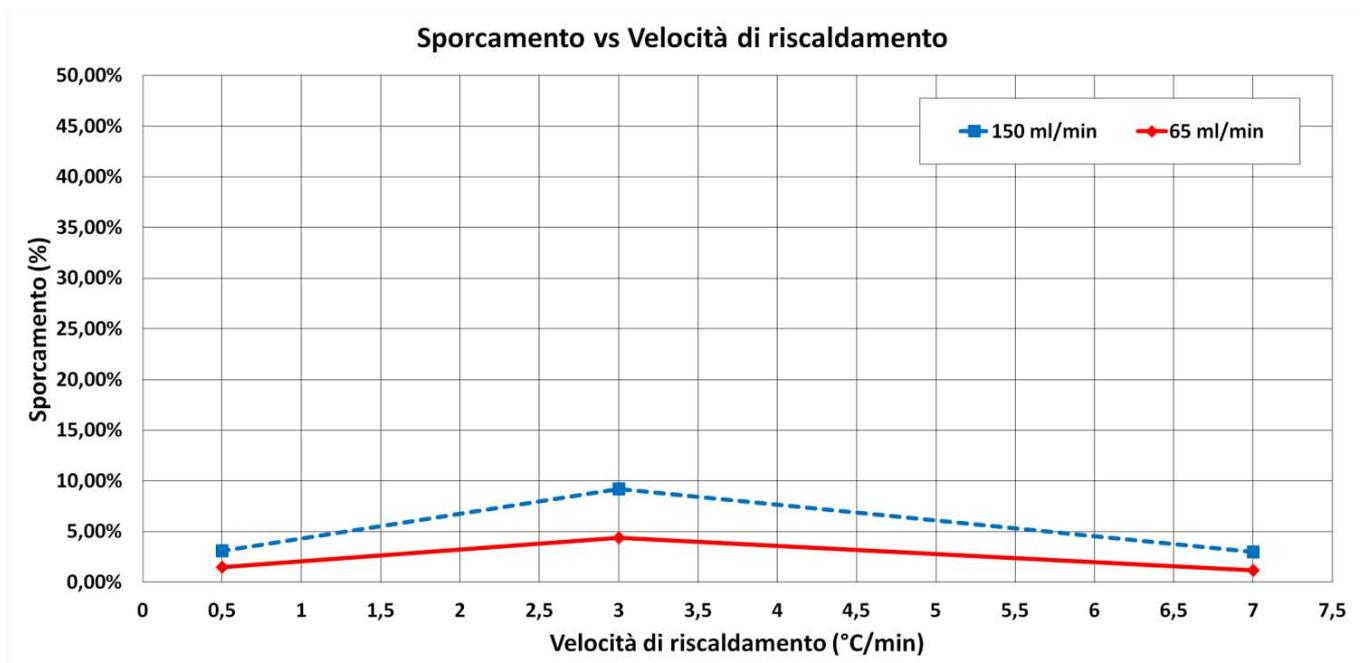
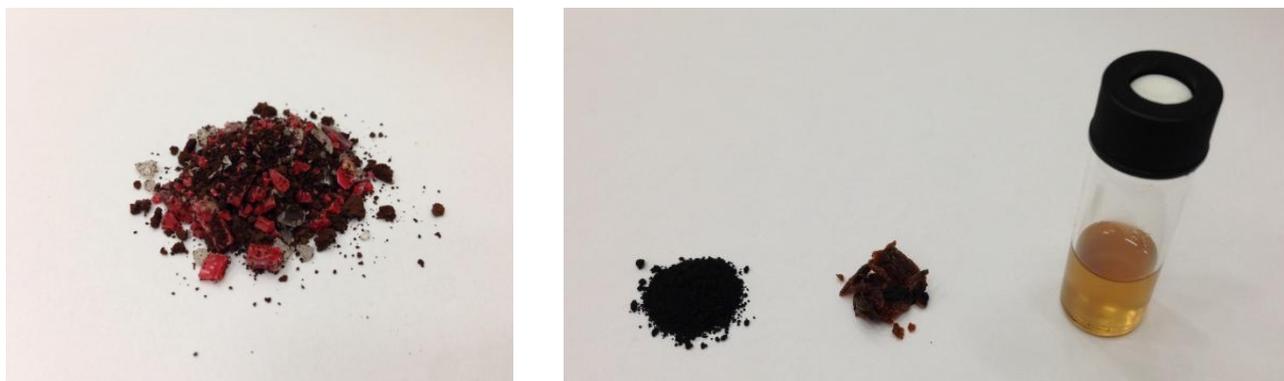


Figura 7.16: *Andamento dello sporcamento in funzione della velocità di riscaldamento parametrico con la portata di inerte.*

Le condense ottenute nel primo stadio di condensazione (Figura 7.12) aumentano all'aumentare della velocità di riscaldamento e con la diminuzione della portata di inerte. Al contrario di quanto ottenuto per il polipropilene con il caffè si sono riscontrate condense tra gli stadi di condensazione (Figura 7.13) che calano con velocità di riscaldamento elevate e risultano inferiori al diminuire del tempo di residenza dei gas nel reattore. Le condense nel secondo stadio di condensazione (Figura 7.14) mostrano un andamento crescente all'aumentare del Heating Rate con un considerevole incremento al diminuire della portata di elio alimentata al reattore. Un aumento del tempo di residenza ha un effetto vantaggioso sia per il polipropilene che per il caffè. L'andamento dei gas di decomposizione, ottenuto per differenza, mostra una diminuzione sia all'aumentare della velocità di riscaldamento che all'aumentare della portata di inerte (Figura 7.15). Infine si è monitorato lo sporcamento globale nel sistema di reazione. La Figura 7.16 mostra un picco nello sporcamento alla velocità di riscaldamento di 3°C/min per poi calare sia per Heating Rate superiori che inferiori. L'andamento delle condense nel secondo stadio di condensazione (oli) e dei gas, riscontrato nelle prove sperimentali, risulta coerente con quanto evidenziato dagli studi reperiti in letteratura [21, 22].

7.4 Distribuzione dei prodotti del mix di polipropilene e caffè

A seguito del processo di pirolisi il mix di polipropilene e caffè caricato nel reattore (0,47 grammi di PP e 0,53 grammi di caffè) si suddivide in tre frazioni principali (Figura 7.17).



