

Pirolisi: una tecnologia emergente per il trattamento dei rifiuti in plastica

In accordo ai principi dell'Economia Circolare è necessario ridurre il consumo di materie prime ed aumentare la percentuale di riciclo dei rifiuti. A tal fine, sono stati emanati numerosi decreti che incentivano il riciclo, con grande attenzione ai rifiuti in plastica [1]. Le materie plastiche infatti permeano completamente le nostre vite, essendo uno dei materiali più diffusi sui mercati economici e tra

gli inquinanti più persistenti ed invasivi sulla Terra. I 368 Mt di plastica prodotte nel 2019 a livello mondiale con trend sempre in aumento, infatti, sono spesso smaltite in modo inappropriato causando gravi problemi ambientali [2]: ad esempio, dai 5 ai 13 Mt di plastica finiscono in mare andando a costituire il 40-80% del così detto *marine litter* [3] (fig.1).

In Europa, uno dei continenti più virtuosi,

nel 2019 sono state raccolte 29,1 Mt di rifiuti in plastica post consumo (fig.2), ma solo 32,5 %p/p sono state sottoposte a riciclo, mentre la rimanente parte (la quota maggiore) va ancora a termovalorizzazione o smaltimento in discarica [2]. Aumentare il tasso di riciclo meccanico è complesso e rappresenta una vera e propria sfida nel settore della gestione dei rifiuti in plastica. Tale difficoltà è legata alla complessità tecnologica



Fig.1: Plastica recuperata durante una campagna di raccolta su una spiaggia italiana



Fig.2: Rifiuti in plastica da imballaggio in avvio a impianto di selezione

nel separare miscugli polimericamente eterogenei (ad esempio nel caso della raccolta degli imballaggi in plastica), la presenza di additivi e polimeri ingegnerizzati, gli sbocchi di mercato delle resine da riciclo limitati a poche tipologie di plastica.

Per raggiungere i tassi di riciclo degli imballaggi in materiali quali vetro, carta, acciaio e alluminio che si attestano tra il 70-80 p/p% dell'immesso al consumo [4], e garantire il pieno sviluppo di un'economia circolare per la plastica risulta quindi evidente che sia necessaria una combinazione di opzioni complementari per ottenere tassi di riciclo elevati.

Presso il mondo dell'industria e della ricerca ma anche presso i tavoli decisori comincia ad affermarsi l'idea che il riciclo chimico possa colmare un vuoto nella gestione del fine vita della plastica, integrare le altre opzioni esistenti preservando risorse preziose e contribuendo alla creazione di un'economia circolare a basse emissioni di carbonio. Il riciclo chimico delle plastiche consiste nella scomposizione dei polimeri nei monomeri di partenza o nella loro conversione in altre molecole più piccole che possono essere utilizzate come materie prime nelle industrie chimiche, petrolchimiche o direttamente come combustibile [5]. Il termine chimico è usato, infatti, proprio in virtù del fatto che, durante questo processo, avviene una vera e propria alterazione dei legami all'interno della struttura chimica del polimero

stesso.

Il riciclo chimico o riciclo terziario può essere di tipo meramente chimico (glicolisi, metanlisi e ammonolisi) oppure di tipo termochimico (idrogenazione, gassificazione e pirolisi).

Da un punto di vista teorico, il riciclo chimico dovrebbe essere la tecnica favorita fra le varie tipologie di riciclo, in quanto dovrebbe consentire alla fine di ottenere un prodotto con caratteristiche equivalenti a quelle dei polimeri vergini o dei composti chimici di sintesi (fig.3).

