



Ricerca di Sistema elettrico

Sviluppo di catalizzatori zeolitici da coal fly-ash: applicazione per la cattura della CO₂ e la produzione di miscele idrocarburiche via cracking catalitico di plastiche da rifiuti

Gabriele Verrecchia, Riccardo Tuffi, Doina De Angelis, Lorenzo Cafiero

SVILUPPO DI CATALIZZATORI ZEOLITICI DA COAL FLY-ASH: PRODUZIONE DI MISCELE IDROCARBURICHE VIA CRACKING CATALITICO DI PLASTICHE DA RIFIUTI

Gabriele Verrecchia¹, Riccardo Tuffi², Doina De Angelis², Lorenzo Cafiero²

1 Università degli Studi di Roma

2 ENEA

Settembre 2018

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2017

Area: Generazione di energia elettrica con basse emissioni di carbonio

Progetto B.2: Polo Tecnologico del Sulcis: Tecnologie e Metodologie 'Low Carbon' e Edifici ad energia quasi zero(nZEB)

Parte A1: Tecnologie per impiantistica energetica 'Low carbon'

Obiettivo c.2: Applicazione del processo di 'Calcium Looping' nell'industria di potenza ed 'energy intensive'

Task.2 Studi e sperimentazione di valorizzazione di materiali esausti provenienti dal processo CaL, di ceneri da gassificazione e scorie provenienti da BOF (Basic Oxygen Furnace) per la minimizzazione dell'impatto ambientale di processi industriali

Responsabile del Progetto: Dr.ssa Franca Rita Picchia, ENEA

Indice

| | |
|--|----|
| SOMMARIO..... | 5 |
| 1 INTRODUZIONE..... | 6 |
| 2 PRODUZIONE, CLASSIFICAZIONE E UTILIZZO DELLE CLOAL FLY ASHES (CFA)..... | 6 |
| 2.1 CLASSIFICAZIONE..... | 7 |
| 2.2 SMALTIMENTO ED USO DELLE CFA..... | 7 |
| 2.2.1 <i>Smaltimento</i> | 7 |
| 2.2.2 <i>Uso</i> | 8 |
| 3 SINTESI DI ZEOLITI DA CFA..... | 9 |
| 3.1 ZEOLITI E LORO APPLICAZIONI..... | 9 |
| 3.2 STRUTTURE DEI FRAMEWORK DELLE ZEOLITI..... | 10 |
| 3.3 PROCESSO DI ZEOLITIZZAZIONE..... | 12 |
| 3.4 METODI DI SINTESI DI ZEOLITI A PARTIRE DA CFA..... | 13 |
| 3.5 EFFETTI DEI PARAMETRI DI SINTESI..... | 14 |
| 3.5.1 <i>Rapporto SiO₂/Al₂O₃ della CFA iniziale</i> | 14 |
| 3.5.2 <i>Effetto del tipo di cationi di bilancio</i> | 14 |
| 3.5.3 <i>Concentrazione di NaOH</i> | 14 |
| 3.5.4 <i>Effetto del tempo di sintesi</i> | 15 |
| 3.5.5 <i>Effetto della temperatura</i> | 15 |
| 3.5.6 <i>Effetto dell'acqua</i> | 15 |
| 3.5.7 <i>Effetto dell'agitazione</i> | 15 |
| 4 ESPERIMENTI FATTORIALI PER LA SINTESI DI STRUTTURE ZEOLITICHE..... | 16 |
| 4.1 SEPARAZIONE DI GAS CON ZEOLITI..... | 16 |
| 4.2 ESPERIMENTI FATTORIALI..... | 19 |
| 5 PIROLISI DI PLASTICHE RAEE..... | 23 |
| 5.1 CLASSIFICAZIONE E PRODUZIONE DEI RAEE..... | 23 |
| 5.2 TRATTAMENTI DI FINE VITA DEI MATERIALI PLASTICI..... | 25 |
| 5.2.1 <i>Riciclo meccanico</i> | 25 |
| 5.2.2 <i>Riciclo chimico</i> | 26 |
| 5.2.3 <i>Gassificazione</i> | 26 |
| 5.2.4 <i>Termovalorizzazione</i> | 26 |
| 5.2.5 <i>Combustibile solido secondario</i> | 27 |
| 5.2.6 <i>Smaltimento in discarica</i> | 27 |
| 5.2.7 <i>Pirolisi</i> | 27 |
| 5.3 PARAMETRI OPERATIVI DI PIROLISI DI PLASTICHE..... | 29 |
| 6 STUDIO SPERIMENTALE DI SINTESI DI ZEOLITI DA CFA..... | 31 |
| 6.1 MATERIALI E METODI..... | 31 |
| 6.1.1 <i>Metodologia del lavoro</i> | 31 |
| 6.1.2 <i>Caratterizzazione delle CFA e delle zeoliti</i> | 31 |
| 6.2 PROVE DI SINTESI ED INTERPRETAZIONE DEI RISULTATI..... | 32 |
| 7 STUDIO SPERIMENTALE DI ADSORBIMENTO DI CO ₂ SU NA-X DA CFA..... | 38 |
| 7.1 MATERIALI E METODI..... | 38 |
| 7.2 PROVE DI ADSORBIMENTO ED INTERPRETAZIONE DEI RISULTATI..... | 38 |
| 8 PROVE DI PIROLISI CATALITICA DI UNA MISCELA REALE DI RAEE..... | 41 |
| 8.1 MATERIALI E METODI..... | 41 |
| 8.1.1 <i>Scelta e caratterizzazione del campione</i> | 41 |

| | | |
|-------|--|----|
| 8.1.2 | <i>Sistema di pirolisi</i> | 41 |
| 8.1.3 | <i>Catalizzatori utilizzati</i> | 42 |
| 8.2 | PROVE DI PIROLISI ED INTERPRETAZIONE DEI RISULTATI | 42 |
| 9 | CONCLUSIONI..... | 46 |
| 10 | RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI | 48 |

Sommario

Le coal fly ash (CFA) o ceneri leggere da carbone sono un sottoprodotto della combustione del carbone e la loro produzione mondiale ammontava nel 2010 a 500 Mt. Il loro smaltimento rappresenta quindi ancora oggi un'importante problematica di tipo ambientale. Le CFA prodotte vengono riutilizzate in percentuali che variano in maniera significativa in funzione della nazione e della normativa di riferimento (in Olanda, per esempio, la legge impone una percentuale di riutilizzo delle CFA pari al 100%). Le CFA sono particelle di forma sferica la cui composizione vede in ordine decrescente la presenza di SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , altri ossidi e tracce di metalli pesanti. Le proprietà chimiche delle CFA sono funzione della natura del carbone di partenza (e.g. bituminoso, sub-bituminoso o lignitico).

Questo rapporto si focalizza in particolare sulla comprensione del meccanismo di sintesi di zeoliti a partire da coal fly ash. Nonostante siano presenti in letteratura diversi contributi di ricerca, i dati forniti sono spesso contraddittori. Le zeoliti sintetizzate a partire da coal fly ash sono state utilizzate sia come materiale sorbente in **prove di cattura della CO_2** che come **catalizzatore in prove di pirolisi** catalitica di plastiche RAEE di tipo stirenico.

1 Introduzione

Il carbone gioca ancora oggi un ruolo di primaria importanza nella produzione di energia e in processi industriali come la produzione di acciaio e cemento. Il suo utilizzo ha permesso sia alle economie occidentali che a quelle emergenti di attraversare un periodo di crescita quasi ininterrotto, garantendo una risposta ottimale non solo alla domanda di energia ma anche, per esempio, di acciaio e cemento.

Nel 2014 la produzione mondiale di carbone era di 5.7 miliardi di tonnellate di carbone equivalenti: circa il 77% di essa era steam coal utilizzato per in diversi processi manifatturieri e nella produzione di potenza, il 13% era coking coal per l'industria siderurgica ed il restante 10% era lignite (1). I più grandi produttori di carbone sono Cina, USA, India, Indonesia, Australia e Sud Africa. Nel 2014 la domanda interna di carbone in Cina è caduta per la prima volta dal 1999 anche se la Cina rimane il più grande consumatore mondiale di carbone con una quota di circa il 50%. Anche la domanda interna degli USA è caduta drasticamente di circa il 13% nel 2014 mentre aveva raggiunto il suo apice nel 2007. La domanda europea (Europe 28) è caduta del 6% tendenzialmente a causa delle continue pressioni politiche per condurre un percorso comunitario verso energie low carbon che siano sempre più efficienti (1).

Il carbone, ove presente, è strettamente connesso alla sicurezza energetica di un paese perché:

- i. Le riserve spesso sono grandi e disponibili anche nel breve termine
- ii. Le infrastrutture di trasporto del carbone sono già esistenti e non richiedono tubazioni ad alta pressione
- iii. Il carbone può essere facilmente stoccato e la sua disponibilità non dipende da fattori ambientali come flussi di acqua o luce solare

Il rilascio di CO₂ in atmosfera a causa di attività riconducibili all'uomo è considerato dalla maggioranza della comunità scientifica come una delle cause che stanno contribuendo al fenomeno del riscaldamento globale. La *International Energy Agency* ha proposto un processo a due fasi per ridurre le emissioni di anidride carbonica da carbone: ottimizzare l'efficienza delle centrali a carbone e di processi industriali (e.g. cemento e acciaio) e favorire l'implementazione di tecnologie di Carbon Capture and Storage (CCS) su ampia scala nei maggiori processi di produzione.

2 Produzione, classificazione e utilizzo delle *coal fly ashes* (CFA)

Il carbone è trasportato verso le centrali di energia o in impianti industriali sotto forma di chips di circa 50 mm di diametro e viene poi macinato fino ad una dimensione media di circa 75 μ (2). La polvere di carbone viene iniettata nella fornace insieme ad una corrente di aria che è stata preriscaldata recuperando calore dal flue gas. Il carbone brucia in un processo multistadio sospeso nell'aria di combustione raggiungendo picchi di temperatura compresi tra 1200 ÷ 1600 °C. Questi valori di temperatura sono ben al di sopra dei punti di fusione di molti dei minerali presenti nel carbone che quindi subiscono trasformazioni chimico-fisiche. Per esempio, l'argilla forma sfere vetrose di silicati complessi, la pirite è convertita in ossido di zolfo e ferro e l'alluminio si ossida. I minerali fusi formano particelle che si raffreddano velocemente al di sotto del loro punto di fusione e si congelano in uno stato amorfo vetroso. Il tempo di residenza medio di una particella di carbone all'interno della fornace è di circa 3-4 s, questo significa che l'efficienza della combustione del carbone polverizzato deve essere la più alta possibile. La cenere continua ad essere trasportata dai gas di combustione attraverso la sezione convettiva del forno ed è catturata in una serie di precipitatori elettrostatici ad una temperatura pari a 130°C. L'esatta natura delle ceneri dipende da una varietà di fattori che includono: temperatura di combustione, qualità e granulometria del carbone polverizzato e tempo di residenza nel forno. Circa l'85% delle ceneri sono trascinate dalla corrente dei fumi di combustione mentre il restante 15% condensa sui tubi del boiler e cade quindi sul fondo del forno dove sinterizza sotto forma di *furnace bottom ash* (FBA) ovvero ceneri pesanti (2). Per aumentare l'efficienza dei precipitatori elettrostatici vengono iniettati composti di ammonio e zolfo all'interno della corrente di gas esausti così da promuovere la ionizzazione ed agglomerazione della cenere. L'inserzione di NH₃ favorisce esclusivamente l'agglomerazione. Le CFA possono essere ulteriormente trattate in diverse modalità:

- pompaggio pneumatico all'interno di silos di stoccaggio come polvere secca;
- condizionamento: una piccola quantità di acqua viene aggiunta per produrre un materiale che può essere trasportato in assenza di polveri;
- miscelazione con acqua e conseguente rilascio in lagune come slurry.

Le CFA raccolte dal rimotore ciclonico sono costituite da una polvere fina la cui dimensione caratteristica è compresa nell'intervallo $1\mu \div 150\mu$. Manish riporta che la produzione mondiale di CFA nel 2014 ammontava a circa 360 milioni di tonnellate (3).

2.1 Classificazione

È evidente come la qualità della CFA sia funzione dell'origine del carbone combusto. In quest'ottica, la Canadian Standards Association (4) ha proposto due classi differenti di CFA:

- Classe C, prodotta a partire da carboni lignitici o sub-bituminosi
- Classe F, prodotta da carboni bituminosi

La Tabella 1 evidenzia le differenti composizioni chimiche delle CFA in funzione del carbone di origine. La loss on ignition LOI è determinata sottoponendo il campione di CFA a trattamento termico in presenza di aria a $T < 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ed è dovuta alla presenza di acqua strutturale, carbonati, residui minerali argillosi e carbone incombusto.

Tabella 1 Composizione in peso delle CFA in funzione del carbone di origine

| Componente | Bituminoso | Sub-bituminoso | Lignitico |
|------------------------------------|-------------------|-----------------------|------------------|
| <i>SiO₂</i> | 20-60 | 40-60 | 15-45 |
| <i>Al₂O₃</i> | 5-35 | 20-30 | 10-25 |
| <i>Fe₂O₃</i> | 10-40 | 4-10 | 4-15 |
| <i>CaO</i> | 1-12 | 5-30 | 15-40 |
| <i>MgO</i> | 0-5 | 1-6 | 3-10 |
| <i>SO₄</i> | 0-4 | 0-2 | 0-15 |
| <i>Na₂O</i> | 0-4 | 0-2 | 0-6 |
| <i>K₂O</i> | 0-3 | 0-4 | 0-4 |
| <i>LOI</i> | 0-15 | 0-3 | 0-5 |

2.2 Smaltimento ed uso delle CFA

2.2.1 Smaltimento

Il metodo più comunemente utilizzato per smaltire le CFA è accumularle all'aperto in zone controllate vicino a delle discariche già esistenti. In alcune nazioni le CFA sono definite come un rifiuto solido non pericoloso ed il suo trattamento non è soggetto a regolamentazione in quanto tale. Un accumulo irregolare o smaltimento inappropriato di CFA condurrà comunque ad una degradazione del terreno e ad un conseguente rischio per la salute umana e non. Le particelle di CFA, le cui dimensioni a volte non permettono agli strumenti preposti di misurare la loro concentrazione nell'aria, si sospendono facilmente nell'aria e sono una potenziale fonte di inquinamento aereo. L'esposizione ripetuta alle CFA può causare irritazione agli occhi, alla pelle e al sistema respiratorio. Inoltre, il carbone contiene una quantità non trascurabile di metalli pesanti ed in seguito alla combustione la loro concentrazione nelle CFA è 4-10 volte maggiore di quella nel carbone madre. Le CFA sono state quindi considerate, quindi, come una fonte potenziale di inquinamento ambientale. Molti fattori, come la dimensione media delle particelle e la concentrazione dei metalli nella stessa CFA, influenzano il trasporto di questi elementi in solventi acquosi. Se posti in condizioni favorevoli, un'importante quantità di questi elementi può percolare grazie all'interazione con il solvente acquoso: questi contaminano il terreno e le acque di falda (5). Nyale et al (6) hanno studiato il rilascio (leaching) e la distribuzione geochimica di elementi come As, Zn, Pb, Ni, Mo, Cr e Cu in una discarica di CFA di circa 20 anni: queste specie percolavano in tempi relativamente brevi. Diversi autori hanno studiato gli effetti radioattivi dati dall'esposizione agli accumuli di CFA ed hanno stabilito che

questi effetti sono funzione della concentrazione di elementi radioattivi nel carbone madre. Durante la combustione del carbone, la maggior parte di U, Th e dei loro prodotti di decadimento sono rilasciati dalla matrice carboniosa originale e si distribuiscono tra la fase gassosa e i coprodotti di combustione. Mathur (7) ha investigato la presenza di Rn in campioni di CFA indiane ed ha osservato come l'attività dei radionuclidi aumenti in seguito alla combustione ad alte temperature. È quindi importante monitorare e regolare il rilascio di componenti radioattivi nell'atmosfera effettuando periodicamente controlli specifici.

2.2.2 Uso

Il riutilizzo delle CFA può essere una valida alternativa al loro smaltimento in discarica e potrebbe significare un benefit di natura economico-ambientale non trascurabile per l'intero eco-sistema ambientale ed industriale. Le CFA vengono riutilizzate in media al 50% negli USA, al 40% in Cina, al 60% in India mentre si arriva a 90% nell'Unione Europea (3). A prescindere da queste percentuali, spesso risultati di interpretazioni soggettive di dati nazionali-regionali, è chiaro che una grande quantità di CFA non sarà trattata e verrà accumulata in discarica. Da qui la necessità urgente di sviluppare nuovi processi che permettano di trasformare le CFA da rifiuto a risorsa, promuovendo l'implementazione di tecnologie vicine ai concetti della circular economy. Si riassumono ora le principali applicazioni delle CFA.

Industria delle costruzioni – le CFA possono avere applicazioni nella produzione di materiali ceramici basati sul sistema terziario $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Infatti le CFA, come già detto, sono alluminosilicati in cui troviamo anche una componente di CaO e Fe_2O_3 . Questi ossidi sono spesso considerati una risorsa per l'industria delle ceramiche. Inoltre, la dimensione fine delle ceneri di carbone le rende ottime per incorporarle direttamente in paste di ceramica senza previo trattamento (2).

Tecnologie di salvaguardia ambientale – La maggioranza delle CFA ha proprietà alcaline e la loro superficie è carica negativamente ad alti pH, questa loro natura può essere sfruttata per la rimozione di ioni metallici. Ricordiamo anche che le CFA contengono una percentuale di carbone incombusto che ha un'alta capacità di adsorbimento di ioni metallici.

Catalisi con CaO supportato da CFA– I metalli e gli ossidi di metalli sono utilizzati in applicazioni di catalisi eterogenea. Le CFA sono una fonte di diversi ossidi di metalli con un particolare contenuto di ossidi di ferro ed hanno un'alta stabilità termica. Le ceneri di carbone potrebbero anche essere utilizzate come supporto per diverse reazioni catalitiche. CaO supportato su CFA è stato utilizzato come catalizzatore low-cost per la reazione di condensazione di Knoevenagel (8). Chakraborty et al (9) hanno preparato un catalizzatore a base di CaO supportato su CFA per la reazione di transesterificazione di olii da semi di soia. Xuan et al (10) hanno investigato la riduzione catalitica selettiva SCR di NO con ammoniaca utilizzando un catalizzatore supportato su CFA.