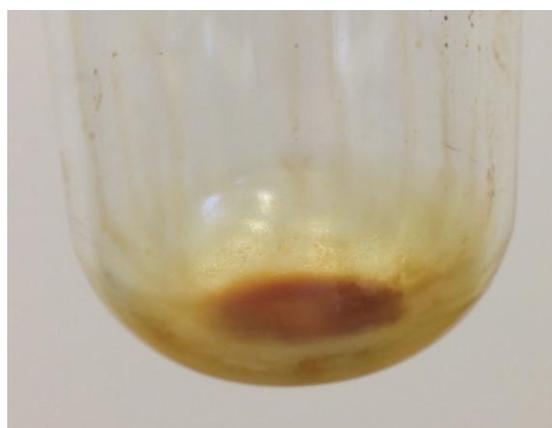
(a)

(b)

Figura 7.17: (a) mix di polipropilene e caffè della cialda caricato nel reattore; (b), da sinistra a destra, residuo carbonioso, condense del primo stadio di condensazione e condense del secondo stadio di condensazione diluite in diclorometano.



(a)



(b)

Figura 7.18: (a) zoom delle condense del primo stadio di condensazione e (b) le condense nel secondo stadio prima di essere diluite con diclorometano.

In Figura 7.17 (a) è raffigurato il mix di polipropilene e caffè della cialda prima di essere introdotto nel reattore. Il mix è rimescolato per creare una miscela omogenea per simulare una condizione reale. In Figura 7.17 (b) si mostrano i tre prodotti ottenuti a seguito della pirolisi: il residuo carbonioso, le condense nel primo stadio di condensazione e le condense nel secondo stadio di condensazione diluite in diclorometano. In Figura 7.18 si mostra lo zoom delle condense nel primo stadio di condensazione e le condense nel secondo stadio prima di essere diluite in diclorometano.

Le prove condotte sul mix hanno permesso di determinare l'andamento delle varie frazioni ottenute.

I risultati sono mostrati nel seguente ordine.

- | | | |
|---|---|-------------|
| 1) Residuo carbonioso | → | Figura 7.19 |
| 2) Condense a $110^{\circ}\text{C} < T < 160^{\circ}\text{C}$ | → | Figura 7.20 |
| 3) Condense tra gli stadi di condensazione | → | Figura 7.21 |
| 4) Condense a $15^{\circ}\text{C} < T < 16^{\circ}\text{C}$ | → | Figura 7.22 |
| 5) Gas | → | Figura 7.23 |
| 6) Sporciamento | → | Figura 7.24 |

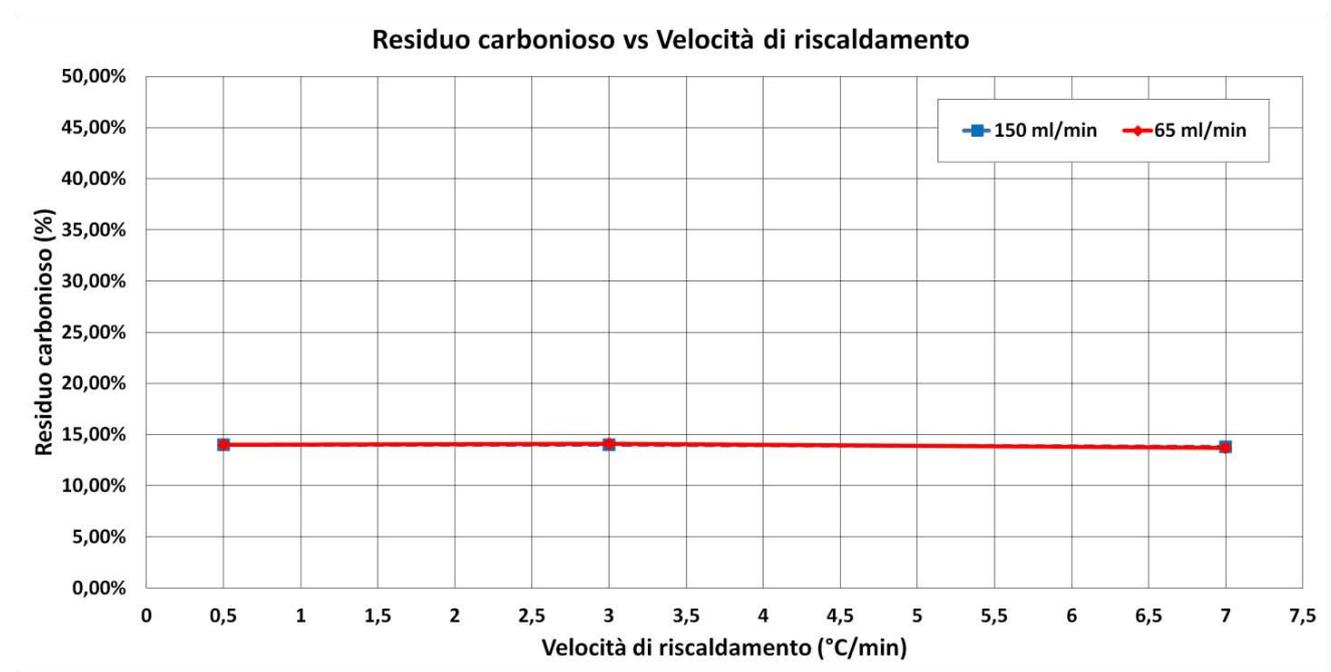


Figura 7.19: Andamento del residuo carbonioso in funzione della velocità di riscaldamento parametrico con la portata di inerte.