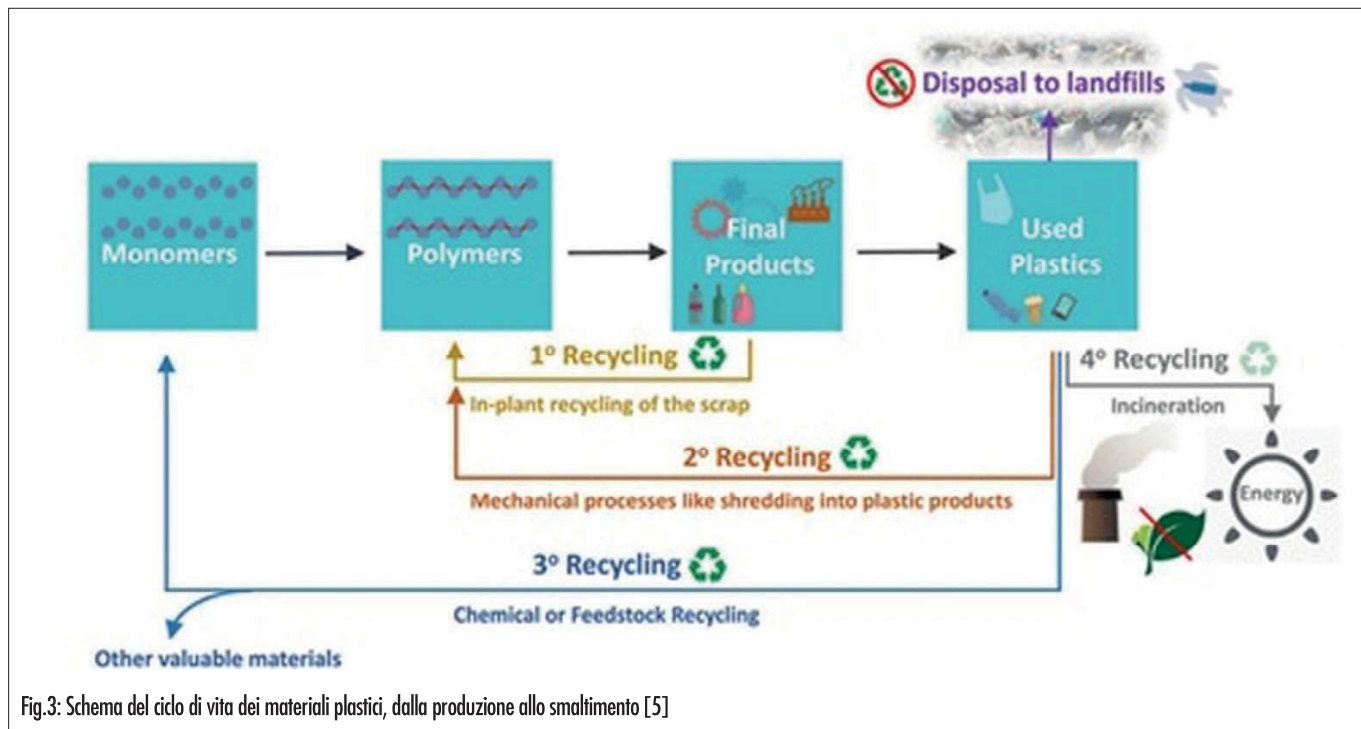
Tuttavia ad oggi non lo è, principalmente per la difficoltà tecnologica o la non convenienza economica nel separare e purificare la miscela di componenti che si ottiene a valle di questo processo, nonché per la possibile presenza, nei prodotti, di inquinanti di difficile rimozione. Processi di depolimerizzazione il cui obiettivo è riconvertire le plastiche in monomeri per la produzione di plastiche vergini sono applicabili a certe tipologie di rifiuti plastici monocomponenti come il PMMA e il PET che però sono già riciclati molto bene meccanicamente e hanno il vantaggio di un mercato del riciclo consolidato. Al momento l'esempio più comune di riciclo chimico in Europa è rappresentato dall'uso della plastica da imballaggio in altoforni, all'interno dei quali le materie plastiche vengono gassificate in syngas e vanno a sostituire coke, carbone o gas naturale come riducente per la conversione di minerali ferrosi e altri metalli ossidati in metalli puri.

Nonostante queste difficoltà, il riciclo chimico, e la pirolisi in particolare, è una tecnologia estremamente promettente, complementare al riciclo meccanico, che può aiutare a evitare che rifiuti in plastica impossibili da riciclare in maniera sostenibile attraverso processi meccanici vengano bruciati o smaltiti in discarica. La pirolisi, ovviamente, non deve essere limitata al trattamento della plastica da imballaggio ma è applicabile alle molteplici categorie merceologiche di resine presenti sul mercato.