Recupero di cenofere – Il recupero di cenofere, particelle sferiche cave di carbone incombusto ed ossidi con proprietà magnetiche, è un metodo che permette di valorizzare ulteriormente le CFA. Le cenofere si formano durante la fusione delle ceneri ed assumono una forma sferica per produrre la minima tensione superficiale. Lo spessore che le caratterizza è minore del 10% del loro diametro ed hanno infatti una densità tipicamente minore di 1 g/cm^3 . Il loro recupero è effettuato per differenza di gravità in presenza di acqua oppure con metodi a secco, entrambi i metodi hanno un'efficienza del 70% (11). Le cenofere sono state utilizzate come riempitivi leggeri (light-filler) nella produzione di materiali compositi.

3 Sintesi di zeoliti da CFA

3.1 Zeoliti e loro applicazioni

Le zeoliti sono alluminosilicati cristallini microporosi le cui unità fondamentali sono gruppi tetraedrici $[\text{SiO}_4]$ e $[\text{AlO}_4]^-$ interconnessi da atomi di ossigeno. La carica negativa in $[\text{AlO}_4]^-$ deve essere bilanciata dalla presenza di cationi extrareticolari per garantire la neutralità totale dell'alluminosilicato stesso. La composizione della zeolite può essere descritta come segue: cationi extraframework, framework e sorbed phase. I cationi extraframework sono ioni intercambiabili e conferiscono determinate proprietà chimiche tipiche dei materiali zeolitici. Il framework invece è caratterizzato dal rapporto silice/allumina (silica-alumina-ratio) SAR e può variare da 1 ad un numero estremamente elevato per strutture completamente silicee a basso tenore di alluminio. La regola di Lowenstein afferma che la presenza di tetraedri AlO_4^- adiacenti non è favorita a causa della repulsione elettrostatica tra le cariche negative e quindi il SAR può raggiungere al più il minimo valore di SAR=1. Con l'aumentare del SAR aumenta sia la stabilità idrotermale che la idrofobicità della zeolite. Tipicamente i pori interni della zeolite sono occupati dall'acqua presente nella procedura di sintesi (sorbed phase). L'acqua adsorbita e i cationi organici non-framework possono essere rimossi tramite trattamento termico in presenza d'aria, liberando le porosità intra-cristalline. La stabilità della zeolite osservata anche dopo la rimozione dell'acqua dalla fase adsorbed la rende differente da altri idrati porosi come il CaSO_4 . La Figura 2 mostra i framework e le dimensioni dei pori dei sistemi zeolitici più comuni. La natura cristallina del framework assicura che l'apertura del poro sia uniforme nei cristalli, rendendolo inaccessibile a molecole anche solo 1 angstrom maggiori, da qui il nome di setacci molecolari.

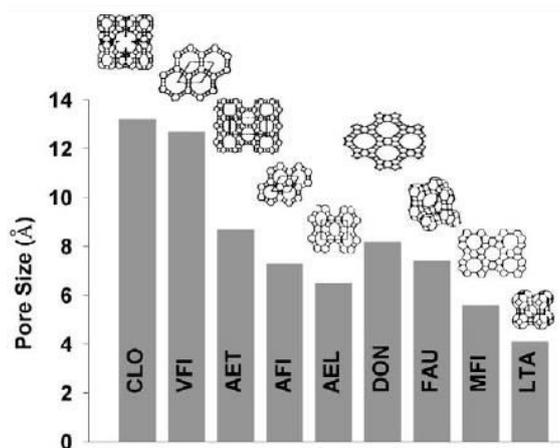


Figura 1 dimensione dei pori di diverse classi di zeoliti

Anche se l'esistenza delle zeoliti è stata osservata centinaia di anni fa, la scienza delle zeoliti si è sviluppata esponenzialmente a partire dagli anni 50 del secolo scorso, in seguito all'invenzione di processi di sintesi su scala industriale da parte della Union Carbide. Ad oggi sono note più di 130 zeoliti con diversi framework. Il miglior criterio per distinguere un materiale zeolitico da altri tectosilicati più densi è il numero di atomi tetra-coordinati su un volume di 1000 Angstrom cubici. Questo numero, noto come densità di framework (framework density), è minore di 21 T atomi su 1000 angstrom cubici per tectosilicati porosi. L'angolo tra i T atomi nel tetraedro TO_4 è quasi tetraedrico, l'angolo del legame T-O-T che connette i vari tetraedri può variare da 125° a 180° . La maggior parte delle zeoliti naturali presentano un basso SAR dal momento che gli additivi organici che fungono da agenti direzionanti necessari per la formazione di zeoliti silicee artificiali sono assenti in natura. A volte le zeoliti naturali sono grandi cristalli che sono difficilmente riproducibili in laboratorio. Le zeoliti ad alta porosità come la Faujasite FAU, i cui corrispettivi da laboratorio sono le zeoliti

X ed Y sono scarsamente presenti in natura: questo non sorprende considerando la natura metastabile delle loro strutture e quindi la loro tendenza a trasformarsi in strutture più condensate.

La tecnica da laboratorio più utilizzata per determinare la struttura zeolitica è la diffrazione a raggi X (X Ray Diffraction) XRD. Gli spettri possono essere confrontati con quelli presenti in letteratura (ad esempio Collection of Simulated XRD Powder Patterns of Zeolites (12)) ed in questo modo determinare i gruppi spaziali e i parametri di cella della zeolite analizzata. La microscopia a scansione elettronica SEM è il metodo comune con cui si determina la dimensione media e la morfologia dei cristalli di zeoliti. L'accesso ai vuoti intra-cristallini delle zeoliti avviene attraverso anelli composti da atomi T ed O. Per anelli contenenti sei atomi T o meno, la dimensione della finestra d'accesso è circa 2 Angstrom e il movimento della specie all'interno dell'anello è ristretto. Il volume interno delle zeoliti consiste di gabbie o canali interconnessi che hanno un rapporto di dimensioni uno su tre. Generalmente la dimensione dei pori può variare da 0.2 a 1 nm mentre i volumi dei pori possono variare da 0.1 a 0.35 cm³/g. Il framework può esibire una certa flessibilità per variazioni di temperatura o per la presenza di molecole ospiti all'interno dei pori come notato nelle trasformazioni ortorombiche-monocliniche in zeoliti denominate ZSM-5. Informazioni dettagliate sulla struttura dei pori possono essere ottenute tramite misure di adsorbimento sulla zeolite basate sulla minima dimensione accettate che questa può accettare. La struttura dei pori rappresenta un vincolo sterico e questo garantisce alle zeoliti un ruolo di primo piano nello studio della selettività delle reazioni chimiche: come mostrato nella Figura 2, la selettività può essere sul reagente sul prodotto o sullo stato di transizione.

La temperatura di decomposizione per zeoliti con SAR basso è di circa 700°C mentre zeoliti completamente silicee come la silicalite sono stabili fino a 1300°C (13). Le zeoliti a basso SAR sono instabili in ambienti acidi mentre zeoliti ad alto SAR sono stabili in ambienti acidi ma instabili in soluzioni basiche. La concentrazione dei cationi e la loro selettività di scambio variano in maniera significativa in funzione del SAR, questi fattori giocano un ruolo essenziale nei processi di adsorbimento, catalisi e scambio ionico. Anche se la concentrazione dei siti acidi decresce con l'aumentare del SAR, la forza acida e l'attività protonica di questi siti aumenta con la diminuzione degli atomi di Al presenti nella zeolite.

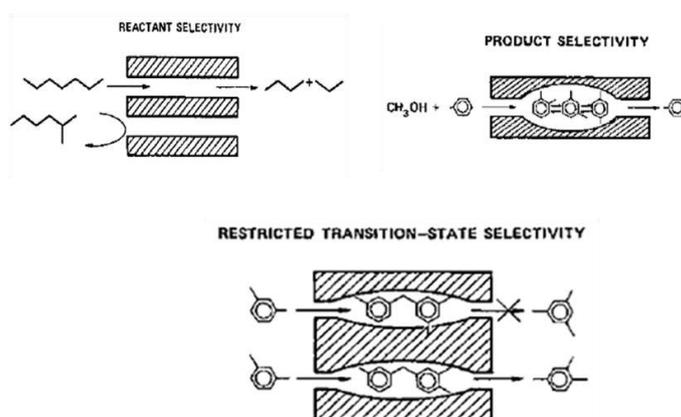


Figura 2 Selettività delle zeoliti

3.2 Strutture dei framework delle zeoliti

Una commissione della International Zeolite Association (IZA) si riunisce periodicamente (14) per aggiornare le pubblicazioni che contengono informazioni riguardo i diversi framework delle zeoliti, la commissione assegna anche un codice a tre lettere per ogni framework differente. Per esempio, GIS è il

codice a tre lettere del minerale Gismondina. Tutti i framework delle zeoliti possono essere costruiti unendo in un pattern periodico una unità di costruzione base (basic building unit BBU), il tetraedro. Al centro del tetraedro ci sono atomi con una elettronegatività relativamente bassa mentre nei vertici del tetraedro vi sono gli anioni ossigeno. Queste combinazioni possono essere $[SiO_4]$ e $[AlO_4]$: come introdotto precedentemente, verrà utilizzata una notazione del tipo TO4 per descrivere la struttura tetraedrica dove T sta per qualsiasi specie tetraedrica di interesse. Si definiscono poi delle unità più complesse chiamate complex composite building units CBU che si formano unendo gruppi di BBU. Gli anelli (ring) sono gli esempi più semplici di CBU. Tutte le strutture zeolitiche possono essere pensate come se fossero formate da anelli tetraedrici di dimensioni differenti. In generale, un anello contenente n tetraedri è chiamato n-anello. Gli anelli più comuni sono a 4, 5, 6, 8, 10 o 12 tetraedri. Quando un anello definisce la facciata di un'unità poliedrica è anche chiamato finestra. Il prossimo grado di complessità è ottenuto costruendo CBU più grandi a partire da n-anelli, generando così diverse strutture. Le gabbie, per esempio, sono poliedri i cui anelli più larghi sono troppo stretti per permettere il passaggio di molecole più grandi dell'acqua. Si considera solitamente che l'anello limite per formare una gabbia è un 6-anello. La gabbia sodalitica (beta cage), per esempio, è formata connettendo 6-anelli in forme diverse (15). Un canale è un poro che è infinitamente esteso in almeno una dimensione con una dimensione minima di aperture, cioè una dimensione minima dell'n-anello, che permette alle molecole ospiti di diffondere lungo il poro. In molte zeoliti i canali si intersecano a formare sistemi di canali bidimensionali o tridimensionali. Le dimensioni del poro è una delle proprietà critiche delle zeoliti dal momento che determina la massima dimensione delle molecole che possono entrare dall'esterno del cristallo zeolitico all'interno dei micropori. Le dimensioni dell'apertura di un canale sono determinate qualitativamente dal numero di atomi T che contiene l'n-anello. Strutture con 8-anelli, 10-anelli e 12-anelli sono le più comuni e sono rispettivamente conosciute come zeoliti con pori piccoli, medi e grandi.

Vengono qui presentate le caratteristiche di alcune delle zeoliti più importanti in ambito industriale (15).

- *Zeolite A (LTA)* – La zeolite A è una delle zeoliti più importanti in ambito industriale: trova diverse applicazioni come water softening nell'industria dei detersivi, additivo nel PVC, essiccamento di gas industriali e separazione di miscele di idrocarburi. Le CBU della zeolite A sono il doppio 4-anelli, la gabbia beta e la gabbia alfa. Quest'ultimo CBU non è formalmente una cavità ma è nota come gabbia alfa per ragioni storiche. Tale zeolite ha un sistema di pori tridimensionale e le molecole possono diffondere in tutte e tre le direzioni dello spazio attraverso finestre di 8 anelli che connettono le cavità. Le finestre hanno un diametro libero di circa 4 Angstrom.
- *Zeolite X, Y e USY (FAU)* – Le zeoliti X, Y e USY sono zeoliti con pori grandi con un framework strutturale di tipo faujasitico ma si differenziano per la composizione chimica e quindi le loro proprietà. Le zeoliti X, Y ed USY (Ultra-Stable-Y) hanno rispettivamente un SAR pari ad 1.25, 2.3 e maggiore o uguale a 5.6. La zeolite X è usata principalmente come adsorbente mentre la Y e la USY sono il catalizzatore solido acido più utilizzato al mondo; sono essenziali, per esempio, nei processi di fluid catalytic cracking (FCC) di idrocarburi. Le tre CBU sono la doppia 6-anelli, la gabbia sodalitica e una cavità molto grande con finestre a 12 anelli: questa cavità è anche definita come supercavità. Le dimensioni medie dei pori delle zeoliti X,Y ed USY variano generalmente tra i 7 e gli 8 Angstrom.
- *Zeolite ZSM-5 (MFI)* – La zeolite ZSM-5 è forse il catalizzatore solido acido più versatile. Esistono più di 50 processi chimici che utilizzano questa zeolite come componente principale del catalizzatore. È la seconda zeolite più utilizzata dopo la zeolite Y. La zeolite è formata da 5-anelli che sono organizzati come colonne e sono connessi uno con l'altro come in figura 3. Questa zeolite ha un sistema di cristalli ortorombico ma ha un framework abbastanza flessibile che è funzione della composizione,

temperatura e delle molecole adsorbite. Ha due distinti canali a 10-anelli le cui aperture hanno dimensioni medie di circa 5.6 Angstrom. Una delle ragioni per cui è un catalizzatore versatile è l'ampio range di composizione in cui possiamo sintetizzarla. È possibile preparare ZSM-5 con SAR che variano da 8 ad infinito (silicalite-1). Inoltre, è possibile sintetizzare materiali con atomi di B, Ga, Fe, Ti e Co nel framework: questa flessibilità permette un'alta ingegnerizzazione della zeolite per permettere una performance ottimale.

- *Mordenite (MOR)* – La mordenite è un altro catalizzatore acido solido importante. È utilizzata per effettuare l'upgrade del numero di ottano delle benzine nel processo Isosive ed è utilizzato per l'alchilazione del bifenile con propene. Ha pori di tipo 12-anelli di circa 6.55 x 7 Angstrom che si sviluppano in una direzione. Dal momento che la Mordenite è praticamente una zeolite unidimensionale con pori grandi, il trasporto e la diffusione delle molecole all'interno della zeolite avviene lungo un asse. Questa è una caratteristica essenziale per le sue applicazioni.

3.3 Processo di zeolitizzazione

La sintesi di zeoliti o zeolitizzazione è un fenomeno molto complesso. La velocità di cristallizzazione, il tipo di prodotto e le sue particolari proprietà (reticolo cristallino, morfologia, distribuzione dimensionale) dipendono da più parametri (15). Se ne distinguono essenzialmente due tipi: quelli che riguardano le condizioni di sintesi come la temperatura ed agitazione e quelli che sono dipendenti dalla composizione dei reagenti come il pH della soluzione o la quantità di acqua presente nella soluzione. Una comune sintesi di zeoliti includerà le seguenti fasi:

1. L'alluminosilicato di partenza viene posto in ambiente basico e reagisce a dare una fase eterogenea detta fase amorfa primaria. La natura di questa fase amorfa è di tipo colloidale o di tipo gel.
2. La miscela reagente è lasciata in agitazione per un periodo di tempo che varia dalle ore ai giorni.
3. La miscela reagente è inserita all'interno di un'autoclave ed è riscaldata in condizione di pressione autoindotta.
4. La formazione dei primi nuclei ha inizio dopo un tempo di induzione.
5. Crescita del materiale zeolitico a spese della fase amorfa.

Nonostante queste fasi siano ben definite per una moltitudine di sintesi di zeoliti, a volte può essere difficile differenziarli con precisione. Questo può essere dovuto ad un overlap tra i vari step oppure a causa della difficoltà intrinseca della componente analitica degli esperimenti.

La nucleazione dei cristalli zeolitici implica la trasformazione di una fase amorfa in un framework cristallino ed alcuni studiosi ritengono che questa non possa essere descritta con le ordinarie teorie di nucleazioni a causa, per esempio, dell'alta area superficiale interna nei cristalli zeolitici. In generale, le CFA si presentano come particelle sferoidali il cui strato più esterno ha una composizione chimico-fisica diversa da quello più interno e quindi è caratterizzato da una diversa reattività in ambiente basico. Una particella di CFA può essere modellizzata come nella Figura 3 (16): lo strato più esterno è composto da un materiale vetroso amorfo che ha una reattività maggiore se paragonata a quella degli strati di quarzo e mullite presenti nella porzione più interna della particella.

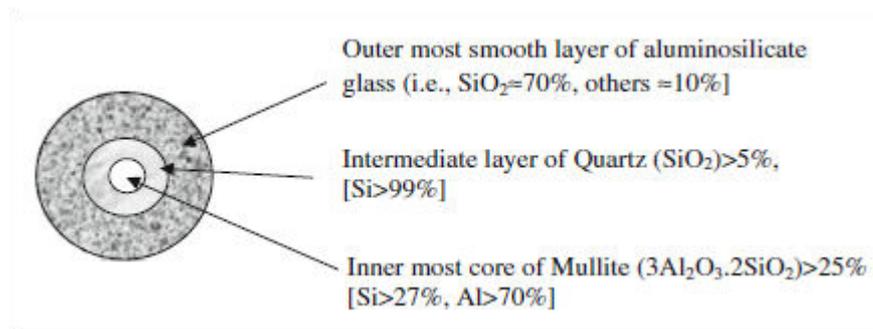


Figura 3 Modello di CFA

Lo strato amorfo più esterno è facilmente solubile in condizioni alcaline, ed è stato dimostrato che l'attivazione della fase vetrosa contribuisce in maniera importante allo step di dissoluzione dell'alluminosilicato in soluzione (16). L'effetto dell'agente alcalino sulla fase di alluminosilicato amorfa è intenso. Dopo che lo strato esterno è stato solubilizzato, l'agente alcalino può diffondere nella particella di CFA ed attaccare anche la fase Quarzo e Mullite. Si propone in Figura 4 la sequenza concettuale che descrive il meccanismo di zeolitizzazione delle CFA.