La Figura 7.19 rappresenta l'andamento del residuo carbonioso del mix di caffè e polipropilene rimasto sulla barchetta di alluminio a fine prova. Variando le condizioni operative la percentuale oscilla leggermente non superando mai il 15%. Il risultato ottenuto corrisponde alla media pesata delle percentuali dei puri divise per la quantità globale caricata. Il calcolo lo si effettua con l'equazione 7.1.

$$X(\%) = \frac{0,21*0,47+25*0,53}{1} = 13 \% \quad (7.1)$$

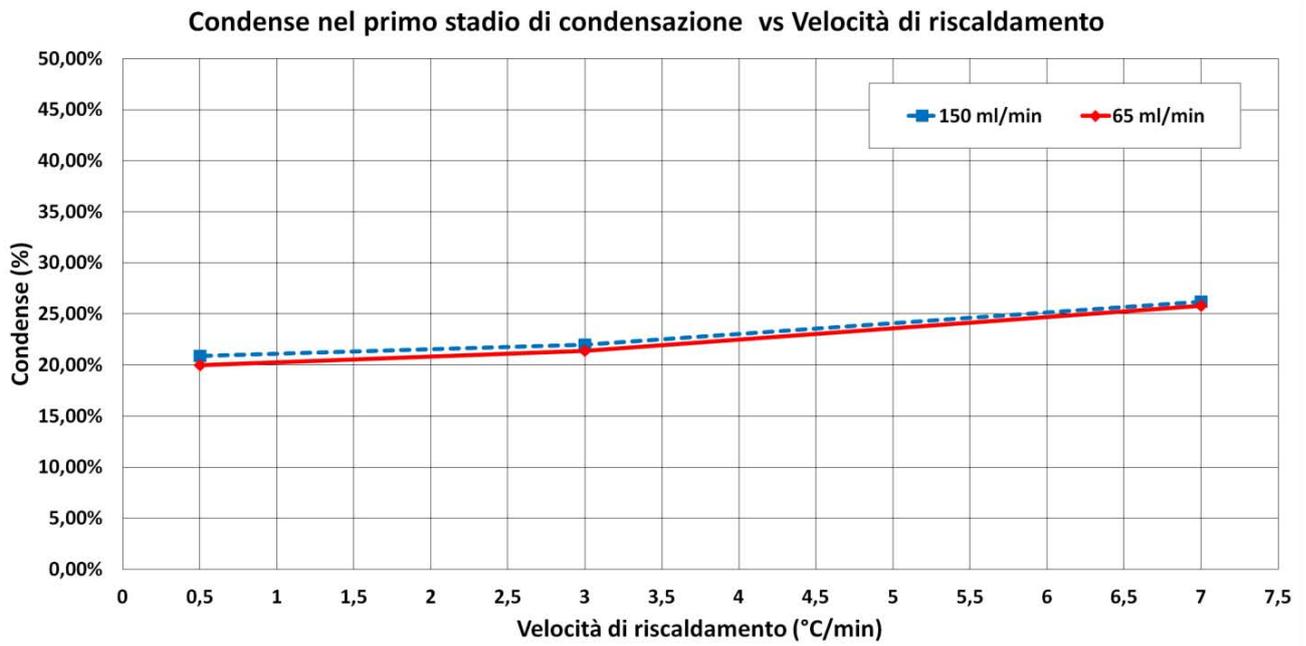


Figura 7.20: Andamento delle condense nel primo stadio di condensazione ($110^{\circ}\text{C} < T < 160^{\circ}\text{C}$) in funzione della velocità di riscaldamento parametrico con la portata di inerte.

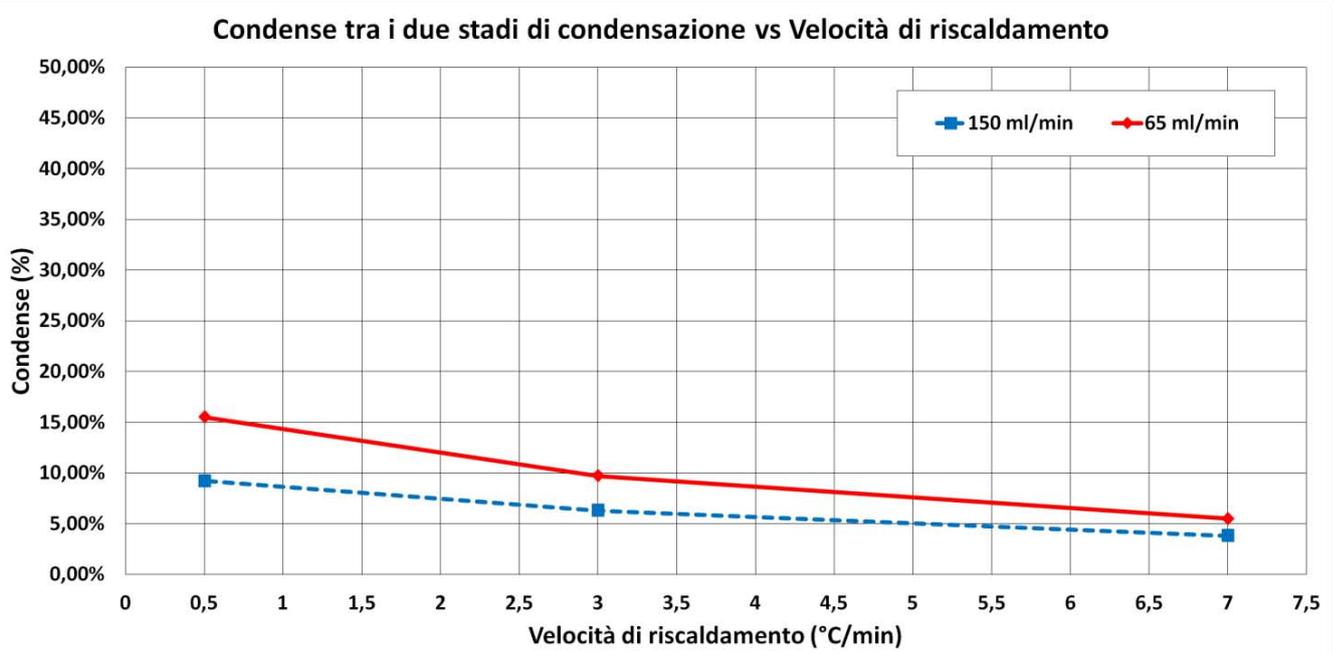


Figura 7.21: Andamento delle condense tra i due stadi di condensazione in funzione della velocità di riscaldamento parametrico con la portata di inerte.