Esempi di flussi idonei per la pirolisi includono:

- miscugli di plastiche eterogenee che non è possibile, tecnologicamente o economicamente, separare ulteriormente;
- plastiche laminate e composite impossibili da separare nelle varie componenti;
- plastiche di bassa qualità le cui proprietà fisiche sono state compromesse dall'esposizione ad agenti chimici o atmosferici (ad esempio, plastica da *marine litter*);
- plastiche contaminate da alimenti, terra, carta, metalli, ecc. (la presenza significativa di eteroatomi, atomi diversi da C e H, nella carica in ingresso al processo riduce però la qualità dei prodotti finali soprattutto in caso di un loro utilizzo come combustibili).

Per concludere, la maggiore sfida della pirolisi, e del riciclo chimico in generale, è il destino finale dei prodotti



ottenuti. Infatti, nonostante i prodotti, e in particolare l'olio di pirolisi, raramente possono essere usati così come sono (soprattutto nel caso del trattamento di miscugli complessi di plastiche eterogenee), si possono prevedere processi di upgrading (es. alchilazione, idrogenazione) o di separazione dei composti di interesse (es. distillazione) che ne

permettano la valorizzazione. Ad esempio, dalle plastiche stireniche si produce con buone rese stirene, che una volta separato dalle altre decine di composti presenti nell'olio, può essere utilizzato per produrre nuovamente polistirene [6]. La pirolisi catalitica può aiutare sotto questo aspetto come nel caso dell'industria petrolchimica dove sono state

sviluppate e trovano largo impiego le zeoliti sintetiche. Le zeoliti sono solidi a struttura cristallina caratterizzate da una rete tridimensionale di pori interconnessi, il cui diametro e forma sono determinanti nella selezione dei composti in grado di attraversarli e subire quindi l'azione catalitica nei siti acidi. L'utilizzo delle zeoliti come catalizzatori nei processi di pirolisi può restringere l'ampio range di composti ottenuti favorendo le rese di quelli desiderati e inibendo anche la formazione di inquinanti (fig.4) [6]. Almeno inizialmente per favorire lo sviluppo di queste tecnologie, si potrebbe prevedere l'introduzione di una serie di misure incentivanti che permettano la re-immissione dell'olio di pirolisi nella lavorazione del petrolio da parte delle raffinerie oppure che favoriscano l'integrazione con gli impianti chimici esistenti per l'utilizzo delle materie prime e dei monomeri prodotti dagli impianti di pirolisi.

Infine, mentre per olio e gas nonostante le difficoltà enunciate sono ben tracciate le strade da seguire, il terzo prodotto della pirolisi, il residuo solido char, è per lo più considerato un prodotto indesiderato. Sfortunatamente le sue rese nella pirolisi di alcune tipologie di plastiche arrivano anche ad oltre il 20%: è quindi importante valutare i suoi possibili impieghi sfruttandone l'elevato potere calorifico e le sue caratteristiche chimico-fisiche, in modo da centrare appieno le sfide e le potenzialità del riciclo chimico.