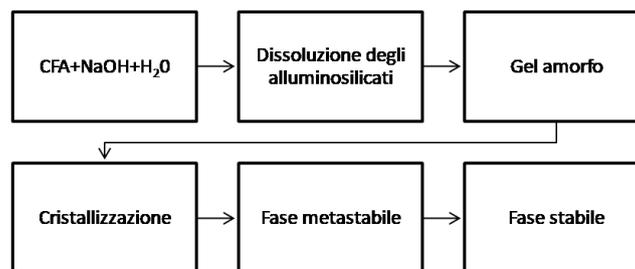
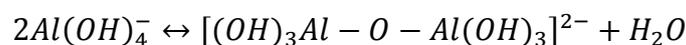


Figura 4 Fasi principali per il processo di zeolitizzazione

Il processo di dissoluzione iniziale avviene in un sistema aperto ed in precise condizioni di pH. Abbiamo quindi la formazione di un complesso ionico negativo come descritto dalle seguenti reazioni (16):



Il complesso ionico negativo dà origine ad un gel che viene poi sottoposto a trattamento idrotermale nelle condizioni richieste per ottenere il tipo di zeolite richiesta. La letteratura scientifica suggerisce che si riesce a raggiungere, in media, una conversione di CFA in zeolite del 40-60 % (16). Questo può essere attribuito, per esempio, alla presenza di componenti non reattivi come ossidi di ferro, calce ed altri elementi che non presentano interesse ai fini della sintesi di zeoliti come Hg, Pb, Ni e Cd. Questi componenti aumentano la quantità di impurezze presenti all'interno delle CFA e quindi ritardano la cristallizzazione della zeolite.

3.4 Metodi di sintesi di zeoliti a partire da CFA

Il metodo idrotermale convenzionale per l'attivazione della CFA in ambiente alcalino è stato studiato da diversi ricercatori (17, 18). Per investigare l'efficacia di diversi tipi di agenti alcalini, i ricercatori hanno utilizzato NaOH o KOH in soluzione acquosa variando la temperatura tra 80-200 °C ed un periodo di attivazione tra 3-48 ore. Questo metodo è stato applicato per sintetizzare 13 differenti tipologie di zeoliti a partire da CFA. Kim et al (19) hanno sintetizzato la zeolite Na-P1 in soluzioni acquose con concentrazione

dell'agente alcalino di circa 5 M. È stato osservato che la Mullite, il Quarzo e l'Ematite sono scomparsi dopo trattamento idrotermale a $T=160$ °C. È stato anche riportato che la quantità di Cancrinite aumenta se si aumenta la concentrazione di NaOH oltre 5 M. Un metodo che aumenta la quantità e la qualità della zeolite sintetizzata prevede due step: un primo trattamento ad alta temperatura della CFA e della NaOH in assenza di acqua e poi il successivo trattamento idrotermale. La reazione della CFA e della NaOH a temperature maggiori di quella di fusione della soda produce una miscela solida definita spesso in letteratura con il nome di fuso. Le variabili più importanti di questo processo sono la temperatura di fusione, cioè la temperatura di reazione tra CFA e NaOH, il tempo di fusione, il tipo di agente alcalino utilizzato nel caso non fosse NaOH, il rapporto in peso $\frac{NaOH}{CFA}$ ed ovviamente le condizioni idrotermali di sintesi. Shigemoto et al. (20) hanno studiato la sintesi di Na-X da miscele di CFA collezionate da risorse differenti. È stato riportato che la maggioranza delle CFA sono convertite in silicati ed alluminati di sodio dopo 1 h di fusione a 500 °C mentre il trattamento idrotermale del fuso prodotto ha portato alla sintesi di Na-X, Na-A, Na-P1 e idroxisodalite in proporzioni differenti in funzione del rapporto NaOH/CFA e dal contenuto di Al delle CFA. Tutti i metodi di sintesi descritti fino ad ora prevedono il lavaggio dello slurry posto in trattamento idrotermale affinché venga rimossa la soda in eccesso riportando il pH a condizioni neutre. Questo lavaggio produce una corrente liquida che va trattata prima di essere scaricata nelle reti di trattamento dei reflui. In un'ottica di miglioramento della sostenibilità ambientale del processo di sintesi, è stato sviluppato il metodo con sali fusi: questo prevede la cristallizzazione ad alte temperature in assenza di solvente acquoso.

3.5 Effetti dei parametri di sintesi

3.5.1 Rapporto SiO_2/Al_2O_3 della CFA iniziale

Le CFA rappresentano la risorsa primaria di silice ed alluminio che andranno a costituire il framework zeolitico. Come già detto, le zeoliti sono strutture composte da building blocks a base di SiO_4 ed AlO_4 : questo rende il rapporto SiO_2/Al_2O_3 determinante per il tipo di zeolite che si intende ottenere a partire da una specifica classe di CFA. Il Silica-Allumina-Ratio SAR pone dei vincoli sulla composizione del framework della zeolite, infatti CFA con diversi SAR possono dar luogo a sintesi di diversi tipi di zeoliti e anche all'eventuale formazione di fasi non desiderate. È stato dimostrato come la formazione di una particolare specie zeolitica dipende dal rapporto SAR del raw material utilizzato (16). Inoltre, è stato evidenziato che una CFA ad alto SAR dà luogo a sua volta ad una zeolite ad alto SAR.

3.5.2 Effetto del tipo di cationi di bilancio

I cationi inorganici come Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Li^+ sono necessari per bilanciare le cariche negative che si generano durante il processo di sintesi delle zeoliti. Murayama et al (21) riportano come questi cationi stabilizzino il framework zeolitico neutralizzando le cariche negative, ricordiamo infatti che la sostituzione degli atomi di silicio tetravalenti con gli atomi trivalenti di alluminio dà luogo a siti ionici negativi nelle prossimità degli atomi di alluminio. I cationi sono situati nei pori della zeolite e possono essere sostituiti con un altro tipo di ioni una volta completata la sintesi. Diversi studi (16) hanno dimostrato che l'utilizzo di NaOH nell'attivazione alcalina delle CFA è più efficiente che quello di KOH. Murayama (21) riporta come lo ione Na^+ favorisca la cristallizzazione della zeolite e quindi comporti un minor tempo di reazione nonché una maggiore cristallinità del prodotto finale. Gli ioni K^+ invece deprimono la cristallizzazione. Ciononostante, la presenza eccessiva dei cationi inorganici può inibire la formazione della fase richiesta portando ad un prodotto non desiderato.

3.5.3 Concentrazione di NaOH

L'idrossido di sodio agisce come agente mineralizzante estraendo i reagenti presenti nelle CFA di partenza,

solubilizzandoli nella fase acquosa. La concentrazione di NaOH ha diversi effetti sulla sintesi di zeoliti, anche in funzione della composizione chimica della CFA di partenza. Molina e Poole (22) mostrano come un aumento del rapporto NaOH/CFA comporti un aumento della cristallinità e della purezza del prodotto zeolitico formato. Wang et al (23) hanno investigato gli effetti della concentrazione di NaOH sulla sintesi di zeolite A a partire da CFA. Interpretando i loro risultati, la concentrazione di NaOH determina la composizione chimica del gel di alluminosilicati che si viene a formare durante la sintesi. Inoltre, il rapporto NaOH/CFA influenza anche la struttura, la morfologia e la distribuzione dimensionale delle zeoliti sintetizzate.

3.5.4 Effetto del tempo di sintesi

Il tempo di sintesi rappresenta un parametro importante: una specie zeolitica può essere di tipo metastabile e può quindi con il tempo trasformarsi nella rispettiva fase più stabile. Spesso le zeoliti più stabili sono quelle più condensate cioè zeoliti con minore dimensione dei pori. Il fenomeno della metastabilità può essere spiegato dalla regola di Ostwald: la prima fase che cristallizza da una soluzione sarà la fase idrotermicamente meno stabile e con il tempo questa fase metastabile condenserà verso fasi più stabili.

3.5.5 Effetto della temperatura

La temperatura influenza la cinetica di cristallizzazione. Secondo Elliot e Zhang (24) un aumento della temperatura comporta un aumento della nucleazione e della velocità di crescita dei cristalli zeolitici. Temperature elevate comportano anche la formazione di zeoliti più stabili e dense.

3.5.6 Effetto dell'acqua

La sintesi di zeoliti avviene, nella maggioranza dei casi, per via di un solvente acquoso. L'acqua è utilizzata per la sua capacità solvatante ed idrolizzante, agisce anche come template interagendo con i cationi. Secondo Feijen et al (25) le molecole di acqua promuovono la crescita dei cristalli riempiendo gli spazi vuoti e stabilizzando quindi la struttura zeolitica. Studi precedenti dimostrano come un aumento del rapporto H₂O/CFA nella sintesi idrotermale aumenti la dissoluzione della mullite, del quarzo e della fase vetrosa. Di conseguenza, aumenta anche la resa in zeolite. Molto spesso si utilizza acqua demineralizzata per evitare ulteriori complessità introdotte dalle interazioni date dalla competizione tra gli ioni calcio presenti nell'acqua e gli ioni sodio dell'agente mineralizzante. Belviso et (26) hanno utilizzato acqua distillata ed acqua di mare: i loro studi indicano che è comunque possibile ottenere fasi zeolitiche anche a partire da acqua non demineralizzata.

3.5.7 Effetto dell'agitazione

Generalmente gli studi sulla sintesi di zeoliti a partire da CFA si conducono in scala di laboratorio ed in condizioni di cristallizzazione statica. La sintesi in condizioni statiche non è sempre desiderabile perché comporta una sedimentazione del gel di sintesi e causa quindi una separazione di fasi della miscela di sintesi. La produzione di zeoliti a livello industriale avviene in un reattore agitato: l'agitazione serve ad omogeneizzare la composizione chimica del gel di alluminosilicati che si forma durante la sintesi, evitando così condizioni locali di cristallizzazione differenti. Inoltre, Marrott et al. (27) affermano che la sintesi di zeoliti in condizioni di non agitazione richiede tempi di cristallizzazione maggiori e quindi risulta essere economicamente svantaggiosa. Casci (28) afferma che l'agitazione serve a solubilizzare i reagenti, formare il gel di alluminosilicati, omogeneizzare la composizione chimica del gel, favorire la nucleazione e promuovere la crescita dei cristalli riducendo le resistenze diffusionali.

4 Esperimenti fattoriali per la sintesi di strutture zeolitiche

4.1 Separazione di gas con zeoliti

La separazione e la purificazione di miscele gassose tramite adsorbimento selettivo di uno dei loro componenti su un adsorbente solido micro o mesoporoso è una tecnologia spesso presente in ambito chimico, petrolchimico, ambientale, medicale e nell'industria dei gas per l'elettronica. Il numero di brevetti registrati nei primi anni duemila con topic "separazione di gas via adsorbimento" e "adsorbimento per il controllo dell'inquinamento dell'aria" è notevole e continua a crescere. Le ragioni di questo sviluppo sono le seguenti:

- disponibilità commerciale di un'ampia gamma di adsorbenti porosi come zeoliti, carbone attivo, gel di silice ed allumina che offrono soluzioni diverse in funzione delle loro proprietà
- flessibilità nella progettazione sia dei materiali stessi che delle operazioni di adsorbimento per la purificazione di correnti gassose

Le zeoliti hanno ricoperto senza dubbio un ruolo di primo piano all'interno dello sviluppo delle tecnologie di adsorbimento, le aree di applicazione più importanti sono:

1. Rimozione di tracce o impurità da una corrente gassosa
2. Separazione di miscele gassose
3. Analisi di gas

Le zeoliti sono state utilizzate in particolare per la rimozione di tracce o impurità da una corrente gassosa. La deidratazione dei gas, desolfurazione e rimozione di composti organici tossici o corrosivi da un gas contaminato ne sono un esempio. La separazione di miscele gassose è stata invece di più recente sviluppo. Il trend è aumentare la purezza del prodotto ed aumentare la scala di applicazione di queste tecnologie diminuendo allo stesso tempo i costi di rigenerazione dell'adsorbente. L'esempio più nuovo delle zeoliti riguarda l'analisi di gas nella scienza della gascromatografia che è utilizzata estensivamente come tecnica analitica all'interno della maggioranza dei laboratori chimici.

I processi di adsorbimento delle categorie 1 e 2 prevedono che una miscela gassosa di alimentazione attraversi un letto di zeolite (o di più zeoliti) affinché questa venga arricchita nel componente più debolmente adsorbito mentre il componente adsorbito sulla zeolite verrà sottoposto ad un processo di stripping così che la zeolite possa essere riutilizzata. Questi schemi di separazione sono quindi di natura discontinua. In un processo convenzionale di Thermal Swing Adsorption (TSA), lo step di desorbimento viene effettuato riscaldando la zeolite con una frazione della corrente gassosa di alimentazione. In un processo convenzionale di Pressure Swing Adsorption (PSA), il desorbimento è effettuato riducendo la pressione totale dell'unità di adsorbimento.

Anche se, come già descritto, esistono diversi tipi di zeoliti, quelle comunemente utilizzate sono le zeoliti di tipo A, tipo X, mordenite, chabazite e clinoptilolite, tutti con spiccato carattere idrofilo. La zeolite X ha un basso SAR che le permette di ospitare un alto numero di cationi. La silicalite, non avendo atomi di alluminio nella sua struttura, è non polare, idrofobica e non ha capacità di scambio ionico. La Tabella 2 mostra i principali campi di applicazioni delle strutture zeolitiche come setacci molecolari.

Tabella 2 applicazioni di zeoliti come setacci molecolari

| Trace or dilute impurity removal | Bulk gas separation | Gas analysis |
|---|---|--------------------------------------|
| Industrial gas drying (A,X) | Industrial production of O ₂ and N ₂ from air (A, X, mordenite) | Gas chromatography (A, X, mordenite) |
| Dehydration of air contained between double walls or windows (A) | Production of O ₂ for medical use (A, X) | |
| Drying of acid gases (chabazite, mordenite) | Hydrogen production from steam-methane reforming off-gas and refinery off-gas (A, X) | |
| Desulfurization of gases (H ₂ S, COS, and mercaptans) (A) | CO ₂ -CH ₄ separation from landfill gas (X) | |
| Solvent vapor recovery (A, X) | Alcohol dehydration (A, X) | |
| Removal of silanes from metal hydrides, hydrocarbons, and acid gases (A, mordenite) | Separation of straight-chain hydrocarbons from branched-chain and aromatic hydrocarbons (A) | |
| Removal of trace radioactive rare (Ar, Kr, Xe) gases (A) | | |
| Trapping of Hg vapor, SO ₂ , NO _x (mordenite) | | |
| Removal of SO ₂ , NO _x , HCl (mordenite) | | |
| Deodorizing and air freshening (chabazite, clinoptilolite) | | |
| Air pollution control (A, X) | | |
| Removal of trace NH ₃ (A, clinoptilolite) | | |

La separazione di miscele gassose è influenzata da:

1. Dimensione dei componenti gassosi rispetto alle dimensioni del poro della zeolite;
2. Selettività termodinamica, una misura quantitativa dell'adsorbimento selettivo di alcuni componenti rispetto ad altri quando tutti possono entrare nei pori della zeolite;
3. Selettività cinetica, una misura quantitativa dell'adsorbimento selettivo di come alcuni componenti vengano adsorbiti più velocemente/lentamente rispetto ad altri.

Le zeoliti sono spesso definite setacci molecolari perché offrono la possibilità di separare i gas come descritto nelle varie categorie applicative. La Tabella 2 illustra le dimensioni delle varie molecole adsorbite e la dimensione dei pori di apertura delle zeoliti. La selettività termodinamica di adsorbimento di un particolare gas all'interno di una cavità zeolitica è generalmente resa possibile dall'adsorbimento preferenziale di quel gas nei siti cationi accessibili della zeolite. L'adsorbimento di un gas su un frame work alluminosilicato è tendenzialmente debole e poco selettivo. La forza e la selettività dell'adsorbimento di un gas su una zeolite dipendono dalla densità di carica cationica e dalla concentrazione di cationi nella zeolite ma anche dalla polarizzabilità e dalla polarità permanente della molecola ospite adsorbita. I cationi divalenti hanno generalmente una densità di carica maggiore dei cationi monovalenti di dimensioni simili.

Tabella 3 Dimensioni di molecole adsorbite e diametri delle zeoliti

| Zeolite | Approx. window size (Å) | Molecules accepted |
|--------------------------------|-------------------------|---|
| KA (3A) Ca and Ba mordenite | 2.8 3.8 | He, H ₂ O, NH ₃ Ne, Ar, CO, CO ₂ , H ₂ O ₂ , N ₂ , O ₂ , and above |
| NaA (4A), Na mordenite | 4.0 | Kr, CH ₄ , C ₂ H ₆ , CH ₃ OH, CH ₃ Cl, C ₂ H ₂ , CS ₂ , CH ₃ NH ₂ , and above |
| CaA (5A), Ca chabazite | 4.9 | C ₃ H ₈ , n-C ₄ H ₁₀ , C ₂ H ₅ Cl, C ₂ H ₅ OH, C ₂ H ₅ NH ₂ , CHF ₂ Cl, CHF ₃ , CH ₃ I, B ₂ H ₆ , and above |
| NaX (13X) | 7.8 | SF ₆ , i-C ₄ H ₁₀ , i-C ₅ H ₁₂ , CHCl ₃ , (CH ₃) ₂ CHOH, C ₃ F ₈ , B ₂ H ₉ , CCl ₄ , C ₂ F ₂ Cl ₂ , C ₆ H ₆ , C ₆ H ₅ CH ₃ , cyclo-C ₃ H ₁₂ , cyclo-C ₆ H ₁₄ , pyridine, dioxane, naphthalene, quinoline, and above |
| CaX (10A) | 10.0 | 1,3,5-Triethylbenzene and above |

Sarebbe opportuno, nei casi di rimozione di tracce di inquinanti da bulk gassosi con processo TSA, avere un sistema adsorbente/adsorbito che sia robusto e selettivo. Questo non vale per le separazioni PSA di miscele gassose poiché il desorbimento è effettuato in condizioni più blande. Basare la scelta dell'adsorbente ottimale in funzione della facilità di desorbimento è spesso un criterio chiave nella progettazione di sistemi di separazione di correnti gassose.

Le zeoliti commerciali sono disponibili sotto forma di estrusi, pellet o altri particolari design in presenza di leganti. La scelta della forma e della dimensione è effettuata affinché venga ridotta la caduta di pressione all'interno delle colonne di adsorbimento. La fase legante contiene un network di mesopori e macropori per facilitare il trasporto delle molecole adsorbite dalla fase gassosa esterna alle bocche dei pori zeolitici. L'adsorbimento dei gas sulla fase legante è generalmente debole e quindi trascurabile se paragonato all'adsorbimento su zeolite. La Figura 11 riporta schematicamente la struttura di una zeolite legata e mostra il percorso affrontato dalla molecola di gas durante il processo di adsorbimento/desorbimento.