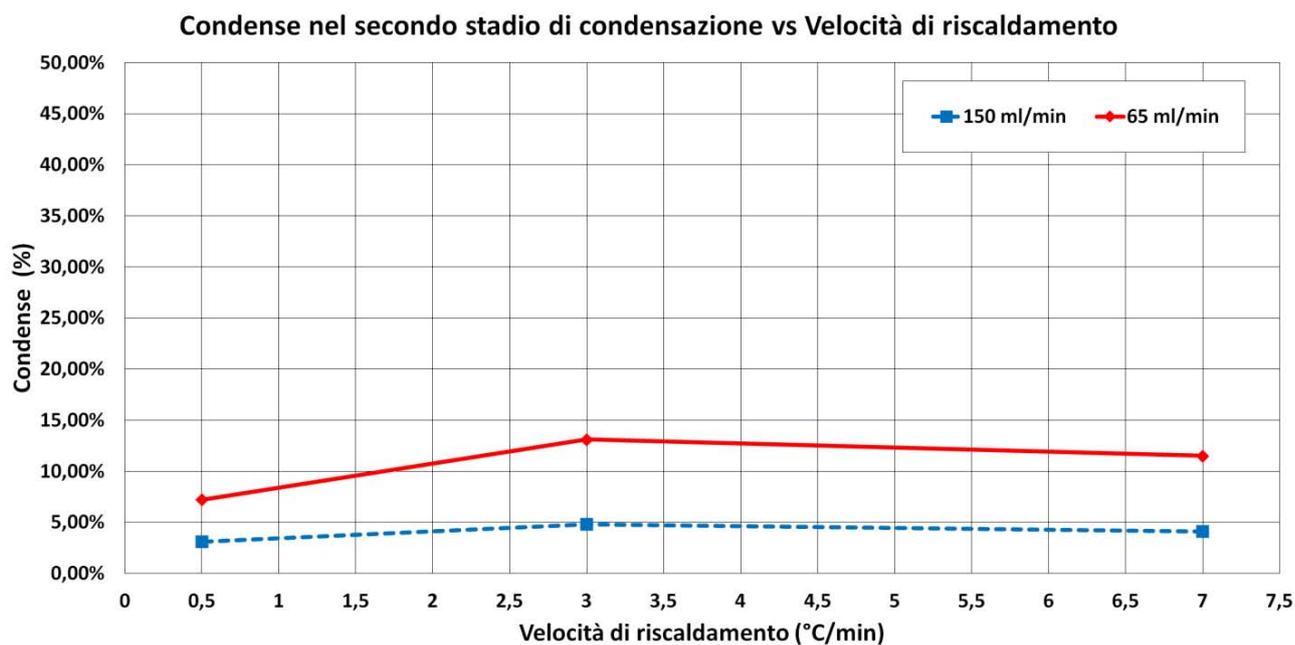


Figura 7.22: Andamento delle condense nel secondo stadio di condensazione ($18^{\circ}\text{C} < T < 20^{\circ}\text{C}$) in funzione della velocità di riscaldamento parametrico con la portata di inerte.

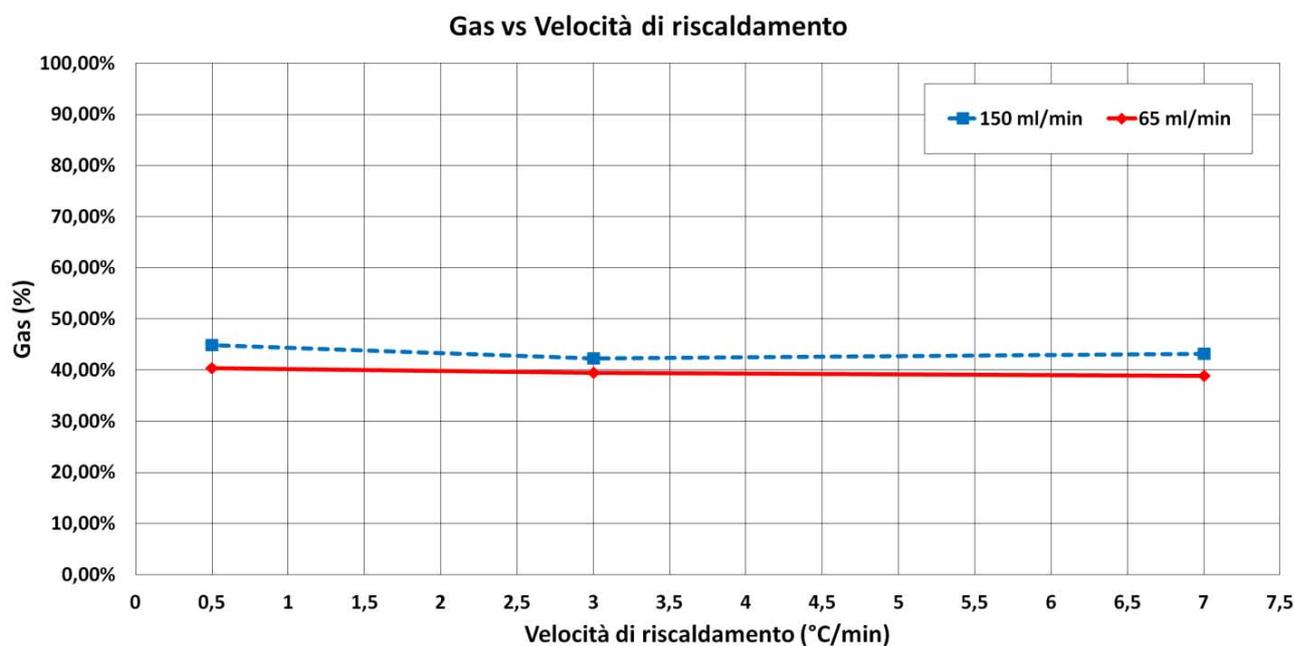


Figura 7.23: Andamento dei prodotti gassosi in funzione della velocità di riscaldamento parametrico con la portata di inerte.