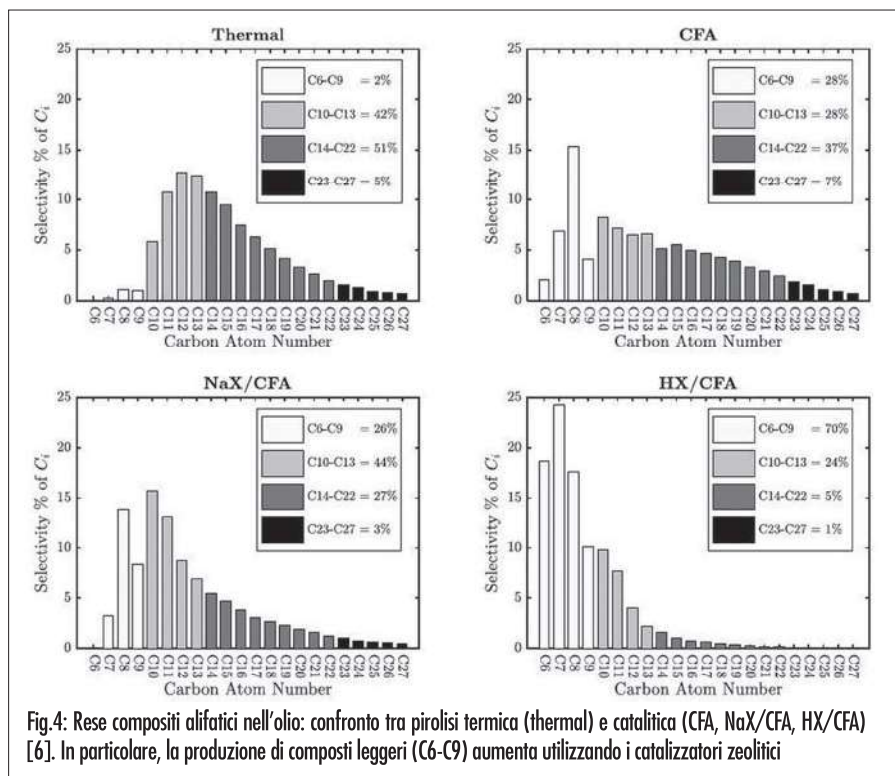


Fig.4: Rese composti alifatici nell'olio: confronto tra pirolisi termica (thermal) e catalitica (CFA, NaX/CFA, HX/CFA) [6]. In particolare, la produzione di composti leggeri (C6-C9) aumenta utilizzando i catalizzatori zeolitici

Pyrolysis: an emerging technology in the treatment of plastic waste

The compliance to the principles of Circular Economy calls for a reduction of consumption of raw materials and an increase in the fraction of waste recycling. Several regulations have been issued to this aim that encourage recycling, with a special focus on plastic waste [1]. As a matter of fact, plastic materials are deeply intertwined with our lives, since they are among the most widespread materials on the market and rank among the most persistent and invasive polluting agents on Earth.

Indeed the 368 Mt of plastic produced worldwide in 2019 – an ever increasing trend – are often disposed of inadequately, thus causing severe environmental problems [2]: for instance, 5 to 13 Mt of plastic end up in the seas, thus building up to 40-80% of the so-called *marine litter* (fig.1). In Europe, which is among the most virtuous continents in this respect, 29.1 Mt of plastic waste were collected after being used in 2019 (fig.2), but just a weight fraction of 32.5% was recycled, while the remaining part (i.e. the majority of the total) is still conveyed to waste-to-energy plants or to landfills [2]. Increasing the rate of mechanical recycle is complicated and represents a real challenge in the field of plastic waste management.

This difficulty is related to the technological complexity inherent in the separation of heterogeneous polymer mixtures (for instance, in the case of plastic packaging), the presence of additives and engineered polymers, the limited market outlets for recycled resins, restricted to a few types of plastic.

It is therefore evident that, in order to reach recycling rates comparable to those of packaging made with materials such as glass, paper, steel and aluminium – now standing at a weight fraction of 70-80% of the material initially released on the market [4] – and guarantee the full development of a circular economy of plastic materials, a combination of complementary options is necessary to obtain high recycling rates.

Both in the industrial and research environments, as well as at the level of decision-makers, the emerging belief is the idea of chemical recycling as the way to fill the gap in the management of the end-of-life for plastic and to supplement the other existing options, saving valuable resources and contributing to the creation of a low-carbon circular economy.

Chemical recycling of plastic consists in breaking down polymers to their initial monomers or in the conversion

into smaller molecules, which can be used as raw material in the chemical and petrochemical industries or directly as a fuel [5]. Indeed, the term ‘chemical’ is used on the account that during this process a true modification of the bonds occurs in the chemical structure of the polymer. The nature of chemical, or tertiary, recycling can be purely chemical (glycolysis, methanolysis and ammonolysis) as well as thermochemical (hydrogenation, gasification and pyrolysis).

In theoretical terms, chemical recycling should be the technique of choice among the various types of recycling, since it should ultimately yield a product featuring properties equivalent to those of the virgin polymers or the synthetic chemical compounds (fig.3).

Nevertheless, this is not currently the case, mainly due to the technological challenges and lack of economical efficiency of the separation and purification of the mixture of components obtained as a result of this process, as well as to the possible presence of pollutants hardly removable from the products. Depolymerization processes whose aim is the conversion of plastics into monomers for the production of virgin plastics can be applied to specific, single-component types of plastic waste as PMMA and

PET, but these are already efficiently recycled by means of mechanical processes and they benefit of a well-established recycle market. At the moment, the most common example of chemical recycling in Europe consists in the use of plastic packaging in blast furnaces, where plastic materials are gasified and transformed in syngas so to replace coke, coal or natural gas as a reducing agent in the conversion of iron minerals or other oxidized metals into pure metals.