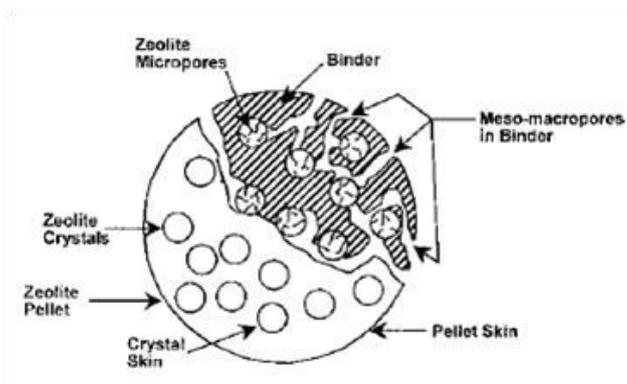


Figura 5 Struttura di un pellet di zeolite

La velocità di adsorbimento e desorbimento di un gas per un particolare sito zeolitico è alta, dell'ordine dei microsecondi. Ciononostante, il trasporto di una molecola gassosa dalla fase gas esterna alla zeolite legata al sito di adsorbimento è rallentato da una serie di resistenze così schematizzate:

1. Resistenza esterna del film gassoso, il meccanismo di trasporto è di tipo gas-gas
2. Resistenze diffusionali attraverso il network di pori all'interno della fase legante fino alla fase zeolitica
3. Resistenze diffusionali attraverso i micropori dei cristalli zeolitici fino ai siti di adsorbimento

Gli esempi di separazione e purificazione di gas citati nelle pagine precedenti dimostrano la versatilità e la flessibilità dei processi di adsorbimento su zeoliti. L'ampio spettro di proprietà esibite da questi materiali incoraggia lo sviluppo di nuove tecnologie in cui gli adsorbenti zeolitici sono opportunamente progettati in funzione dello scopo e delle esigenze di processo.

4.2 *Esperimenti fattoriali*

La progettazione della strategia da adottare per condurre un esperimento, in inglese design of experiment DOE, come altre discipline scientifiche ha la propria terminologia, metodologia ed oggetti di studio (29). Un grande numero di esperimenti viene effettuato in ogni ambito della ricerca e sviluppo: questi hanno un ruolo centrale nella descrizione di fenomeni o sistemi complessi e spesso, quando non esistono modelli teorici, sono l'unico strumento di indagine. È essenziale:

- ridurre o minimizzare il numero totale di prove sperimentali;
- variare simultaneamente più fattori caratterizzanti il fenomeno;
- scegliere una strategia chiara che permetta di affrontare lo studio del fenomeno in maniera chiara e che possa condurre all'elaborazione di risultati affidabili

L'efficienza della ricerca sperimentale è determinata dal grado di precisione e completezza dei dati e delle informazioni riguardo il sistema studiato. Questo grado è funzione dell'applicazione di una metodologia DOE piuttosto che un'altra e su come i dati ottenuti vengono analizzati.

La progettazione statistica di un esperimento mira a collezionare il massimo delle informazioni impiegando il minimo delle risorse e del tempo. È importante ricordare anche che il DOE dovrebbe rimanere il più semplice possibile e consistente con i requisiti del problema. Quindi, la progettazione degli esperimenti richiede un nuovo approccio di ricerca che perfezioni il classico metodo di ricerca empirica.

È possibile condurre esperimenti seguendo una precisa strategia DOE e riuscire a fornire una curva di risposta che descrive una risposta in funzione dei parametri caratterizzanti le diverse prove sperimentali.

Una curva di risposta può avere la forma $y = f(x_i, z_i, w_i)$ dove:

y è la risposta, funzione obiettivo o criterio di ottimizzazione;

x_i sono le variabili indipendenti controllabili;

z_i, w_i sono le variabili e le costanti che influenzano y ma sono incontrollabili;

f è la funzione che definisce la relazione tra y, x_i, z_i, w_i .

L'essenza delle strategie DOE è la ricerca di soluzioni ottimali di problemi a cui sarebbe molto difficile rispondere fornendo complessi modelli matematici basati su osservazioni teoriche senza l'ausilio di tecniche empiriche per la determinazioni di parametri chimico-fisici difficili da misurare. Un esperimento correttamente progettato è basato su tecniche di regressione, analisi della varianza, randomizzazione, repliche e stime statistiche (30).

Gli esperimenti possono essere progettati per investigare un fattore alla volta in modo tale che tutte le altre variabili indipendenti vengano mantenute costanti. Questo è ciò che viene chiamato classical experiment design (Figura 6). Si osservi un esempio di ricerca in cui gli effetti di k fattori su p livelli debbano essere determinati. Come detto, un classical experiment design prevede che ogni fattore venga testato a p livelli mentre gli altri sono mantenuti costanti a valori fissi ben definiti. Il numero totale di prove che devono essere effettuate è $N = k(p - 1) + 1$. Ipotizziamo di dover studiare la produzione di un composto in un reattore chimico, la risposta misurata è, per esempio, la resa y mentre i fattori indipendenti sono: X_1 temperatura di reazione, X_2 pressione nel reattore, X_3 tempo di reazione. Se, per esempio, tutti i fattori variano su due livelli ($p = 2$) allora il programma di ricerca prevede quattro prove.

| Number of trials | Factor level combinations | | | y | Remark |
|------------------|---------------------------|----------------|----------------|----------------|---------------|
| | X ₁ | X ₂ | X ₃ | | |
| 1 | - | - | - | y ₁ | Reference run |
| 2 | + | - | - | y ₂ | |
| 3 | - | + | - | y ₃ | |
| 4 | - | - | + | y ₄ | |

Figura 6 Classical design of experiments

I valori minimi di livello sono contrassegnati dal simbolo “-” mentre quelli massimi da “+”. I livelli sono spesso riportati come “coded variable”. Per trasformare il valore reale di un fattore in coded variable è necessario utilizzare la seguente equazione:

$$Coded\ variable = \frac{(X_{i,input}) - (X_{i,mediano})}{((X_{i,max}) - (X_{i,min})) * 0.5}$$

Dove:

$X_{i,input}$ è il valore di input del fattore o valore reale

$X_{i,mediano}$ è la media tra i valori minimo e massimo del fattore

$X_{i,max}$ è il valore massimo che assume il fattore

$X_{i,min}$ è il valore minimo che assume il fattore

Tornando all’esempio precedente, è possibile determinare gli effetti dei fattori sulla resa del prodotto:

$E_{X1} = y_2 - y_1$, effetto della temperatura sulla resa;

$E_{X2} = y_3 - y_1$, effetto della pressione sulla resa;

$E_{X3} = y_4 - y_1$, effetto del tempo sulla resa;

Questa strategia DOE può essere migliorata e resa più efficiente. È infatti possibile espandere il programma di ricerca introducendo un nuovo set di prove.

| Number of trials | Factor level combinations | | | y | Remark |
|------------------|---------------------------|----------------|----------------|----------------|--------|
| | X ₁ | X ₂ | X ₃ | | |
| 5 | + | + | - | y ₅ | |
| 6 | + | - | + | y ₆ | |
| 7 | - | + | + | y ₇ | |
| 8 | + | + | + | y ₈ | |

Figura 7 Prove aggiuntive per full factorial DOE

Gli otto test sperimentali effettuati in questa modalità costituiscono il cosiddetto full factorial design. Un full factorial DOE, combinato con gli strumenti di interpretazione statistica degli esperimenti, offre più informazioni sul sistema. I risultati di tutti gli 8 test run dell’esempio proposto servono a determinare gli effetti dei fattori sperimentali, sette sono i test run indipendenti mentre un test run viene preso come test run di riferimento. Tre dei sette test run indipendenti servono per identificare gli effetti fondamentali delle variabili indipendenti E_{X1} , E_{X2} e E_{X3} mentre gli altri quattro test run indipendenti per identificare le loro

interazioni mutuali $E_{X_1X_2}$, $E_{X_1X_3}$, $E_{X_2X_3}$ e $E_{X_1X_2X_3}$.

Tabella 4 Strategie DOE e loro applicazioni

| Experimental design | Factors | Application |
|--------------------------------------|--|--|
| Simple comparative designs | Categorical/qualitative and quantitative | Check of method, testing of single factor effect |
| Random blocks and Latin squares | Differences between batches, treatments, samples | Calculation of effects with elimination of inequality of experimental conditions |
| Fractional replicate designs | Categorical/qualitative and quantitative | Screening of factors |
| Random balance design | Categorical/qualitative and quantitative | Screening of factors |
| Full factorial designs | Categorical/qualitative, quantitative and combined | Choice of factors, calculation of main effects and interactions |
| Central composite rotatable designs | Quantitative | Regression models of second order |
| Central composite orthogonal designs | Quantitative | Regression models of second order |

La Tabella 3 riassume le più comuni strategie DOE e le loro applicazioni. La definizione dell'obiettivo di ricerca può essere divisa in tre livelli:

- osservazione primaria della relazione tra i fattori indipendenti e le risposte del sistema;
- elaborazione di un modello matematico per l'oggetto di ricerca;
- ottimizzazione dell'oggetto di ricerca.

Il modello matematico dell'oggetto di ricerca si presenta generalmente come

$y = f_i(X_1, X_2, \dots, X_k)$ dove:

y è la risposta del sistema o funzione obiettivo

X_1, X_2, \dots, X_k sono i fattori controllabili che vengono variati nell'esperimento.

La funzione obiettivo può essere anche chiamata curva di risposta e verrà ottenuta tramite modelli di regressione polinomiale del tipo

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i,j=1}^k \beta_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_{ii}^2 + \dots$$

Dove:

$\beta_0, \beta_i, \beta_{ij}, \beta_{ii}$ sono i coefficienti teorici di regressione

Basandosi su valori sperimentali, i valori reali dei coefficienti di regressione sono stimati affinché:

$$\hat{y} = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i X_i + \sum_{i,j=1}^k b_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^k b_{ii} X_{ii}^2 + \dots \quad (\text{eq.1})$$

dove:

b_0, b_i, b_{ij}, b_{ii} sono i coefficienti reali di regressione.

Grazie ai valori dei coefficienti di regressione potremo stimare l'effetto che i fattori indipendenti hanno sulla risposta. L'equazione 1 rappresenta la curva di risposta in una regione k-dimensionale, potremmo anche delimitare lo studio ad una regione bidimensionale e presentare i risultati con un grafico contour per un'interpretazione più immediata. Una eventuale carenza di fitting del modello ottenuto deve essere testata in maniera tale da poter perfezionare il modello stesso se necessario.

Per giudicare la bontà del fitting di un modello di regressione è possibile calcolare il parametro R^2 , funzione delle risposte osservate e delle risposte predette. Se i valori predetti sono vicini a quelli osservati, ci aspetteremo un R^2 vicino all'unità e vicino allo zero altrimenti. In ogni caso R^2 oscilla tra 0 ed 1.

Quando un modello lineare non riesce a descrivere un fenomeno, si preferisce adottare un design del secondo ordine. Questo fornisce un modello matematico costituito da un polinomio di secondo grado. Infatti, se volessimo descrivere una curva di risposta del secondo ordine, variare un fattore solo su due livelli non sarebbe sufficiente. È quindi necessario un upgrading del DOE di tipo full factorial, aggiungendo:

1. un punto centrale definito da valori mediani dei parametri di interesse;
2. punti assiali effettuati in condizioni identiche al punto centrale tranne che per un parametro che assumerà ogni volta un valore maggiore o minore dei livelli stabiliti nel punto DOE full factorial.

I livelli dei punti assiali in coded variables sono determinati con la formula $\alpha = \pm 2^{k/4}$ (30). Per esempio, considerando un DOE full factorial con $k=3$, otteniamo $\alpha = 1.68$.

5 Pirolisi di plastiche RAEE

5.1 *Classificazione e produzione dei RAEE*

Nella direttiva 2012/19/UE, recepita con il decreto legislativo 14 marzo 2014 n.49, si definiscono apparecchiature elettriche ed elettroniche (AEE) le apparecchiature che dipendono, per un corretto funzionamento, da correnti elettriche o da campi elettromagnetici e le apparecchiature di generazione, trasferimento e misurazione di queste correnti e campi e progettate per essere usate con una tensione non superiore a 1000 volt per la corrente alternata e a 1500 volt per la corrente continua (31). Tali apparecchiature, giunte a fine vita utile, vanno a costituire rifiuto, secondo la definizione del decreto legislativo 3 aprile 2006, n.52 e prendono il nome di RAEE (rifiuti di apparecchiature elettriche ed elettroniche) (32).

La direttiva 2002/96/CE classifica i RAEE all'interno di dieci categorie (33):

1. Grandi elettrodomestici
2. Piccoli elettrodomestici
3. Apparecchiature informatiche e per telecomunicazioni
4. Apparecchiature di consumo e pannelli fotovoltaici
5. Apparecchiature di illuminazione
6. Strumenti elettrici ed elettronici (ad eccezione degli utensili industriali fissi di grandi dimensioni)
7. Giocattoli e apparecchiature per il tempo libero e lo sport
8. Dispositivi medici (ad eccezione di tutti i prodotti impiantati ed infettati)
9. Strumenti di monitoraggio e di controllo
10. Distributori automatici

Il Decreto del 25 Settembre 2007, n. 185 istituisce e stabilisce le modalità di funzionamento del registro nazionale dei soggetti obbligati al finanziamento dei sistemi di gestione dei RAEE e precisa le modalità di raccolta. I RAEE devono essere suddivisi, presso i centri di raccolta, in cinque raggruppamenti al fine di garantire la razionalizzazione del ritiro. Ogni raggruppamento riunisce tipologie di apparecchiature omogenee:

- Raggruppamento 1 - Freddo e clima (frigoriferi, condizionatori, congelatori).
- Raggruppamento 2 - Altri grandi bianchi (lavatrici, lavastoviglie, forni).
- Raggruppamento 3 - TV e Monitor.
- Raggruppamento 4 - Informatica, elettronica di consumo, piccoli elettrodomestici, apparecchi di illuminazione, privati delle sorgenti luminose.
- Raggruppamento 5 - Sorgenti luminose. (34)

Il rapporto annuale del centro di coordinamento RAEE (CdC RAEE) riporta che in Italia, nel 2017, sono state raccolte circa 296274 t di RAEE, 4.89 kg per ogni abitante, registrando un aumento del 4.66% rispetto all'anno precedente. Questo risultato può essere interpretato come un rafforzamento dei segnali di ripresa dalla crisi economica che negli ultimi anni aveva condizionato fortemente il mercato delle AEE. Parallelamente un importante ruolo è da attribuire ad una nuova cultura di raccolta dei RAEE, che lentamente si va diffondendo. A partire dal 2015 i RAEE raccolti verranno calcolati non più come kg raccolti per abitante ma come percentuale raccolta rispetto alle AEE immesse nel mercato, con il fine ambizioso di raggiungere il 45% calcolato sulla base del peso totale di RAEE raccolti in un dato anno ed espresso come percentuale del peso medio delle AEE immesse sul mercato nei tre anni precedenti. Dal 2019 il tasso minimo di raccolta da conseguire ogni anno sarà pari al 65% del peso medio delle AEE immesse sul mercato nei tre anni precedenti o, in alternativa, all'85% del peso dei RAEE prodotti. L'Italia ha dunque aumentato notevolmente l'entità della raccolta, avvicinandosi a grandi passi agli standard richiesti dall'Unione

Europea, che comporteranno nei prossimi anni sforzi maggiori per raggiungere gli obiettivi della direttiva comunitaria. A fronte di un quadro così roseo, va comunque sottolineato il fenomeno negativo della sottrazione dei RAEE dalla filiera ufficiale organizzata dai Sistemi Collettivi, che li vede destinare al trattamento non sempre conforme agli standard ambientali previsti e li esclude dalle statistiche (35), (31). Si assiste, nello specifico, sia ad una gestione di tipo informale sia ad una di tipo illegale. La prima comprende l'insieme di quelle attività di gestione, trattamento, recupero e smaltimento che avvengono al di fuori della filiera organizzata dal CdC RAEE e dai Sistemi Collettivi dei Produttori di AEE a cui la legge italiana ha attribuito la responsabilità di gestire il fine vita di questi rifiuti. La gestione illegale riguarda invece i casi in cui questo tipo di rifiuto è gestito utilizzando codici CER diversi da quelli corretti; da ciò derivano smaltimenti illeciti e operazioni di trattamento e recupero con sistemi dannosi per l'ambiente, che possono dar luogo al rilascio nell'ecosistema di sostanze pericolose contenute in diverse AEE. La ragione che spinge verso una gestione non leale dei RAEE risiede nel diverso valore economico della varietà di elementi che compongono i RAEE. Tali rifiuti, dunque, vengono trattati recuperando i materiali più preziosi (metalli come rame, acciaio, ferro), e conferendo in discarica i composti di minor pregio, come le plastiche, le quali rappresentando il 30% dei RAEE, devono invece essere recuperate per poter rispettare i livelli minimi del 45% di raccolta richiesti dalla recente normativa europea (31).

All'interno dei Centri di conferimento i RAEE sono diversificati in base ai 5 Raggruppamenti del Decreto 185/07, che tengono conto delle diverse esigenze di trattamento e riciclo dei materiali contenuti nei rifiuti. Nel 2017 il Raggruppamento più raccolto è stato il secondo (grandi bianchi) con oltre 96mila tonnellate di RAEE. Ogni raggruppamento presenta dati positivi, ad eccezione del Raggruppamento 3 (TV e monitor), che segna una riduzione del 3.76%. Il dato comunque non preoccupa dato che risente del passaggio dall'analogico al digitale terrestre che ha prodotto negli anni scorsi rifiuti di questa categoria in eccesso.

In termini di composizione, i RAEE sono caratterizzati da grande complessità e varietà di materiali. Studi presenti in letteratura hanno individuato al loro interno tre frazioni principali, di diverso pregio e che richiedono diverso trattamento: metalli ($\approx 40\%$), plastiche ($\approx 30\%$) e ossidi refrattari ($\approx 30\%$) (36).

Questo lavoro viene focalizzato sui RAEE appartenenti alla categoria dei "piccoli elettrodomestici", definiti in inglese come small Waste Electrical and Electronical Equipment (sWEEE). I dati sulla composizione di questo raggruppamento, elaborati da Dimitrakakis, illustrano come la frazione maggiormente presente sia costituita proprio dalle plastiche, seguita dalle componenti elettriche ed elettroniche e dai metalli ferrosi (36). È utile sottolineare che tale composizione è soggetta a mutamento, sia per effetto di misure legislative che per sviluppi tecnologici, economici e/o sociali.