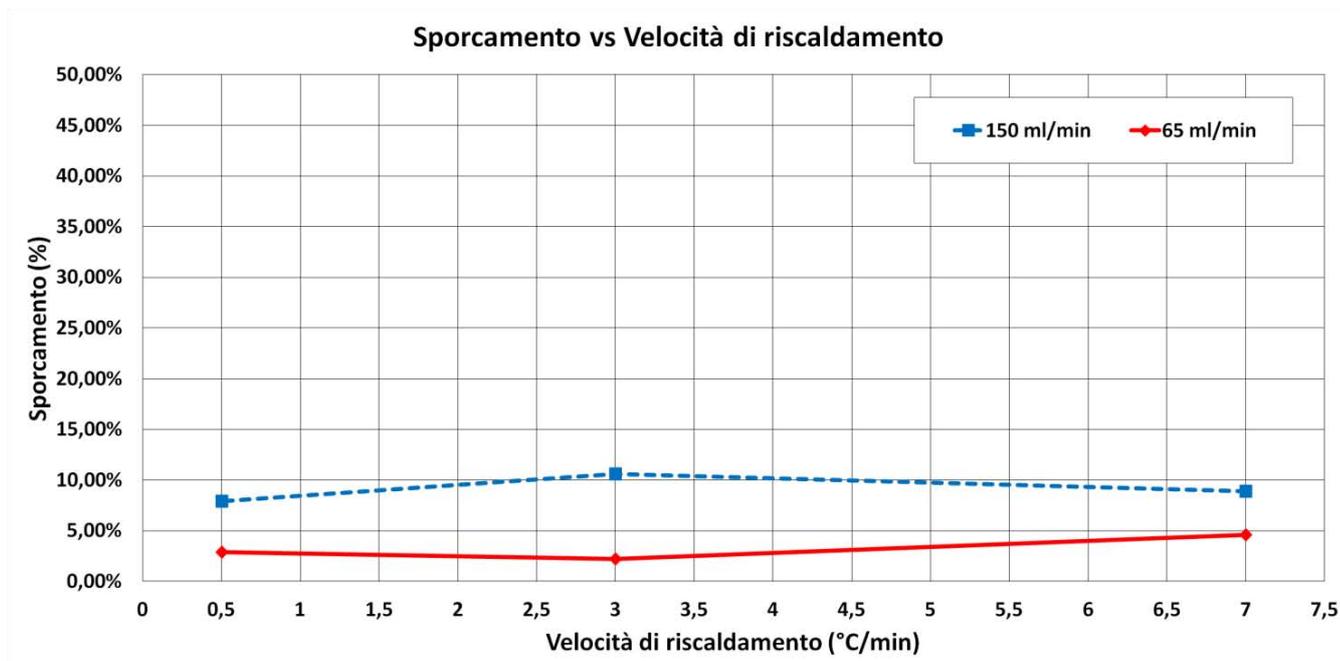


Figura 7.24: Andamento dello sporcamento in funzione della velocità di riscaldamento parametrico con la portata di inerte.

Le condense ottenute nel primo stadio di condensazione (Figura 7.20) aumentano all'aumentare della velocità di riscaldamento senza discostarsi troppo le une dalle altre al variare della portata di inerte. Anche in questo caso si sono riscontrate condense tra gli stadi di condensazione (Figura 7.21) che calano a velocità di riscaldamento elevate e risultano inferiori al diminuire del tempo di residenza dei gas nel reattore, come riscontrato per le prove condotte sul caffè. Le condense nel secondo stadio di condensazione (Figura 7.22) aumentano all'aumentare della velocità di riscaldamento e al diminuire della portata di inerte con un massimo a 3°C/min. L'andamento, simile a quello del polimero, ha una conversione massima del 13%. La percentuale di gas prodotti (Figura 7.23), ottenuti per differenza, non mostra grandi variazioni né al variare della velocità di riscaldamento né all'aumentare del tempo di residenza rimanendo costante ad un valore di circa 40-45%. Infine si è monitorato lo sporcamento globale nel sistema di reazione (Figura 7.24). Quest'ultimo non mostra avere un andamento ben definito al variare del Heating Rate ma si può affermare che maggiori tempi di residenza dei gas all'interno del reattore portano ad una considerevole diminuzione dello sporcamento.

Le condense nel secondo stadio di condensazione si sono messe a confronto per comprendere quali condizioni portino i maggiori benefici (massima produzione di olii). Le condense ottenute e diluite in diclorometano e sono messe a confronto in Figura 7.25.



Figura 7.25: Condense diluite in diclorometano. Da sinistra a destra: condense del polipropilene, condense del mix e condense del caffè.

In Figura 7.25 si nota come ci sia una gradazione nei colori delle condense ottenute: color chiaro per il polimero, scuro per il caffè e intermedio tra i due per il mix. Le quantità raffigurate non corrispondono alla quantità di olii ottenuti. Anche se si è utilizzata la stessa quantità di diclorometano una parte di questo è evaporata nel tempo. Per comprendere se il mix porta benefici nella formazione delle condense nel secondo stadio di condensazione si utilizza l'equazione 7.1 mettendo a confronto i risultati con i puri ottenuti, nelle varie condizioni operative, con quelli ottenuti con il mix. La Tabella 7.1 mette a confronto le varie percentuali che si ottengono.

Tabella 7.1: Confronto tra le percentuali di condense ottenute nel secondo stadio di condensazione tra i puri e il mix.

Q (ml/min)	HR (°C/min)	% PP	% caffè	% mix	% no mix
150	0,5	10,7	1,2	3,1	5,66
150	3	14,8	2,2	4,8	8,12
150	7	11,03	9,29	4,1	10,11
65	0,5	22,38	3,8	7,2	12,53
65	3	31,37	6,29	13,1	18,08
65	7	28,17	17,28	11,5	22,4

Q descrive la portata di elio utilizzata, HR rappresenta la velocità di riscaldamento (Heating Rare), % PP e % caffè sono le percentuali di condense ottenute nel secondo stadio di condensazione, % mix rappresenta le percentuali di condense ottenute nel secondo stadio dalle prove sperimentali sul mix mentre % no mix rappresenta la percentuale di condense che si otterrebbero se i due processi

fossero condotti separatamente utilizzando quantità equivalenti. L'ultima colonna (Tabella 7.1) mette in evidenza come, trattando i processi separatamente, le percentuali delle condense nel secondo stadio di condensazione aumentino notevolmente, portando a considerare la separazione dei due processi. In Figura 7.26 e 7.27 si mostrano graficamente gli andamenti del mix e del no mix.