Despite these issues, chemical recycling and especially pyrolysis is a very promising technology, complementary to mechanical recycling, and can help in avoiding that plastic waste is burned or sent to landfill when sustainable recycling by means of mechanical processes is impossible. Obviously, pyrolysis should not be limited to the treatment of packaging plastic, but it can be applied to a variety of resins in the many product categories available on the market.

Examples of materials suitable for pyrolysis include:

- Mixtures of heterogeneous plastics that result technologically or economically impossible to separate further;
- Laminate and composite plastics that are impossible to separate into their individual components;
- Low-quality plastics whose physical properties have been compromised by the exposure to chemical or environmental agents (for instance, *marine litter* plastic);
- Plastics contaminated by food, soil, paper, metals, etc. (a significant presence of heteroatoms, i.e. atoms other than C and H, in the materials fed into the process can reduce the quality of the final product, especially when they are used as a fuel).

As a final remark, the greatest challenge in pyrolysis and in chemical recycling in general is the final destination of the products thus obtained. Indeed, although these products –

and pyrolysis oil in particular – can rarely be used as they are (especially when treating complex mixtures of heterogeneous plastics), one can design upgrading (e.g. alkylation or hydrogenation) or separation processes (e.g. distillation) that can enhance the value of the product. For instance, styrene can be produced quite efficiently from styrene plastics, and after being separated from the tens of compounds in the oil, styrene can be used again to produce polystyrene [6]. Catalytic pyrolysis can help in this regard, as well as in the petrochemical industry, where synthetic zeolites have been developed and have found a wide area of application.

Zeolites are crystalline solids featuring a three-dimensional structure of interconnected pores, whose diameter and shape are crucial in selecting the compounds that can go through them and hence undergo the catalytic action in the acid sites. The use of zeolites as catalysts in pyrolysis processes can restrict the wide range of compounds obtained in the process, favouring the production of the favoured ones and also inhibiting the formation of pollutants (fig.4) [6].

At least in the initial stage, in order to encourage the development of these technologies, one could foresee the introduction of a series of incentives allowing the re-injection of pyrolysis oil in refineries in the context of oil processing, or favouring their integration with the existing chemical plants for the use of raw materials and monomers produced in pyrolysis reactors.

Finally, while a clear path is outlined for oil and gas despite the difficulties discussed previously, the third product of pyrolysis, i.e. the solid *char* residue, is mostly considered as an unwanted product.

Unfortunately its yield in the pyrolysis of some types of plastics can reach up to and beyond 20%: Therefore it is important to evaluate the opportunities of use, exploiting its high

calorific value and its chemical-physical features, in order to fully meet the challenges and potential of chemical recycling.

BIBLIOGRAPHY

[1] *Communication of the Committee to the European Parliament, European Council, European Economic and Social Committee, and European Committee of the Regions concerning the monitoring framework for circular economy, 2018.*

[2] *PlasticsEurope, Plastics the Facts 2020 - an analysis of European plastics production, demand and waste data, 2020.*

[3] *M. E. Iñiguez, J. A. Conesa, and A. Fullana, "Marine debris occurrence and treatment: A review," Renew. Sustain. Energy Rev., vol. 64, pp. 394–402, 2016.*

[4] *Fondazione per lo sviluppo sostenibile, FISE UNICIRCULAR. L'Italia del Riciclo, Rapporto2020.*

[5] *M. Okan, H. Murat Aydin, M. BarSBay. Current approaches to waste polymer utilization and minimization: a review, Journal of Chemical Technology & Biotechnology, Volume 94, Issue 1 p. 8-21, 2018.*

[6] *M. Cocchi, D. De Angelis, L. Mazzeo, P. Nardozi, V. Piemonte, R. Tuffi, S. Vecchio Cipriotti. Catalytic Pyrolysis of a Residual Plastic Waste Using Zeolites Produced by Coal Fly Ash. Catalysts 2020, 10, 1113.*

All the mentioned figures refer to the Italian version

Fig.1: Plastic collected during a collection campaign on an Italian beach

Fig.2: Packaging plastic waste to be sent to a sorting plant

Fig.3: Sketch of plastic material life cycle, from production to disposal [5]

Fig.4: Aliphatic compound yields in oil: comparison between thermal pyrolysis and catalytic (CFA, NaX/CFA, HX/CFA) pyrolysis [6]. In particular the production of particular light compounds (C6-C9) increases by using zeolitic catalysts