Le plastiche sono largamente utilizzate nelle AEE, spesso presenti negli involucri esterni dei dispositivi (stampanti, computer, televisori, ecc.) e anche nelle parti interne di minor dimensione come supporto o con una funzione tecnica. Le diverse categorie di AEE, in base alle loro caratteristiche, richiedono l'impiego di una varietà di polimeri. Inoltre, in uno stesso dispositivo è possibile trovare l'impiego di più tipologie di polimeri, ognuna con la propria funzione. Le plastiche nei RAEE si presentano, quindi, come un mix complesso ed eterogeneo.

Tra i polimeri più largamente impiegati troviamo polipropilene (PP), polistirene (PS), poliuretano (PUR) e copolimeri stirenici: acrilonitrile-butadiene-stirene (ABS), acrilonitrile-stirene-acrilato (ASA) e acrilonitrile-stirene (SAN); sono presenti inoltre PVC, PA.

Freeguard ha indagato la composizione dei piccoli elettrodomestici (37): circa il 50% delle plastiche presenti nei campioni analizzati sono polimeri a base stirenica come ABS, HIPS (polistirene ad alto impatto) e PS, il PP è presente nel 23% dei casi, la terza frazione più abbondante è quella del PMMA (polimetilmetacrilato). L'ABS, il PS e l'HIPS sono usati principalmente per gli involucri esterni delle apparecchiature, soprattutto per quel che riguarda gli articoli di informatica e telefonia, il PP invece si ritrova principalmente in dispositivi il

cui uso prevede l'impiego di calore (macchine del caffè, ferri da stiro, tostapane); i restanti tipi di polimeri sono presenti nelle parti di minor dimensione e a contatto con i circuiti elettronici (38) (39).

L'utilizzo dei ritardanti di fiamma, in inglese flame retardants (FR) nelle AEE è fondamentale per garantire gli standard di sicurezza richiesti inerenti alla possibilità di sviluppo di incendi nel caso di corto circuiti. In media il 30% delle plastiche presenti in questo tipo di dispositivi contengono ritardanti di fiamma (40). La frazione plastica che contiene la concentrazione maggiore di ritardanti è il polibutilentereftalato PBT.

Esistono numerose tipologie di queste sostanze, la distinzione più importante può essere fatta tra i FR alogenati (contenti bromo o cloro) e quelli non alogenati (composti dell'azoto e del fosforo). Nel 2000, di tutte le plastiche additivate con FR, il 59% conteneva composti non alogenati, il restante 41% presentava invece composti alogenati (40).

I più diffusi ritardanti di fiamma alogenati sono quelli bromurati (BFR), questo perché, rispetto a quelli a base di cloro, se ne richiede una minor quantità, garantendo più elevati livelli di sicurezza e minimizzando l'impatto sulle performance dei polimeri. I BFR si ritrovano principalmente nelle scocche dei dispositivi e nei circuiti stampati (40). Solitamente, i BFR si ritrovano presenti insieme al triossido di diantimonio (Sb_2O_3) che non è di per sé un ritardante di fiamma, ma agisce come catalizzatore promuovendo l'azione dei ritardanti veri e propri. I ritardanti di fiamma sono i principali responsabili dei danni ambientali legati allo smaltimento dei RAEE; l'incenerimento di questa categoria di rifiuti comporta l'emissione in atmosfera di considerevoli quantità di mercurio e cadmio, oltre a diossine e altri composti nocivi, da cui l'esigenza di cercare strade alternative per uno smaltimento più sostenibile.

5.2 Trattamenti di fine vita dei materiali plastici

Nel capitolo precedente sono stati presentati i dati relativi alla produzione di rifiuti plastici, evidenziando la straordinaria importanza di un adeguato trattamento di tali materiali giunti a fine vita. È la normativa europea 2008/98/EC a stabilire le regole per il corretto smaltimento, attraverso un elenco di scelte possibili tra cui si predilige ovviamente il recupero dei materiali e si indica il conferimento in discarica come scelta meno auspicabile. Si riportano quindi le diverse alternative, in ordine decrescente di priorità:

1. prevenzione nella produzione dei rifiuti;
2. recupero di funzione (riuso);
3. recupero di materiali;
4. recupero di energia;
5. smaltimento definitivo.

Esistono diverse opzioni per il trattamento dei rifiuti plastici, sia urbani che industriali.

5.2.1 Riciclo meccanico

Il riciclo meccanico consiste nella lavorazione meccanica di rifiuti plastici per consentire la produzione di nuovi oggetti (41). Si tratta di una strada per la valorizzazione dei polimeri termoplastici che implica minimi requisiti di lavorabilità del materiale. La qualità dei prodotti è fortemente condizionata dal tipo di selezione effettuata sul materiale di riciclo, ovvero dal suo grado di "pulizia". Si distingue il riciclo eterogeneo dal riciclo omogeneo: il primo è effettuato su un materiale misto contenente diversi termoplastici e si articola in diverse fasi a seconda della lavorazione e del prodotto che si vuole ottenere. Le difficoltà sono legate alle temperature di degradazione dei polimeri miscelati, molto diverse fra loro, e alla presenza di additivi come coloranti o plastificanti diversi per ogni oggetto finale. Questo esclude il riciclo eterogeneo per la realizzazione di prodotti di forma complessa o che richiedono spessori minimi, dato che i prodotti costituiti da miscele di polimeri hanno caratteristiche meccaniche inferiori e di minore durabilità rispetto a quelli monocomponenti. Il riciclo omogeneo, invece, si avvale di tutta una serie di tecniche per la separazione dei

costituenti la miscela di rifiuto che, nella maggior parte dei casi, non risultano economicamente convenienti ma che permettono di realizzare manufatti con proprietà simili a quelli originari (42), (43). Maggiore è la contaminazione all'interno del rifiuto, più risulta difficile il suo riciclo meccanico, infatti per il processo in questione sono previste la separazione del polimero dai suoi contaminanti, la riduzione dimensionale, il lavaggio e l'estrusione (44). Una problematica da non trascurare è la progressiva degradazione dei materiali polimerici, che subentra sia in fase di utilizzo del materiale che durante la fase di riciclo (45). Nel primo caso la degradazione è dovuta all'esposizione del polimero ad agenti esterni come calore, umidità e luce solare i quali, dando rispettivamente luogo ai fenomeni di termossidazione, idrolizzazione e fotossidazione, inducono cambiamenti fisici e chimici nella struttura polimerica riducendone la stabilità a lungo termine. Il polimero viene ulteriormente alterato quando è sottoposto al trattamento di riciclo: esso è soggetto a una degradazione termica che provoca la scissione dei legami chimici della catena polimerica con conseguente diminuzione del peso molecolare e della viscosità intrinseca, risultando in un progressivo infragilimento del materiale riciclato (46).

Ciononostante, rispetto ad altre opzioni di gestione dei rifiuti quali la messa in discarica e l'incenerimento, il riciclo delle materie plastiche offre maggiori benefici ambientali, quali:

- risparmio energetico;
- risparmio di materie prime strategiche, quali petrolio e gas naturali;
- riduzione del conferimento in discarica di rifiuti notevolmente voluminosi;
- riduzione dell'impatto dei processi di trasformazione del petrolio;
- risparmio su costi di smaltimento, su importazioni e consumi di materie prime.

5.2.2 Riciclo chimico

Sotto la categoria del riciclo chimico rientrano i processi di "riciclo terziario", anche conosciuto come feedstock recycling. Il riciclo chimico è l'opzione più interessante per il trattamento dei rifiuti plastici, dal momento che attraverso processi che alterano la struttura chimica delle plastiche consente la produzione di composti valorizzabili che possono trovare applicazione come materia prima seconda nell'industria chimica e petrolchimica attraverso la rottura delle catene polimeriche mediante l'azione di reagenti chimici (depolimerizzazione) o l'azione del calore (cracking). Accanto a tali prodotti si hanno anche frazioni valorizzabili come combustibili, sia allo stato liquido che a quello gassoso (syngas); e anzi l'impiego come combustibile alternativo è oggi uno dei più diffusi a causa della difficoltà di impiegare i prodotti in modo più efficiente, ottenendo un risparmio di combustibili fossili, una riduzione delle emissioni e dei volumi conferiti in discarica (47). Nel caso della depolimerizzazione la conversione del polimero ai monomeri di partenza si realizza mediante reazioni chimiche quali la glicolisi, l'alcolisi, e l'idrolisi, che permettono di ottenere alte rese di conversione nel monomero di partenza. È però un processo applicabile soprattutto ai polimeri ottenuti per condensazione, difficilmente efficace su quelli ottenuti per addizione come ad esempio le poliolefine (42).

5.2.3 Gassificazione

La gassificazione è un procedimento condotto ad alta temperatura (800-1600 °C) in difetto di aria con cui si produce una miscela di idrocarburi e una fase gassosa costituita principalmente da idrogeno e ossido di carbonio che può essere impiegata come combustibile nelle centrali termoelettriche o per la sintesi di prodotti chimici come il metanolo.

5.2.4 Termovalorizzazione

Si definisce con il termine termovalorizzazione il recupero del contenuto energetico delle plastiche

mediante la loro combustione in condizioni controllate ed è classificato come “riciclo quaternario”. Poiché i rifiuti plastici presentano un elevato potere calorifico (intorno ai 40 MJ/kg, mediamente superiore alla nafta) questo tipo di trattamento si dimostra alquanto vantaggioso in termini energetici ed economici; spesso è effettuata una combustione combinata di rifiuti plastici addizionati a rifiuti solidi urbani, perché l’alto potere calorifico dei rifiuti plastici può facilitare una combustione efficiente (42). Inoltre, risulta essere anche la strada più efficace per la riduzione dei volumi di rifiuti da conferire in discarica. Il limite della termovalorizzazione è legato alle emissioni di gas serra e sostanze pericolose e, malgrado il problema dell’inquinamento possa essere minimizzato dalle recenti tecnologie di filtraggio e da un incenerimento corretto dei soli rifiuti consentiti, il processo incontra ancora l’ostilità dell’opinione pubblica, soprattutto per quello che riguarda l’ubicazione di tali impianti.

5.2.5 Combustibile solido secondario

All’interno del contesto della termovalorizzazione come trattamento di fine vita per i rifiuti è di particolare interesse la possibilità di qualificare un rifiuto come CSS (Combustibile Solido Secondario); si tratta di una tipologia di combustibile derivato da rifiuti urbani o speciali non pericolosi. È possibile suddividerlo in due classi: il CSS e il CSS-combustibile. Quest’ultimo, secondo il Decreto Ministeriale del 14 febbraio 2013 n. 22, (48) non è più qualificabile come rifiuto ma viene considerato un nuovo prodotto, mentre il CSS rimane un rifiuto e il suo trattamento è autorizzato solo in impianti preposti alla gestione dei rifiuti.

I CSS sono classificati in base ai seguenti tre parametri:

- Il potere calorifico inferiore (indice del valore energetico e quindi economico);
- il contenuto di cloro (indice del grado di aggressività sugli impianti);
- il contenuto di mercurio (indice della rilevanza dell’impatto ambientale)

Sulla base di questi fattori si distinguono molteplici tipologie di CSS e si distinguono, soprattutto, i CSS dai CSS-combustibili. È da specificare che, sempre secondo il citato decreto ministeriale, i rifiuti da apparecchiature elettriche ed elettroniche non possono rientrare fra i CSS-combustibili, a prescindere dai tre parametri precedentemente elencati, e i RAEE vanno quindi sempre trattati come un rifiuto.

5.2.6 Smaltimento in discarica

Il diretto conferimento in discarica, come prescritto da normativa, rappresenta l’alternativa meno favorita, poiché equivale ad uno spreco di energia e materia che potrebbero essere sfruttate mediante il riciclo e il recupero dei materiali scartati. Inoltre, questo tipo di smaltimento comporta elevati costi di conferimento direttamente legati alla sempre più scarsa disponibilità di volumi. Infine, altra problematica legata allo smaltimento in discarica riguarda gli impatti ambientali dovuti principalmente alla scarsa biodegradabilità dei polimeri comunemente usati per gli imballaggi (47). Nel caso in cui le plastiche siano contaminate da sostanze pericolose (metalli pesanti, CFC o ritardanti di fiamma) queste possono essere rilasciate in discarica ritrovandosi nelle emissioni gassose e nel percolato. Le plastiche provenienti da apparecchiature elettriche ed elettroniche smaltite in discarica contribuiscono al rilascio di questi composti nell’ambiente.

5.2.7 Pirolisi

La pirolisi è un processo di degradazione termica di materiale organico che avviene in atmosfera inerte. Per effetto delle alte temperature, la frazione organica subisce cracking termico dando luogo a prodotti di natura diversa, uno solido e l’altro volatile, parzialmente condensabile. Si identificano, quindi, a valle del processo, tre classi di prodotti:

- Char: residuo solido carbonioso
- Olio: prodotto liquido

- Gas

L'intervallo di temperature in cui si svolge il processo di degradazione è in genere 350-900°C. Le reazioni sono endotermiche, per cui è necessaria la fornitura di energia da una fonte esterna. Spesso tale fonte è rappresentata, almeno in parte, dai prodotti stessi della reazione di pirolisi, caratterizzati da alto potere calorifico. Il processo di pirolisi è classificato in funzione della velocità di riscaldamento del materiale, della temperatura di degradazione e del tempo di residenza del materiale all'interno del reattore.

La pirolisi converte le catene idrocarburiche in idrocarburi e molecole organiche a più basso peso molecolare attraverso la rottura in diversi punti delle catene. Il meccanismo consiste nella reazione intermedia di formazione di radicali, la cui posizione è fortemente condizionata dalla temperatura: a temperature più alte i radicali si formano nella parte finale della catena, formando più composti a basso peso molecolare. Accanto alla semplice reazione di rottura della catena, troviamo reazioni di isomerizzazione, ciclizzazione, aromatizzazione, ricombinazione ecc. che ci restituiscono una miscela di prodotti finali estremamente variegata.

Nell'ottica di sfruttare il trattamento di pirolisi ai fini del feedstock recycling il processo deve essere modellato con l'obiettivo di ottenere un olio costituito principalmente da frazioni leggere e da una ridotta varietà di composti in modo da semplificare la fase di separazione che segue quella di produzione, rendendone più agevole l'impiego. È proprio questo uno degli scopi della pirolisi catalitica, accanto alla diminuzione della temperatura di degradazione del polimero sottoposto a pirolisi, con conseguente risparmio energetico. Il cracking catalitico rappresenta il processo più diffuso nella conversione di frazioni petrolifere pesanti in frazioni più leggere, soprattutto benzine. Il meccanismo chimico si differenzia da quello della pirolisi termica ed è attivato da catalizzatori con funzionalità acida, i quali sono precursori di formazione di carbocationi (49). Se il meccanismo è di tipo radicalico le reazioni sono scarsamente selettive e producono olefine accanto ad una fase gassosa composta per lo più da metano ed etano, invece l'impiego di catalizzatori ha l'effetto di aumentare il contenuto di aromatici nella frazione liquida (50), aumentare le rese di prodotti volatili e ridurre il quantitativo di molecole più pesanti (51). Inoltre, l'uso di catalizzatori consente di ottenere le stesse rese che processi termici forniscono a temperature ben maggiori, con considerevole risparmio in termini di energie di processo. D'altra parte, il processo catalitico risulta oneroso per quello che riguarda il costo del catalizzatore e la sezione di impianto destinata alla sua rigenerazione. Per il processo di pirolisi si può ricorrere tanto alla catalisi omogenea quanto a quella eterogenea, con preferenza per quest'ultima dato che consente una più semplice separazione e quindi un recupero migliore (52). I catalizzatori eterogenei più utilizzati nell'industria chimica sono le zeoliti; accanto ad esse trovano impiego per diversi processi, comprese le reazioni di cracking, catalizzatori a base di metalli o ossidi (53). Il grande successo in questo settore è da attribuire alla loro spiccata acidità che le rende particolarmente idonee alla catalisi di processi di grande impatto come il cracking catalitico (FCC), conversione del metanolo in benzene, isomerizzazione di m-xilene in o-xilene e in p-xilene, produzione di etilbenzene e stirene per alchilazione del benzene ecc.

A causa della disomogeneità delle plastiche e delle reazioni secondarie coinvolte nel processo di pirolisi, i prodotti della pirolisi di plastiche sono caratterizzati da grande eterogeneità, il che accresce la difficoltà nello studio del processo. Polimeri a base di unità monomeriche aromatiche come il PS danno prodotti diversi rispetto ai polimeri lineari come PP e PE. La pirolisi del polistirene porta prevalentemente alla formazione del monomero di partenza e in secondo piano a molecole aromatiche come toluene, naftalene e xilene. Nella pirolisi del PE, invece, si registra una minore produzione di monoaromatici e una resa maggiore in gas (54). Il residuo solido della pirolisi di rifiuti plastici è un char costituito prevalentemente da carbonio, il cui contenuto di ceneri dipende dalla presenza di materiale inorganico nel rifiuto sottoposto al trattamento. Questo prodotto può essere utilizzato all'interno dello stesso impianto di trattamento come

combustibile per fornire l'energia di processo, oppure, ad esempio, per la produzione di carboni attivi (41). Nella peggiore delle ipotesi sarebbe l'unico residuo ad essere conferito in discarica andando ad occupare volumi notevolmente inferiori a quelli che occuperebbe il rifiuto di partenza, visto che il char derivante da pirolisi di materie plastiche è solitamente corrispondente a circa il 5-10% del peso del materiale sottoposto a degradazione. Il prodotto liquido è una miscela di oli combustibili dall'alto potere calorifico (circa 40 MJ/Kg), che contiene composti aromatici valorizzabili. La frazione gassosa è anch'essa caratterizzata da elevato potere calorifico, e contiene assieme ai diversi idrocarburi anche CO, CO₂ e in alcuni casi H₂ (52), (55), tanto da poter essere utilizzato non solo come fonte di energia per alimentare in parte il processo stesso di pirolisi (55), ma anche come gas di sintesi (56).

Sono stati condotti diversi studi sulla pirolisi come trattamento finale per i rifiuti plastici, anche sui RAEE, sia per quanto riguarda i processi catalitici che quelli termici. Alston (57) ha studiato un processo di pirolisi termica a 800 °C in continuo, su un campione di RAEE contenente soprattutto ABS, HIPS e alti livelli di additivi e polimeri vari come PVC, PC ecc. Il 39% del campione è stato convertito in gas, il 36% in olio e il 25% in residuo carbonioso. Il gas è risultato costituito principalmente da monossido di carbonio e metano, oltre ad altri idrocarburi e anidride carbonica; l'olio era invece formato quasi completamente da composti aromatici. Dai risultati è emerso che il 70% in peso circa della plastica trattata era convertibile in carburante. Scott (58) ha sottoposto a pirolisi un campione di polietilene a 600 °C ottenendo frazione liquida per il 50 %, mentre la frazione gassosa era costituita da idrocarburi C5 e superiori.