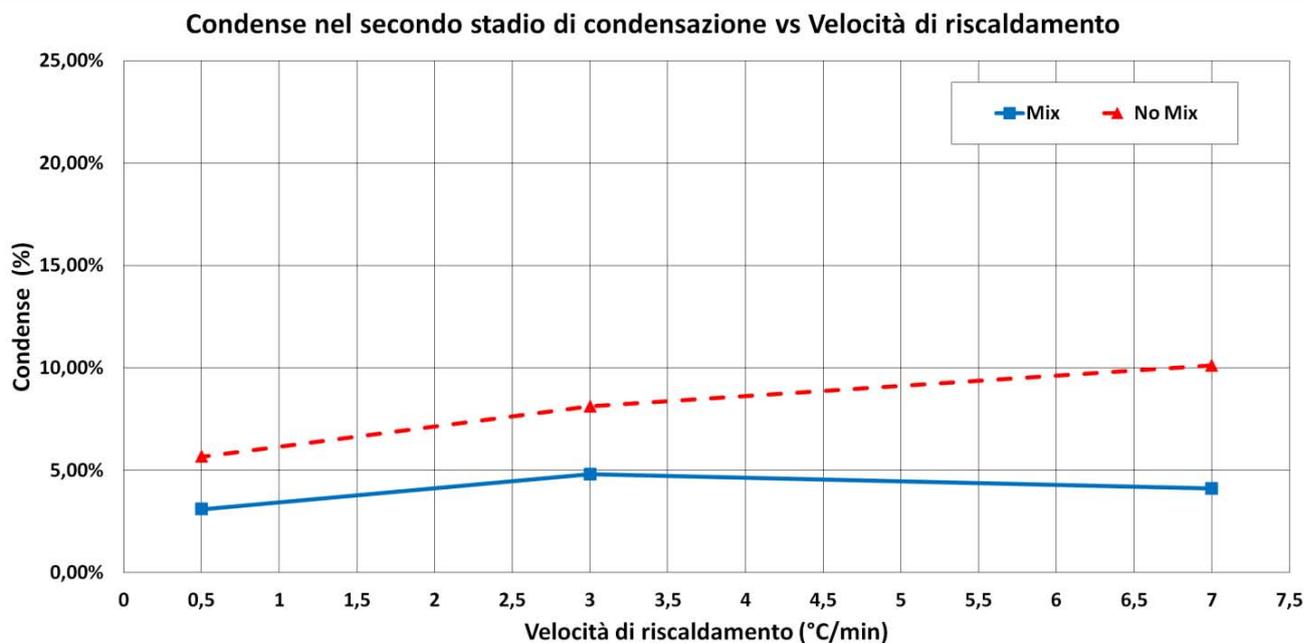


Figura 7.26: Confronto tra il mix e il no mix nell'andamento delle percentuali delle condense nel secondo stadio di condensazione in funzione della velocità di riscaldamento alla portata di 150 ml/min.

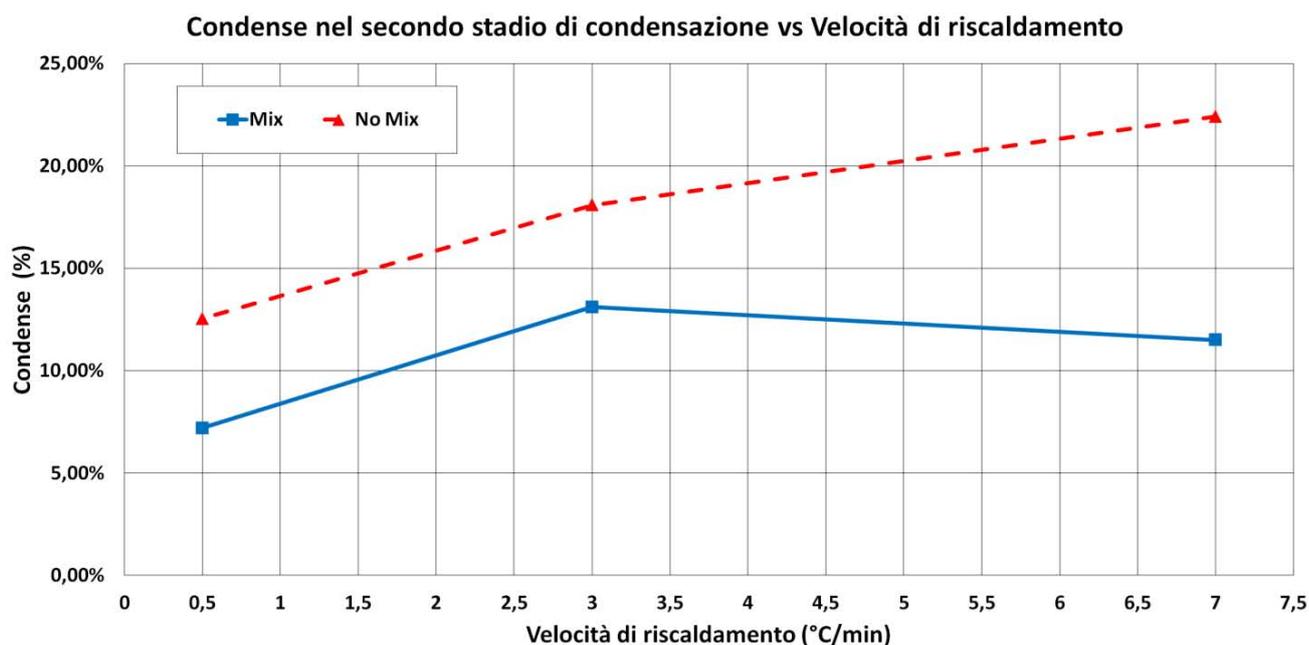


Figura 7.27: Confronto tra il mix e il no mix nell'andamento delle percentuali delle condense nel secondo stadio di condensazione in funzione della velocità di riscaldamento alla portata di 65 ml/min.

Come si nota nelle Figure 7.26 e 7.27 la separazione dei due processi porta ad incrementare, anche notevolmente, le percentuali di condense ottenute. Alla velocità di riscaldamento di 7°C/min e per portate di inerte pari a 150 ml/min si passa da una percentuale del 4% ad una leggermente superiore al 10% (Figura 7.26) mentre, per portate di inerte pari a 65 ml/min, da una percentuale del 11,5% a 22,4% (Figura 7.27).

Le prove condotte, sul polipropilene, sul caffè e sul mix di questi hanno permesso di delineare un comportamento globale atto a comprendere lo spostamento delle varie frazioni al variare di alcune condizioni operative. Da un'analisi comparata sulle condense del secondo stadio di condensazione tra i singoli elementi (caffè e polipropilene) e il loro mix, si nota come l'andamento delle condense del mix non porti benefici nella percentuale di queste condense ottenute (olii). Separando i due processi e lavorando in condizioni operative differenti si possono ottenere percentuali massime del 30% per il polimero e del 17% per il caffè.

Conclusioni

L'indagine sperimentale ha comportato la realizzazione di un impianto di pirolisi su scala di laboratorio per studiare il comportamento della cialda di caffè esausta fornita da Illycaffè S.p.A.. Si è delineato l'andamento del polipropilene, del caffè e del mix dei due al variare di alcune condizioni operative monitorando sia i prodotti gassosi rilasciati della decomposizione termica sia le varie frazioni condensate.

Prima della realizzazione dell'impianto sperimentale si sono effettuate delle simulazioni con *COMSOL Multiphysics* per comprendere la fluidodinamica del forno di pirolisi e del condensatore da progettare e capire, in stato stazionario, il comportamento termico di entrambi. A seguito delle simulazioni si sono decise alcune variabili costruttive e operative che si sono utilizzate per la realizzazione dei pezzi necessari alla messa in funzione dell'impianto sperimentale. Realizzate le componenti è stato montato l'impianto e condotte le prove termiche in dinamico sul reattore. Parallelamente numerosi test in DSC sono stati necessari per delineare il comportamento termico del materiale oggetto di studio. Nei test effettuati si è caratterizzata la risposta del polimero, del caffè e del mix reale della cialda con diverse politiche di riscaldamento $T(t)$ in atmosfera inerte. L'andamento del polimero ha permesso di ottenere il punto di fusione ($153,53^{\circ}\text{C}$), il momento in cui il polimero inizia a degradare (375°C) e il punto di massima degradazione (450°C). Il termogramma del caffè ha mostrato due picchi di fusione ravvicinati rispettivamente alla temperatura di 150°C e 175°C . Probabilmente relativi alle due componenti principali: mannan emicellulosa. Il mix ha delineato un comportamento intermedio tra il caffè e il polipropilene.

I test si sono suddivisi in due step: il primo intento a monitorare la modalità di produzione di idrocarburi dei singoli componenti della cialda di caffè identificando i gas liberati mentre, il secondo, intento a raccogliere e analizzare le varie frazioni ottenute dal sistema di condensazione.

Il monitoraggio nella produzione di idrocarburi ha mostrato una dinamica differente tra polimero e caffè: il polipropilene degrada a temperature di $350 - 375^{\circ}\text{C}$ con modalità distinte a seconda della storia termica impostata, con un picco nella degradazione a circa 450°C , producendo una grande quantità di idrocarburi alifatici lineari tra cui il propilene (unità base nella produzione del polipropilene); il caffè si è dimostrato meno "stabile" nella produzione di idrocarburi liberandoli a temperature decisamente inferiori ($250 - 275^{\circ}\text{C}$) con un massimo alla temperatura di $450 - 500^{\circ}\text{C}$, producendo non solo idrocarburi alifatici (alcani e alcheni) leggeri ($< \text{C}_6$) ma anche altri gas come

idrogeno e monossido di carbonio. L'analisi dei gas ha dimostrato la possibilità di produrre gas combustibili dalla pirolisi del caffè e polipropilene.

Messo a punto il sistema di condensazione le condense nei vari stadi di condensazione hanno permesso di delineare un comportamento generale delle frazioni ottenute. I test si sono effettuati nelle condizioni ottimali individuate durante un lavoro sperimentale preliminare, impostando la temperatura Set Point a 450°C. Gli andamenti monitorati hanno dato un'idea semiquantitativa su come trattare le componenti della cialda esausta per massimizzare le condense nel secondo stadio di condensazione (oli). Il polipropilene ha mostrato una produzione massima, leggermente superiore al 30%, con una velocità di riscaldamento di 3°C/min e una portata di inerte di 65 ml/min. Gli oli ottenuti dal caffè crescono all'aumentare del Heating Rate e al diminuire della portata; nei test la massima percentuale ottenuta è stata del 17% alla velocità di riscaldamento di 7°C/min con una portata alimentata di 65 ml/min. La copiolisi tra polipropilene e caffè non ha portato benefici nell'aumentare la percentuale di oli prodotti. La percentuale massima ottenuta è del 13% con una velocità di riscaldamento pari a 3°C/min e una portata di inerte di 65 ml/min. I valori ottenuti nella copiolisi risultano sempre inferiore a quelli che si ottengono trattando i processi separatamente. Lavorando separatamente, nelle condizioni di massima produzione, la percentuale di olii aumenta notevolmente: alla velocità di riscaldamento di 7°C/min e per portate di inerte pari a 150 ml/min si passa da una percentuale del 4% (nella copiolisi) ad una leggermente superiore al 10% lavorando separatamente mentre, per portate di inerte pari a 65 ml/min, da una percentuale del 11,5% a 22,4%.

Sfortunatamente non si sono condotte un numero di prove sufficienti da monitorare la riproducibilità dei dati ottenuti costruendo l'intervallo di variabilità nelle frazioni raccolte. Per i lavori futuri si consiglia di focalizzarsi su questo aspetto analizzando le frazioni raccolte per caratterizzare gli olii e comprendere quali politiche di riscaldamento possono portare ad ottenere un prodotto comparabile con un olio combustibile.



Polypropylene HH450FB

Polypropylene Homopolymer

Description

HH450FB is a polypropylene homopolymer intended for fibre applications

Applications

HH450FB has been developed especially for applications like:

Spunbonded nonwovens

Special features

Very high flow
Controlled rheology
Easy processability
Anti-gasfading stabilisation

Optimised neutral colour appearance
Optimal resin purity
Optimal product consistency

Physical Properties

Property	Typical Value <small>Data should not be used for specification work</small>	Test Method
Melt Flow Rate (230 °C/2,16 kg)	37 g/10min	ISO 1133
Melting temperature	161 - 165 °C	ISO 3146
Molecular weight distribution	Narrow	

Storage

HH450FB should be stored in dry conditions at temperatures below 50°C and protected from UV-light. Improper storage can initiate degradation, which results in odour generation and colour changes and can have negative effects on the physical properties of this product.

More information on storage is found in our Safety Data Sheet.

Safety

The product is not classified as a dangerous preparation.

Please see our Safety Data Sheet for details on various aspects of safety of the product.

Recycling

The product is suitable for recycling using modern methods of shredding and cleaning. In-house production waste should be kept clean to facilitate direct recycling.



Polypropylene
HH450FB

Related Documents

The following related documents are available on request, and represent various aspects on the usability, safety, recovery and disposal of the product.

Recovery and disposal of polyolefins
Information on emissions from processing and fires
Safety Data Sheet
Statement on compliance to food contact regulations
Statement on chemicals, regulations and standards

Disclaimer

The product(s) mentioned herein are not intended to be used for medical, pharmaceutical or healthcare applications and we do not support their use for such applications.

To the best of our knowledge, the information contained herein is accurate and reliable as of the date of publication, however we do not assume any liability whatsoever for the accuracy and completeness of such information.