L'impiego di un catalizzatore a base di ferro ha determinato un aumento della frazione aromatica nell'olio e una diminuzione della resa in gas, effetto simile ha avuto l'uso di catalizzatori a base di silico-alluminati. L'utilizzo di zeoliti ha dimostrato un effetto ancora migliore rispetto agli altri catalizzatori: l'uso della ZSM-5 a 520 °C ha determinato un aumento della frazione gassosa a discapito del residuo solido e un maggiore contenuto di idrocarburi leggeri nell'olio, risultando in un prodotto liquido di migliore qualità oltre che in ridotti consumi energetici ai fini della conversione.

5.3 Parametri operativi di pirolisi di plastiche

Le rese dei prodotti e la loro composizione dipendono da molteplici fattori che influenzano il processo di pirolisi, tra cui i più importanti sono: tipo di reattore, temperatura, velocità di riscaldamento, portata di gas inerte, pressione, modalità di contatto tra catalizzatore e substrato, quest'ultimo solo nel caso di cracking catalitico.

La configurazione del reattore ha una notevole influenza sul processo di pirolisi e quindi sulle rese e sulla qualità dei prodotti. Infatti, è il tipo di reattore a determinare l'omogeneizzazione dei reagenti e del catalizzatore, il tempo di residenza e l'efficienza nel trasferimento di calore, ovvero i parametri di maggiore impatto per il processo stesso.

In generale tutti i reattori sono costituiti da una camera in cui avviene la reazione di pirolisi, che costituisce il reattore vero e proprio, riscaldata da una fonte esterna, solitamente elettrica, posta a contatto con le pareti del reattore, un sistema di condensazione per i vapori in uscita e un sistema di raccolta per i gas non condensabili. I reattori possono classificarsi a seconda delle modalità di alimentazione dei reagenti e di estrazione dei prodotti in:

- reattori batch;
- reattori semi-batch;
- reattori continui, a letto fluidizzato o a letto fisso.

Un reattore batch è un sistema chiuso, che prevede alimentazione e rimozione dei materiali rispettivamente all'inizio e alla fine del processo. In questo tipo di reattore predominano le reazioni

secondarie, offrendo una ampia gamma di prodotti che comprende anche idrocarburi piuttosto pesanti e coke. Il vantaggio è rappresentato dalla possibilità di avere buone conversioni operando ad idonei tempi di permanenza, ma i costi operativi sono alti e l'utilizzo in larga scala risulta difficoltoso (47).

Un reattore semi-batch prevede l'alimentazione all'inizio del processo e l'estrazione dei prodotti in continuo. Questo tipo di reattore garantisce una maggiore flessibilità, ma è anch'esso tipico della scala di laboratorio.

In un reattore continuo sia alimentazione che rimozione avvengono in maniera continua durante tutto lo svolgimento della reazione alle due estremità opposte del reattore. In funzione del tempo di residenza desiderato si sceglierà la velocità di alimentazione del rifiuto, l'inclinazione e la velocità di rotazione del reattore e il flusso di gas carrier.

Il processo di pirolisi catalitica, così come la maggior parte dei processi su scala industriale, viene effettuato a flusso continuo, distinguendo fra reattori a letto fisso e a letto fluidizzato. In un reattore a letto fisso, il catalizzatore costituisce un letto di base per il materiale da pirolizzare. È una tipologia di semplice progettazione, ma può presentare problemi in fase di alimentazione, oltre al fatto che l'area superficiale del catalizzatore effettivamente accessibile dalla reazione è limitata ed ostacolata dalla viscosità dei prodotti di reazione (47).

Nel reattore a letto fluidizzato il catalizzatore è tenuto in movimento da un flusso continuo di gas inerte e questa configurazione risolve molti degli inconvenienti del letto fisso, ad esempio favorendo un contatto maggiore fra materiale da pirolizzare e catalizzatore. L'uso di questa tipologia comporta vantaggi dal punto di vista del trasferimento di materia e di calore (42). Il sistema a letto fluido è utilizzato anche nel caso di pirolisi non catalitica; in questo caso il letto è costituito da materiale inerte come la sabbia (47).

Alle alte temperature è affidato il compito di rompere i legami C-C che interessano le molecole idrocarburiche, favorendo la formazione di composti più leggeri. Molti studi hanno indagato gli effetti della temperatura di pirolisi, essendo questo uno dei fattori più influenti. È assodato, ormai, che aumenti di temperatura determinano un incremento di molecole a più basso peso molecolare e accrescono la resa di gas a scapito di quelle di olio e char (60), (61).

La velocità di riscaldamento misura l'aumento di temperatura nell'unità di tempo a cui è sottoposto il campione all'interno del reattore, fino ad arrivare alla temperatura finale prestabilita. Velocità di riscaldamento più elevate portano ad avere un composto gassoso con un più alto potere calorifico (61).

Le tecnologie attualmente esistenti e molti degli impianti a scala di laboratorio o pilota lavorano alimentando i rifiuti plastici, ad esempio, al reattore già portato alla temperatura a cui condurre la prova, il materiale è quindi riscaldato in maniera quasi istantanea.

Con lo scopo di fluidizzare il letto catalitico e di trascinare i prodotti della reazione, si utilizza un gas che non partecipa alla reazione (gas carrier) e che rende l'ambiente inerte. Il più comune per tale scopo è l'azoto, ma anche argon ed elio sono impiegati. La portata del gas inerte ha un'influenza non trascurabile sulla distribuzione finale dei prodotti. Le indagini in letteratura sull'argomento riportano un quadro molto ampio, con valori di portata superiore nei casi condotti in un letto fluido, in cui il gas ha una funzione duplice.

Ad una bassa portata di gas corrisponde un alto tempo di contatto, che favorisce la formazione di composti secondari come i BTX (benzene, toluene, xilene), mentre la produzione di frazioni più leggere è favorita da alte portate di gas inerte (52). Questa condiziona anche le modalità di condensazione, tanto che un'eccessiva quantità di gas caldo può determinare una seconda evaporazione, sottraendo prodotti alla fase condensata (60).

La pressione ha un effetto rilevante, dal momento che agisce direttamente sulle modalità di scissione dei legami C-C. Studi in letteratura dimostrano che aumenti di pressione portano alla formazione di più specie a

basso peso molecolare e riducono il numero di doppi legami nei prodotti di pirolisi (59).

Il catalizzatore può essere messo a contatto con il materiale da pirolizzare secondo due diverse modalità:

- liquid phase contact, una miscela omogenea di catalizzatore e materia è posta nel reattore e quindi sottoposta a degradazione;
- vapor phase contact, dopo la degradazione termica del materiale i vapori prodotti passano attraverso un letto fisso di catalizzatore che può trovarsi anche a temperature diverse da quella di degradazione del materiale.

6 Studio sperimentale di sintesi di zeoliti da CFA

6.1 Materiali e metodi

6.1.1 Metodologia del lavoro

Lo studio della sintesi di zeoliti da CFA proposto in questo lavoro è stato svolto in tre fasi. Nella prima fase si è deciso di valutare la riproducibilità dell’esperienza, conducendo una prova di sintesi in seguito a consultazione di ricerche presenti in letteratura scientifica. La seconda fase ha previsto un’analisi dei vari step di sintesi per confermare, o meno, il meccanismo di zeolitizzazione proposto in letteratura. Inoltre, sono state comparate le rese di sintesi del metodo convenzionale e del metodo con fuso. Si è scelto infine di variare alcuni parametri di sintesi ed osservare come questi influenzano la zeolite prodotta, adottando come metodologia standard il metodo di sintesi con fuso.

6.1.2 Caratterizzazione delle CFA e delle zeoliti

Le CFA sono state fornite dal Laboratorio Ingegneria Processi e sistemi per l’Energia dell’ENEA. La fluorescenza ai raggi X (XRF) e la spettrometria di massa a plasma accoppiato induttivamente (ICP) hanno fornito indicazioni sulla loro composizione chimica, come riportato in Tabella 5.

Tabella 5 Composizione chimica della CFA di partenza

| Componente | % in peso | Strumento di misura |
|--------------------------------|-----------|---------------------|
| SiO ₂ | 29.4 | XRF |
| Al ₂ O ₃ | 47.2 | XRF |
| Fe ₂ O ₃ | 7.7 | ICP |
| CaO | 5.4 | XRF |
| K ₂ O | 3.74 | ICP |
| Na ₂ O | 0.19 | ICP |
| MnO | 0.03 | ICP |
| LOI | 3 | Sperimentale |

La Figura 8 indica che la CFA tal quale presenta una struttura a base di mullite e quarzo, la fase vetrosa, anch’essa presente, non è rilevata ai raggi X in quanto amorfa.

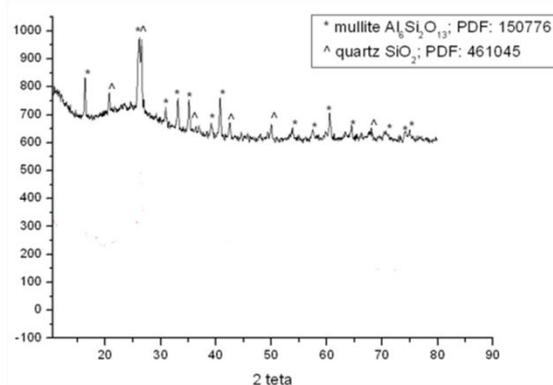


Figura 8 Spettro della CFA tal quale

Le zeoliti prodotte sono state caratterizzate utilizzando un diffrattometro Philips PW 1830 GENERATOR. È possibile effettuare una misura quantitativa della cristallinità delle zeoliti sintetizzate applicando la formula seguente:

$$\% \text{ Cristallinit\grave{a}} = \frac{(\text{somma dei picchi caratteristici del campione ignoto}) * 100}{(\text{somma dei picchi caratteristici del campione commerciale})}$$

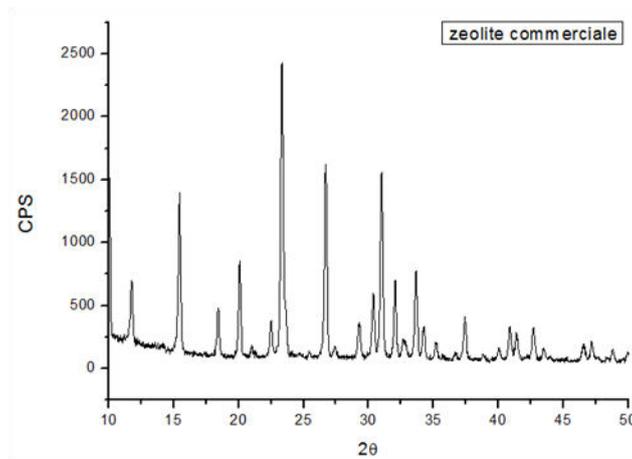


Figura 9 Spettro della zeolite 13X commerciale

È stata acquistata una zeolite 13X in polvere (Alfa Aesar) da usare come zeolite X “standard” e di cui si riporta l’XRD in Figura 9. Questa zeolite commerciale verrà utilizzata come riferimento per confrontare le performance della Na-X sintetizzata da CFA.

6.2 Prove di sintesi ed interpretazione dei risultati

Si sceglie di effettuare una prova preliminare seguendo il metodo di sintesi con fuso, la Tabella 6 ne riporta la descrizione.

Tabella 6 Descrizione della prova preliminare

| | |
|----------------------------------|-------|
| CFA | 5 g |
| NaOH in pasticche | 7.5 g |
| Acqua distillata | 50 ml |
| Temperatura di cristallizzazione | 120°C |
| Tempo di cristallizzazione | 7 h |

Si riporta in Figura 14 l’XRD della zeolite ottenuta dalla prova preliminare. Si osserva la formazione di sodalite e di zeolite X, confermando quindi la bontà delle CFA ai fini della sintesi di zeoliti. Inoltre, la prova preliminare ha confermato la correttezza complessiva della metodologia di sintesi adottata, nonché l’adeguatezza dell’attrezzatura sperimentale a disposizione.

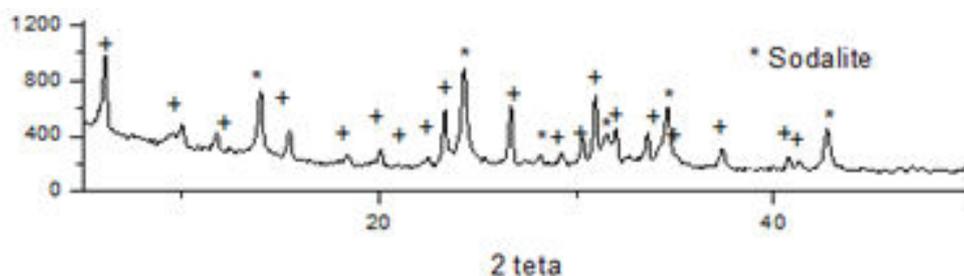


Figura 10 Test Run 0; il simbolo + definisce la zeolite Na-X

Ciò detto, si è ritenuto opportuno effettuare analisi XRD dei prodotti ottenuti durante i vari passaggi sintetici, così da poter fornire un meccanismo di sintesi corroborato da interpretazioni sperimentali.

Confrontando le Figura 8 e Figura 11 osserviamo come il trattamento termico delle CFA non comporti una variazione della struttura della CFA essendo presenti ancora mullite e quarzo.

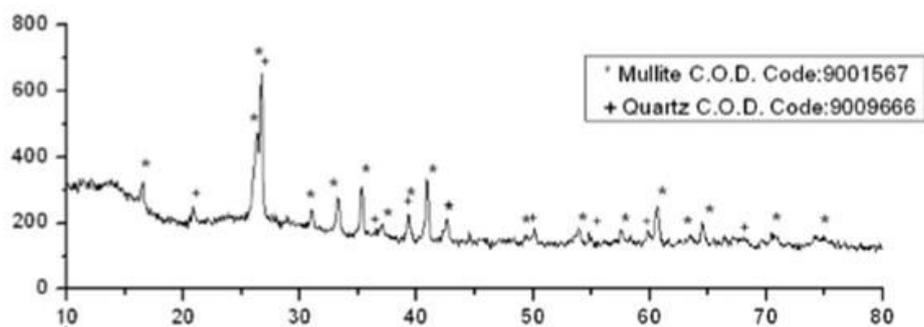


Figura 11 Spettro della CFA dopo trattamento termico a 500°C in presenza d’aria

La Figura 12 riporta lo spettro del fuso ottenuto da miscela con $\frac{\text{NaOH}}{\text{CFA}} = 1.2$. Possiamo osservare quindi come la reazione di “fusione” consenta di trasformare gli alluminosilicati presenti nella CFA in silicati ed alluminosilicati di sodio, solubili in acqua.

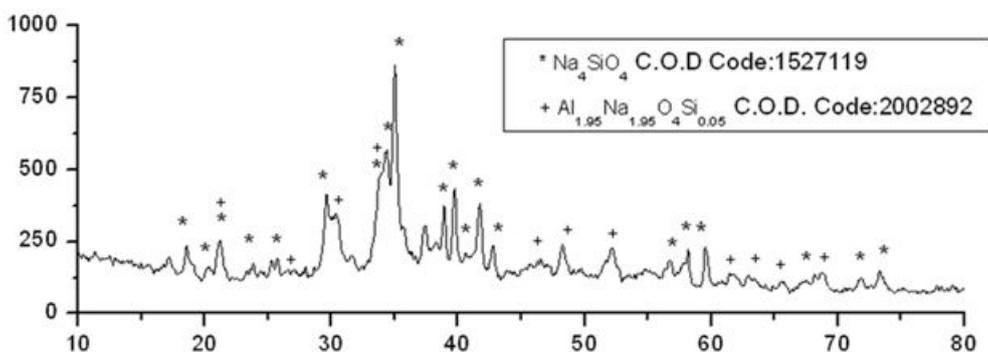


Figura 12 Spettro del “fuso” ottenuto da miscela con $\frac{\text{NaOH}}{\text{CFA}} = 1.2$

La Figura 13 riporta lo spettro del residuo ottenuto lavando ed essiccando lo slurry prodotto in seguito a mescolamento del fuso con l’acqua distillata.



Figura 13 Spettro dello slurry essiccato

Confrontando la Figura 12 con la Figura 13, si può dedurre quindi che il gel di alluminosilicati amorfo si forma in seguito al mixing del fuso con l’acqua distillata. Il gel cristallizzerà in zeolite se sottoposto a trattamento idrotermale. Chiarito il ruolo dei vari step di sintesi, si è proseguito con la comparazione tra la metodologia di sintesi convenzionale e quella via fusione.

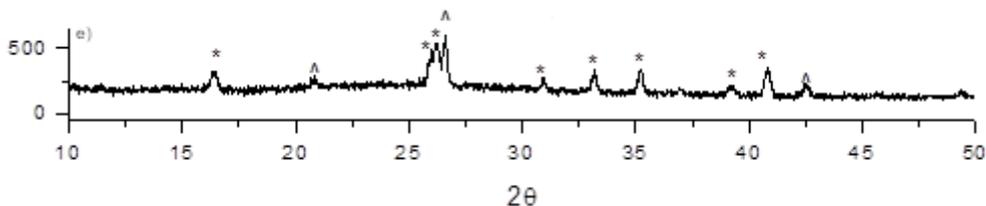


Figura 14 Figura 18, spettro del prodotto di sintesi convenzionale; i simboli * e ^ corrispondono rispettivamente alla mullite ed al quarzo

Lo spettro in Figura 14 è stato ottenuto analizzando il prodotto finale della sintesi convenzionale: come si può notare le maggiori fasi presenti sono presenti mullite e quarzo, nessuna fase zeolitica. Possiamo quindi affermare che, con il campione di CFA a nostra disposizione, lo step di fusione è essenziale ai fini della sintesi, altrimenti otterremmo una polvere molto simile alle CFA di partenza. Ogni sintesi è stata effettuata utilizzando un'autoclave da 120 ml della Parr Instrument Company, in quanto strumenti simili vengono utilizzati nella maggioranza delle ricerche di interesse presenti in letteratura. Si è ritenuto opportuno valutare la possibilità di condurre le sintesi facendo cristallizzare il gel di alluminosilicati all'interno di un semplice beaker, si è seguita ancora la sintesi descritta dalla Tabella 6. L'autoclave è un sistema chiuso con pressione autoindotta, il beaker è un sistema aperto e quindi sottoposto a pressione atmosferica. Si riporta in Figura 15 l'XRD ottenuto analizzando la zeolite prodotta nelle stesse condizioni della prova preliminare, facendo però cristallizzare il gel amorfo in beaker.