Borealis makes no warranties which extend beyond the description contained herein. Nothing herein shall constitute any warranty of merchantability or fitness for a particular purpose.

It is the customer's responsibility to inspect and test our products in order to satisfy itself as to the suitability of the products for the customer's particular purpose. The customer is responsible for the appropriate, safe and legal use, processing and handling of our products.

No liability can be accepted in respect of the use of Borealis' products in conjunction with other materials. The information contained herein relates exclusively to our products when not used in conjunction with any third party materials.

Riferimenti Bibliografici

- [1] <http://www.plasticseurope.it/lindustria-della-plastica/dati-di-mercato.aspx>
- [2] <http://ec.europa.eu/environment/waste/>
- [3] W. Kaminsky, J. Anal. Appl. Pyrol, 1985, **8**, 439.
- [4] P. T. Williams and E. A. Williams, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Volume 51, Issues 1-2, July 1999, Pages 107-126.
- [5] S.-S. Kim and S. Kim, Chemical Engineering Journal, Volume 98, Issues 1-2, 15, March 2004, Pages 53-60.
- [6] S. H. Jung et al, Fuel Processing Technology, Volume 91, 2010, Pages 277–284.
- [7] M. Pedrel and W. Kaminsky, Polymer Degradation and Stability, Volume 70, 2000, Pages 373-385.
- [8] V. Cozzani, C. Nicoletta, M. Rovatti and L. Tognotti, Ind. Eng. Chem. Res., 1997, **36**, Pages 342-248.
- [9] Y. Lui, J. Quan and J. Wang, Fuel Processing Technology, Volume 63, 2000, Pages 45–55.
- [10] M. Della Zassa, M. Favero, P. Canu, J. Anal. Appl. Pyrolysis, Volume 87, 2010, Pages 248–255.
- [11] Fast pyrolysis of coffee grounds: Characteristics of product yields and biocrude oil Quality
Jin Pil Bok a, Hang Seok Choi b,* , Yeon Seok Choi c, Hoon Chae Park c, Seock Joon Kim c.
- [12] D.P.C.M. 12 marzo 2002, n.60, in materia di “Disciplina delle caratteristiche merceologiche dei combustibili aventi rilevanza ai fini dell'inquinamento atmosferico, nonché delle caratteristiche tecnologiche degli impianti di combustione”, Allegato 3.
- [13] Pyrolysis of biomass by thermal analysis–mass spectrometry (TA–MS) Y.F. Huang a, W.H. Kuan b, P.T. Chiueh a, S.L. Lo a, Energy Conversion and Management Balat.
- [14] S. I. Mussatto, L. M. Carneiro, J. P.A. Silva, I. C. Roberto and J. A. Teixeira, Carbohydrate Polymers, Volume 83, 2011, Pages 368–374.
- [15] Jin Pil Bok, Hang Seok Choi, Yeon Seok Choi, Hoon Chae Park and Seock Joon Kim, Energy, Volume 47, 2012, Pages 17-24.
- [16] G.A. Romeiro, E.C. Salgado, R.V.S. Silva, M.K.-K. Figueiredo, P.A. Pinto, R.N. Damasceno, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Volume 93, 2012, Pages 47–51.
- [17] G.A. Romeiro, R.N. Damasceno, H. Lutz, M. Kutubuddin, E. Bayer, Fresenius Environmental Bulletin 9 (1999) 163–170.

- [18] G.A. Romeiro, R.N. Damasceno, H. Lutz, M. Kutubuddin, E. Bayer, *Bioresource Technology* **74** (2000) 103–107.
- [19] G.A. Romeiro, G.E.G. Vieira, R.N. Damasceno, M.S. Santos, C.N. Kunigami, E. Bayer, M. Kutubuddin, *Advances Food Science* **22** (5/6) (2000) 170-177.
- [20] G.A. Romeiro, K.-K. Figueiredo, R.N. Damasceno, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **86** (2009) 53-57.
- [21] Mustafa Balat, Mehmet Balat, Elif Kirtay and Havva Balat, *Energy Conversion and Management* **50** (2009) 3147-3157.
- [22] Ondřej Masšek, Miki Konno, Sou Hosokai, Nozomu Sonoyama, Koyo Norinaga and Jun-ichiro Hayashi, *Biomass and Bioenergy*, Volume 32, 2008, Pages 78-89.
- [23] Elena Zanella, Indagine sperimentale sulla copiolisi a bassa temperatura di polipropilene e caffè.
- [24] Gersten J., Fainberg V., Hetsroni G., Shindler Y., *Fuel* **79** (2000) 1679-1686.
- [25] Chowlu A., Reddy P. K., Ghoshal A.K., *Thermoc Acta* **485** (2009) 20-25.
- [26] Masek O., Konno M., Hosokai S., Sonoyama N., Norinaga K., Hayashi J., *Biomass Bioenergy* **32** (2008) 78-89.

Ringraziamenti

Cinque anni presso l'università sono volati e sono stati, senza dubbio, gli anni più interessanti fino ad ora vissuti. Ripensare al percorso svolto dal primo giorno fino ad oggi mi fa tornare alle mente tutte le persone e gli eventi che hanno reso il viaggio un susseguirsi di momenti piacevoli. Prima di tutto la mia famiglia che mi ha permesso di poter svolgere la carriera universitaria senza alcun vincolo incitandomi a non rinunciare a nulla e appoggiando ogni mia decisione. I miei cari amici Giacomo, Sofia e Elena (Baba) che più di tutti hanno sopportato me e i miei discorsi, a dir loro, sconnessi. Il gioco delle carte che, evolvendosi negli anni da briscola a scopone, ha riempito (e riempie tutt'ora) ogni momento disponibile insieme a quei tre Max, Pace e Pippo. Come dimenticare i momenti di gioco intervallati dallo studio. Tutti i miei amici di Solesino che, anche se conosciuti da poco, si sono dimostrati essere veramente fantastici. Al gruppo del laboratorio che ha lavorato al mio fianco, nonostante il mio carattere stressante, rendendo il periodo di tesi uno dei più belli e formativi. Ovviamente un grazie va al Prof. Paolo Canu che mi ha dato la possibilità di lavorare sull'argomento. Infine ringrazio tutte le persone che si sono incrociate solo per poco tempo e quelle che ci sono sempre state e ci saranno ancora per molto che hanno contribuito a rendermi la persona che sono oggi.