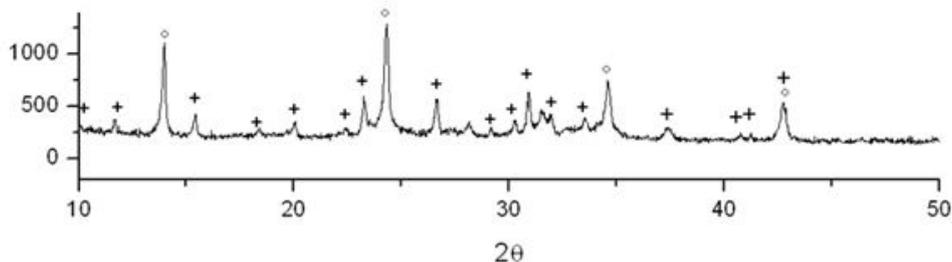


Figura 15 spettro della zeolite prodotta facendo cristallizzare il gel in un beaker; i simboli + e ° definiscono rispettivamente la zeolite Na-X e la sodalite

Si osserva come la zeolite ottenuta tramite cristallizzazione in beaker presenti una maggiore quantità di fase sodalitica. Si presume che questo fenomeno sia dovuto ad un'alterazione delle condizioni di cristallizzazione. Infatti, mentre la quantità di solvente acquoso è costante all'interno dell'autoclave, essendo questa un sistema chiuso, non lo è all'interno del beaker in quanto l'acqua tende ad evaporare.

La parte conclusiva dello studio della sintesi di zeoliti da CFA ha previsto due set di prove sperimentali in cui sono stati fatti variare i seguenti parametri: rapporto in peso $\frac{\text{NaOH}}{\text{CFA}}$, tempo di cristallizzazione e temperatura di cristallizzazione. Si espone, nei dettagli, la procedura di sintesi adottata per ogni prova dei due set:

le CFA sono poste in muffola a $T=500^{\circ}\text{C}$ per 6 ore per rimuovere residui di carbone incombusto;

le CFA vengono macinate insieme ad una precisa quantità di pastiglie di NaOH;

la miscela NaOH/CFA viene posta in muffola a $T=550^{\circ}\text{C}$ per 1 ora, ottenendo il fuso, raffreddata fino a raggiungere temperatura ambiente e poi macinata;

si aggiunge acqua distillata secondo il rapporto $\frac{10 \text{ g CFA}}{100 \text{ ml H}_2\text{O}}$;

lo slurry ottenuto viene mescolato a temperatura ambiente per 16 ore;

lo slurry ottenuto viene sottoposto a trattamento idrotermale;

lo slurry viene lavato con acqua distillata fino ad ottenere pH=7 e poi essiccato a T=105 °C per una notte; la polvere ottenuta viene macinata.

Si riportano in Tabella 7 le condizioni operative relative al primo set di prove sperimentali. Il valore dei parametri è stato scelto in seguito a consultazione della letteratura disponibile.

Tabella 7 primo set di prove sperimentali

| Test run | NaOH/CFA | Tempo (h) | Temperatura (°C) |
|----------|----------|-----------|------------------|
| 1 | 1.2 | 7 | 90 |
| 2 | 1.2 | 7 | 180 |
| 3 | 1.8 | 7 | 90 |
| 4 | 1.8 | 7 | 120 |
| 5 | 1.8 | 7 | 180 |

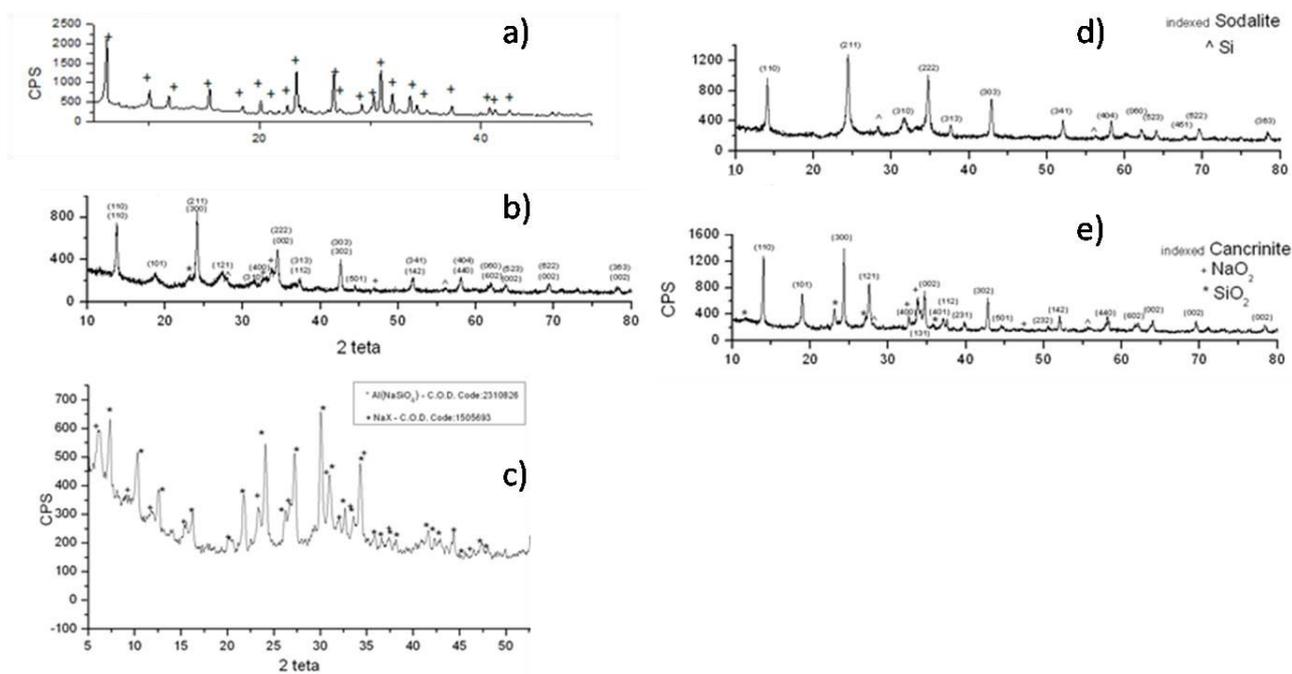


Figura 16 (a) Test 1; il simbolo + è caratteristico della Na-X; (b) Test 2; è presente unicamente sodalite; (c) Test 3; (d) Test 4; è presente esclusivamente sodalite; (e) Test 5.

Si osserva che aumentando il rapporto $\frac{NaOH}{CFA}$ o la temperatura di cristallizzazione si ottiene una zeolite di tipo sodalitico o cancrinitico. La sodalite è una specie zeolitica che si presenta con una struttura molto condensata di gabbie di tipo beta, la dimensione media della bocca del poro è di circa 2.5 Å. La cancrinite presenta una struttura ancora più condensata ed una dimensione media della bocca del poro vicina a quella della sodalite. In seguito ad una consultazione della letteratura di interesse, si conclude che queste specie zeolitiche non riscontrano particolari applicazioni di interesse e quindi sono considerate, in questa ricerca, come prodotti indesiderati.

Il primo set di prove sperimentali ha permesso di comprendere con maggiore dettaglio il carattere metastabile della zeolite di tipo X. Per quanto riguarda la fase di cristallizzazione, è possibile concludere che rapporti $\frac{NaOH}{CFA}$ e temperature elevati contribuiscono, con lo stesso effetto, a trasformare la zeolite X nelle sue specie più stabili come la sodalite o la cancrinite.

I parametri di sintesi relativi al secondo set di prove sperimentali sono stati scelti seguendo un DOE del tipo central composite con $\alpha = 1.68$. Questo design consiste in tre classi di test run:

3. Otto test relativi ad un DOE full factorial del tipo 2^3 , assumendo due livelli per ognuno dei tre parametri di interesse ($\frac{NaOH}{CFA}$, tempo e temperatura di cristallizzazione);
4. un test centrale effettuato per valori mediani dei parametri di interesse;
5. Sei test assiali effettuati in condizioni identiche al test centrale tranne che per un parametro che assumerà ogni volta un valore maggiore o minore dei livelli stabiliti nel punto 1.

La Tabella 7 riporta le condizioni dei test. In Figura 17 e Figura 18, si illustrano gli XRD dei test 6-13.

Tabella 8 Secondo set di prove sperimentali

| Test run | NaOH/CFA | Temperatura (°C) | Tempo (h) |
|----------|----------|------------------|-----------|
| 6 | 1 | 80 | 5 |
| 7 | 1 | 80 | 7 |
| 8 | 1 | 100 | 5 |
| 9 | 1 | 100 | 7 |
| 10 | 1.4 | 80 | 5 |
| 11 | 1.4 | 80 | 7 |
| 12 | 1.4 | 100 | 5 |
| 13 | 1.4 | 100 | 7 |
| 14 | 1.2 | 90 | 6 |
| 15 | 1.53 | 90 | 6 |
| 16 | 0.87 | 90 | 6 |
| 17 | 1.2 | 107 | 6 |
| 18 | 1.2 | 73 | 6 |
| 19 | 1.2 | 90 | 7.7 |
| 20 | 1.2 | 90 | 4.3 |

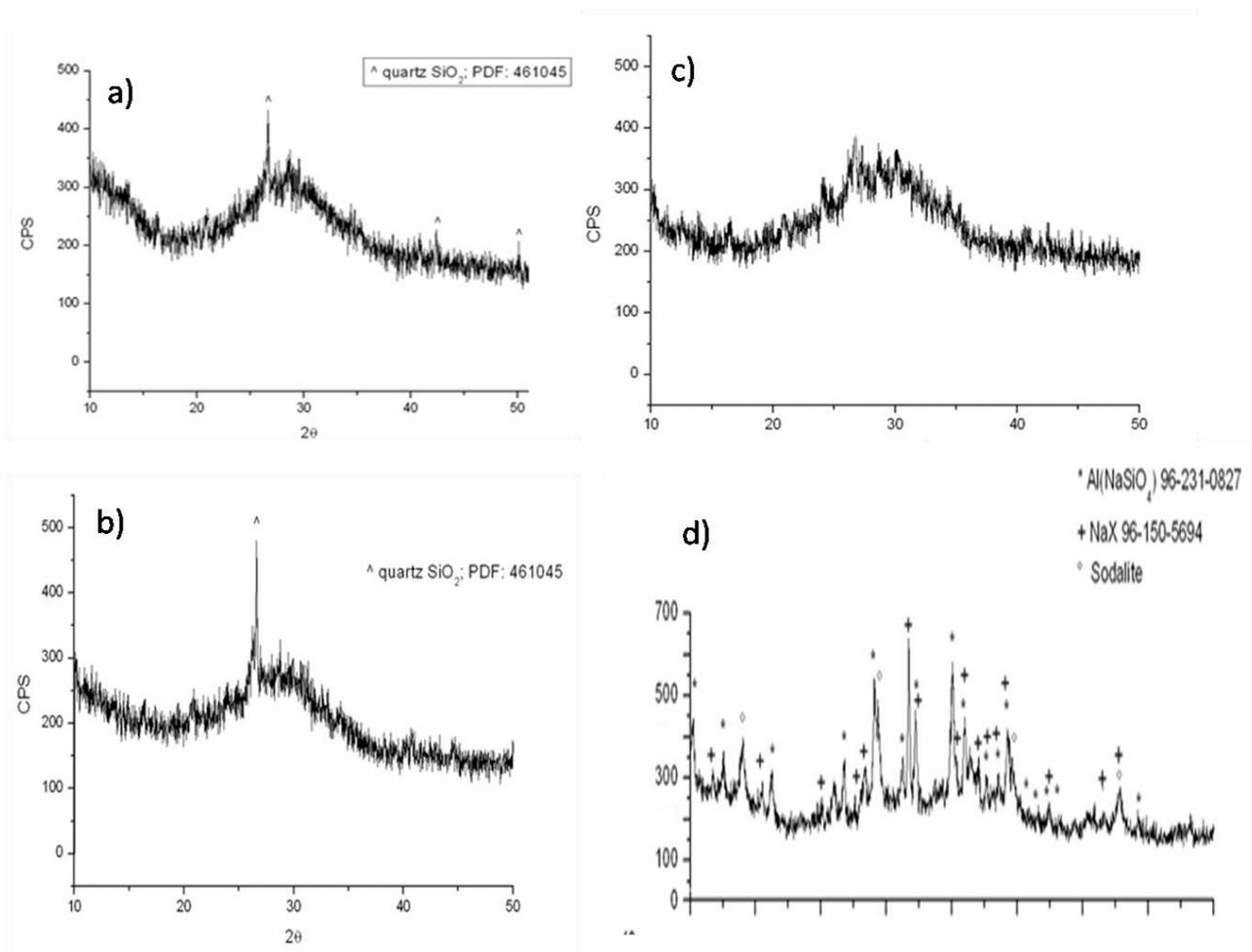


Figura 17 (a) Test 6; (b) Test 7; (c) Test 8; (d) Test 9.

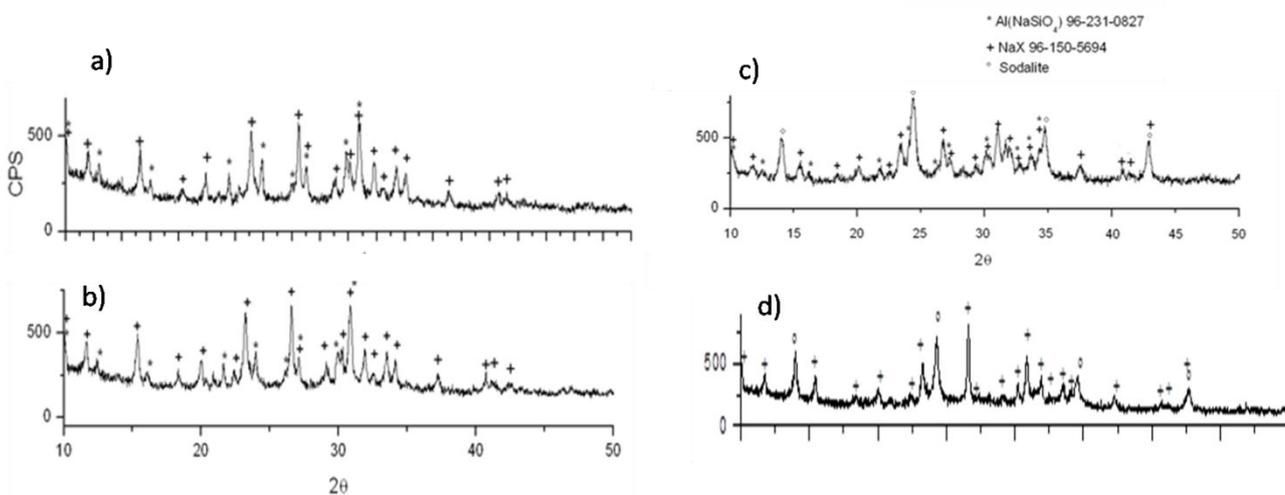


Figura 18 (a) Test 10; (b) Test 11; (c) test 12; (d) Test 13;

Si osserva come i test run 1, 2 e 3 abbiano portato alla sintesi di un prodotto amorfo, ciò significa che il gel di alluminosilicati non è riuscito a cristallizzare e che quindi non è stata fornita una sufficiente quantità di energia al sistema. Gli altri spettri mostrano ancora una volta come la formazione di zeolite di tipo faujasitico sia competitiva con la formazione di sodalite. La Tabella 8 riporta la percentuale di fase zeolitica Na-X prodotta nei vari test run.

Tabella 9 Cristallinità delle zeoliti sintetizzate

| Test Run | NaOH/CFA | Temperatura (°C) | Tempo (h) | Fase zeolitica (%) |
|----------|----------|------------------|-----------|--------------------|
| 0 | 1.2 | 120 | 7 | 24.1 |
| 1 | 1.2 | 90 | 7 | 67 |
| 3 | 1.8 | 90 | 7 | 8.6 |
| 9 | 1 | 100 | 7 | 11.7 |
| 10 | 1.4 | 80 | 5 | 23.2 |
| 11 | 1.4 | 80 | 7 | 26.9 |
| 12 | 1.4 | 100 | 5 | 17.7 |
| 13 | 1.4 | 100 | 7 | 26 |

7 Studio sperimentale di adsorbimento di CO₂ su Na-X da CFA

7.1 Materiali e metodi

Le zeoliti Na-X sintetizzate a partire da CFA possono essere utilizzate come materiale per la cattura della CO₂. In questo caso lo studio è stato effettuato in due distinte fasi. È stato prima valutato il potere di cattura delle zeoliti tramite analisi di tipo termogravimetrico, i dati raccolti sono stati successivamente elaborati con l’ausilio del software Minitab. Lo studio sperimentale è stato impostato seguendo il DOE di tipo central composite già descritto. Nel caso trattato, la risposta del sistema è il numero di moli di CO₂ adsorbito per kilo di zeolite $\frac{(mol\ CO_2)}{(kg\ zeo)}$.

Le prove di adsorbimento sono state condotte in una termobilancia verticale Setaram modello CS 92-16-18 in crogiuoli di allumina con volume pari a 170 mL. Si è scelto di impostare i flussi di CO₂ e del gas vettore (Ar) come segue CO₂=18.2 ml/min Ar= 14.6 ml/min.

Si è deciso di impostare la programmata di adsorbimento come segue:

1. attivazione a T=500°C in circa 40 minuti, in questo modo è possibile strappare l’acqua presente nella zeolite;
2. raffreddamento da T=500°C a temperatura ambiente in circa 40 minuti;
3. zona di calma per l’effettivo raggiungimento della temperatura ambiente per circa 20 minuti;
4. apertura della valvola della CO₂ ed adsorbimento isoterma a T=25°C per 80 minuti.

7.2 Prove di adsorbimento ed interpretazione dei risultati

La Tabella 10 riporta le risposte ottenute dalle prove di adsorbimento sui test 6-20, i fattori di interesse sono riportati in coded variables. Si sottolinea che per il punto centrale (test run 14) sono state effettuate 6 prove, questa è una prassi comune nei DOE di tipo central composite.

Tabella 10 Risposte ottenute associate ai tre fattori di sintesi

| Test | NaOH/CFA | Temperatura (°C) | Tempo (h) | (mol CO ₂)/(kg zeo) |
|------|----------|------------------|-----------|----------------------------------|
| 6 | -1 | -1 | -1 | 0 |
| 10 | 1 | -1 | -1 | 2.815 |
| 8 | -1 | 1 | -1 | 0 |
| 12 | 1 | 1 | -1 | 1.398 |
| 7 | -1 | -1 | 1 | 0 |
| 11 | 1 | -1 | 1 | 3.307 |
| 9 | -1 | 1 | 1 | 0.633 |
| 13 | 1 | 1 | 1 | 1.298 |
| 16 | -1.68 | 0 | 0 | 0 |
| 15 | 1.68 | 0 | 0 | 2.91 |
| 18 | 0 | -1.68 | 0 | 1.711 |
| 17 | 0 | 1.68 | 0 | 0.72 |
| 20 | 0 | 0 | -1.68 | 1.147 |
| 19 | 0 | 0 | 1.68 | 1.784 |
| 14 | 0 | 0 | 0 | 2.391 |
| 14 | 0 | 0 | 0 | 2.522 |
| 14 | 0 | 0 | 0 | 2.468 |
| 14 | 0 | 0 | 0 | 2.476 |
| 14 | 0 | 0 | 0 | 2.412 |
| 14 | 0 | 0 | 0 | 2.44 |

L'analisi dei dati ottenuti su Minitab ha fornito le indicazioni riassunte nelle Tabella 11 e Tabella 12.

Tabella 11 *Analisi della varianza*

| Source | DF | Adj SS | Adj MS | F-Value | P-Value |
|--------------------------------|----|---------|---------|---------|---------|
| Model | 9 | 22.4317 | 2.4924 | 69.27 | 0.000 |
| Linear | 3 | 14.3041 | 4.7680 | 132.52 | 0.000 |
| NaOH/CFA | 1 | 12.5256 | 12.5256 | 348.13 | 0.000 |
| Temperature | 1 | 1.4563 | 1.4563 | 40.48 | 0.000 |
| Time | 1 | 0.3222 | 0.3222 | 8.95 | 0.014 |
| Square | 3 | 6.0607 | 2.0202 | 56.15 | 0.000 |
| NaOH/CFA*NaOH/CFA | 1 | 2.0837 | 2.0837 | 57.91 | 0.000 |
| Temperature*Temperature | 1 | 3.1150 | 3.1150 | 86.58 | 0.000 |
| Time*Time | 1 | 2.0417 | 2.0417 | 56.75 | 0.000 |
| 2-Way Interaction | 3 | 2.0669 | 0.6890 | 19.15 | 0.000 |
| NaOH/CFA*Temperature | 1 | 2.0594 | 2.0594 | 57.24 | 0.000 |
| NaOH/CFA*Time | 1 | 0.0073 | 0.0073 | 0.20 | 0.663 |
| Temperature*Time | 1 | 0.0002 | 0.0002 | 0.01 | 0.941 |
| Error | 10 | 0.3598 | 0.0360 | | |
| Lack-of-Fit | 5 | 0.3486 | 0.0697 | 31.14 | 0.001 |
| Pure Error | 5 | 0.0112 | 0.0022 | | |
| Total | 19 | 22.7915 | | | |

Tabella 12 *Coded coefficients*

| Term | Coef | SE Coef | T-Value | P-Value | VIF |
|--------------------------------|---------|---------|---------|---------|------|
| Constant | 2.4558 | 0.0774 | 31.74 | 0.000 | |
| NaOH/CFA | 0.9577 | 0.0513 | 18.66 | 0.000 | 1.00 |
| Temperature | -0.3266 | 0.0513 | -6.36 | 0.000 | 1.00 |
| Time | 0.1536 | 0.0513 | 2.99 | 0.014 | 1.00 |
| NaOH/CFA*NaOH/CFA | -0.3802 | 0.0500 | -7.61 | 0.000 | 1.02 |
| Temperature*Temperature | -0.4649 | 0.0500 | -9.30 | 0.000 | 1.02 |
| Time*Time | -0.3764 | 0.0500 | -7.53 | 0.000 | 1.02 |
| NaOH/CFA*Temperature | -0.5074 | 0.0671 | -7.57 | 0.000 | 1.00 |
| NaOH/CFA*Time | -0.0301 | 0.0671 | -0.45 | 0.663 | 1.00 |
| Temperature*Time | 0.0051 | 0.0671 | 0.08 | 0.941 | 1.00 |

Il modello completo che mostra le prestazioni del materiale al variare dei parametri principali è riportato nell'equazione sotto riportata:

| |
|--|
| $ \begin{aligned} (\text{CO}_2 \text{ ads})/(\text{kg zeo}) = & 2.4558 & + 0.9577 \text{ NaOH/CFA} & - 0.3266 \text{ Temperature} & + 0.1536 \text{ Time} \\ & - 0.3802 \text{ NaOH/CFA*NaOH/CFA} & & - 0.4649 \text{ Temperature*Temperature} & \\ & - 0.3764 \text{ Time*Time} & - 0.5074 \text{ NaOH/CFA*Temperature} & - 0.0301 \text{ NaOH/CFA*Time} & \\ & + 0.0051 \text{ Temperature*Time} & & & \end{aligned} $ |
|--|

Il modello elaborato correla il set di dati ottenuti dalle prove di adsorbimento in maniera soddisfacente. Infatti, come si osserva in Tabella 16, si è ottenuto un $R^2=0.98$, un $R^2_{\text{Adjusted}}=0.97$ ed un $R^2_{\text{Pred}}=0.87$. Come in altri DOE consultati in letteratura, si è impostato un livello di significatività pari a 0.95. Il modello suggerisce la presenza di un massimo per valori dei tre fattori (in coded variable) pari a $\frac{\text{NaOH}}{\text{CFA}} = 1.3$, $\text{Temperatura} = -0.2$ e $\text{Tempo} = 0.1$. Osservando i coefficienti riportati in Tabella 11, possiamo affermare che, ai fini dello studio dell'adsorbimento di CO_2 , il fattore con effetto relativamente più significativo è il rapporto $\frac{\text{NaOH}}{\text{CFA}}$. I fattori relativamente meno significativi sono le interazioni $\frac{\text{NaOH}}{\text{CFA}} * \text{Tempo}$ e $\text{Temperatura} * \text{Tempo}$. Il test 11 ha mostrato la migliore capacità adsorbente di CO_2 , pari a $3.31 \frac{(\text{mol CO}_2)}{(\text{kg zeo})}$. La zeolite 13X commerciale ha esibito una risposta pari a $3.38 \frac{(\text{mol CO}_2)}{(\text{kg zeo})}$, si è concluso quindi che le zeoliti sintetizzate da CFA offrono un potere adsorbente in linea con quello delle zeoliti commerciali, costituendo un potenziale materiale adsorbente a basso costo.

8 Prove di pirolisi catalitica di una miscela reale di RAEE

8.1 Materiali e metodi

8.1.1 Scelta e caratterizzazione del campione

Il campione sottoposto a pirolisi, denominato “misto RAEE”, può essere considerato una rappresentazione semplificata ma realistica di un rifiuto da AEE. Ogni polimero impiegato, è ricavato da rifiuti reali, in particolare da housing di apparecchiature tecnologiche. Il cosiddetto misto RAEE è quindi composto da ABS, HIPS e PBT. Se i primi due sono contenuti in elevata percentuale nei RAEE, il PBT è in percentuale minore ma è ben rappresentativo delle plastiche impiegate nei circuiti elettronici, come ad esempio le schede madri dei computer, che il presente lavoro ha voluto considerare (62). L’ABS, l’HIPS ed il PBT sono stati rispettivamente ricavati dalla scocca di uno scanner, da case di un PC e da slot di schede elettroniche. La composizione del misto RAEE è ABS=64%, HIPS=33%, PBT=3%. L’analisi elementare è riportata in Tabella 20. Il campione misto RAEE è stato sottoposto ad analisi elementare, la Tabella 20 ne riporta i risultati.

Tabella 13 Analisi elementare del misto RAEE

| N % | C % | H % | S % | O % | Cl % | Br % |
|-----------|----------|---------|------|-----------|-----------|-----------|
| 3.35±0.07 | 84.8±0.2 | 8.0±0.2 | n.d. | 0.98±0.04 | 0.02±0.01 | 0.13±0.03 |

Si sottolinea come il Cl ed il Br siano presenti soprattutto all’interno del PBT come ritardanti di fiamma.

8.1.2 Sistema di pirolisi

Il sistema di pirolisi impiegato è formato da tre unità distinte: il reattore semi-batch, l’unità di condensazione dei prodotti di pirolisi ed una gas-bag per raccogliere il gas di pirolisi.

La pirolisi avviene in un reattore verticale costituito da un tubo in quarzo lungo 45 cm, avente diametro interno pari a 14 mm e spessore pari a 4 mm. Il reattore appartiene alla classe semi-batch, il campione da pirolizzare è infatti alimentato prima dell’inizio della prova mentre i prodotti di pirolisi vengono prelevati in continuo. Un flusso di azoto funge da gas vettore ed inerte l’ambiente di reazione.

L’energia necessaria allo svolgimento della pirolisi è fornita da una resistenza elettrica esterna al tubo di quarzo. La fornace è stata recuperata da un analizzatore elementare dismesso della casa Carlo Erba Instruments, modello EA 1108. Vi sono due colonne per alloggiare i reattori. Il campione è caricato nel reattore in quantità e in una posizione tale da far sì che si trovi all’interno della zona a temperatura controllata. L’altezza di colonna occupata dal campione di 7 cm, a cui corrisponde un volume di 10.8 cm³. L’intero sistema è collocato all’interno di una cappa chimica. La configurazione del sistema di pirolisi è stata scelta in continuità di altre ricerche svolte nello stesso laboratorio ENEA. Il reattore garantisce una pirolisi isoterma: questo viene prima caricato con il campione misto RAEE e poi inserito nella fornace preriscaldata alla temperatura di interesse. All’interno della colonna di quarzo è posta una retina metallica che sostiene il campione misto RAEE ed un tubicino metallico per facilitare il flusso di azoto. Prima di essere caricato nella fornace, il reattore è sottoposto ad un trattamento di inertizzazione facendo fluire 700 ml/min di azoto al suo interno. L’azoto è poi portato a circa 10 ml/min ed il reattore viene caricato all’interno della fornace. A valle del reattore di pirolisi è collocata un’unità di condensazione. Questa consiste in una beuta immersa nel ghiaccio che permette di raccogliere i distillati più leggeri. I prodotti gassosi vengono infine convogliati e raccolti in una gas-bag in Tedlar da 1 litro della Zeflon International. I collegamenti tra i vari elementi del sistema di pirolisi sono realizzati in tubi di silicone. Il sistema di pirolisi è mostrato Figura 19.

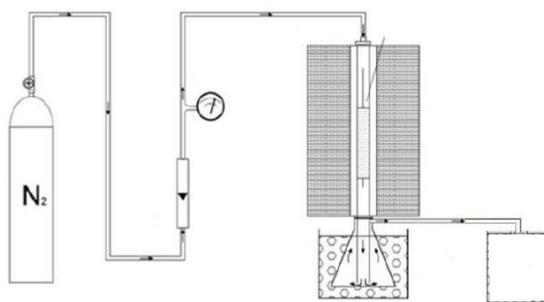


Figura 19 Figura 34, configurazione del sistema di pirolisi

8.1.3 Catalizzatori utilizzati

I processi di cracking catalitico richiedono catalizzatori aventi funzionalità acida. Nella presente ricerca si è scelto di effettuare prove di pirolisi catalizzate dai seguenti materiali:

- H-USY commerciale con SAR pari a 5.1 (Zeolyst International)
- H-X ottenuta da acidificazione della zeolite commerciale 13X (Alfa Aesar)
- H-X ottenuta da acidificazione della zeolite Na-X prodotta a partire da CFA

L'acidificazione è stata condotta seguendo la procedura qui riportata:

1. La zeolite Na-X è caricata in un pallone;
2. Si aggiunge una soluzione 2M di cloruro d'ammonio in rapporto in peso 4:1 con la zeolite;
3. Il sistema è lasciato per circa 30 ore a 100°C in agitazione con la tecnica a ricadere per favorire lo scambio cationico tra ione sodio e ione ammonio.
4. La zeolite NH₄-X viene recuperata tramite filtrazione, lavata con acqua distillata e lasciata essiccare in stufa a 100°C;
5. La zeolite NH₄-X viene sottoposta a calcinazione a 400°C in atmosfera inerte affinché lo ione ammonio si decomponga in ammoniaca, dando così H-X.

Il trattamento di acidificazione è stato effettuato sulla zeolite Na-X sintetizzata con $\frac{NaOH}{CFA}=1.2$, temperatura e tempo di cristallizzazione pari rispettivamente a 90°C e 7 ore.

8.2 Prove di pirolisi ed interpretazione dei risultati

Sono state effettuate un totale di 12 prove di pirolisi di cui 3 termiche e 9 catalitiche: ogni tipologia di prova è stata infatti ripetuta per tre volte per verificarne la riproducibilità. Si è scelto di sottoporre a pirolisi 3 g di misto RAEE, nel caso delle pirolisi catalitiche si è assunto un rapporto $\frac{\text{misto RAEE}}{\text{Catalizzatore}} = 3$. Va evidenziato che il distillato prodotto dalla pirolisi può essere a sua volta suddiviso in due classi di olio: olio leggero ed olio pesante. Quest'ultimo presenta un aspetto viscoso e rimane adeso alle pareti del reattore di quarzo. La determinazione delle rese di pirolisi in char, olio leggero, olio pesante e gas è stata effettuata secondo le modalità riassunte in Tabella 14. Le Tabella 15, Tabella 16, Tabella 17 e Tabella 18 le rese di pirolisi.

Tabella 14 Metodi per il calcolo delle rese di pirolisi

| Prodotto di pirolisi | Determinazione quantitativa |
|----------------------|---|
| Char | Rimozione meccanica e peso |
| Olio leggero | Peso della beuta di condensazione |
| Olio pesante | In seguito alla rimozione del char, il reattore, contenente olio pesante, è pesato e sottoposto a combustione. Il reattore è quindi pesato di nuovo, la |

| | |
|-----|---|
| | quantità di olio pesante si ottiene per differenza |
| Gas | Differenza tra le frazioni non gassose ed il peso iniziale del campione di misto RAEE |

Tabella 15 Rese percentuali delle prove di pirolisi termica

| Tipo di prova | Char | Light Oil | Heavy Oil | Gas |
|-------------------|------|-----------|-----------|-----|
| Termica | 15 | 55 | 27.3 | 2.7 |
| | 12 | 57 | 27 | 4 |
| | 13 | 55 | 29.7 | 2.3 |
| Average ± Std Dev | 13±2 | 56±1 | 28±1 | 3±1 |

Tabella 16 Rese percentuali delle prove di pirolisi catalitica con H-USY

| Tipo di prova | Char | Light Oil | Heavy Oil | Gas |
|-------------------|------|-----------|-----------|-----|
| H-USY commerciale | 22 | 73 | 3 | 2 |
| | 23.9 | 72.1 | 1.4 | 2.6 |
| | 21.7 | 75.8 | 1.3 | 1.2 |
| Average ± Std Dev | 23±1 | 74±2 | 2±1 | 2±1 |

Tabella 17 Rese percentuali delle prove di pirolisi catalitica con H-X da CFA

| Tipo di prova | Char | Light Oil | Heavy Oil | Gas |
|-------------------|------|-----------|-----------|-----|
| H-X CFA | 21 | 65.3 | 12 | 1.7 |
| | 20.1 | 65.7 | 13.3 | 2.8 |
| | 20 | 66.9 | 11.8 | 2.3 |
| Average ± Std Dev | 20±1 | 66±1 | 12±1 | 2±1 |

Tabella 18 Rese percentuali delle prove di pirolisi catalitica con H-X commerciale

| Tipo di prova | Char | Light Oil | Heavy Oil | Gas |
|-------------------|------|-----------|-----------|-----|
| H-X commerciale | 21.2 | 71.8 | 5.5 | 3.7 |
| | 20.2 | 70 | 6.2 | 2.6 |
| | 19.8 | 69.1 | 7.8 | 2.3 |
| Average ± Std Dev | 20±2 | 70±2 | 7±1 | 3±1 |

L'olio leggero prodotto nelle varie prove è stato analizzato mediante gascromatografia per determinare la concentrazione di alcuni composti di interesse. La Tabella 19 riporta la densità degli oli leggeri prodotti.

Tabella 19 Densità degli oli leggeri di pirolisi

| | Termica | H-USY commerciale | H-X CFA | H-X commerciale |
|---------------|---------|-------------------|---------|-----------------|
| Densità (g/l) | 927.3 | 936.8 | 947.5 | 1135 |

La Tabella 20 riporta un confronto tra le concentrazioni di alcuni composti aromatici prodotti dalle diverse tipologie di pirolisi. Si ritiene opportuno analizzare le performance dei catalizzatori mediante un'analisi quantitativa ed un'analisi qualitativa. Tutti i catalizzatori hanno incrementato la resa in olio leggero, la performance migliore è fornita dal catalizzatore commerciale H-USY con una resa pari al 74%. Il catalizzatore a base di H-X sintetizzata a partire da CFA ha aumentato la resa in olio leggero rispetto alla pirolisi termica, il catalizzatore H-X di tipo commerciale ha comunque fornito una resa in olio leggero maggiore di circa 4 punti percentuali. Si osserva come tutte le prove catalitiche aumentino la resa in char rispetto alla pirolisi termica. È interessante sottolineare come, indipendentemente dal tipo di pirolisi, la resa in gas sia circa al 2%. La Tabella 21 riporta le rese percentuali in peso dei composti aromatici rilevati rispetto al peso di campione misto RAEE sottoposto a pirolisi mentre la Figura 20 mette in evidenza le rese

dei composti monoaromatici più importanti dal punto di vista commerciale. Il catalizzatore H-USY esibisce la maggiore resa in benzene, toluene ed etilbenzene. Il catalizzatore commerciale H-X prodotto per acidificazione della zeolite 13X mostra una maggiore resa in stirene, il cui valore è pari al 20%. Il catalizzatore H-X ottenuto per acidificazione della Na-X da CFA esibisce una resa in stirene pari al 23.5%, maggiore rispetto alla prova termica e a tutte le catalitiche. La resa in cumene, α Me-stirene e BBN varia meno significativamente tra prova termica e prove catalitiche.

Tabella 20 Concentrazioni dei prodotti di pirolisi nell'olio leggero

| | Termica | H-USY commerciale | H-X CFA | H-X commerciale |
|--|-----------|-------------------|---------|-----------------|
| Benzene (mg/g) | 6±1 | 250±10 | 8±2 | 28±3 |
| Toluene (mg/g) | 120±4 | 107.2±0.1 | 89±5 | 75±6 |
| Etil-benzene (mg/g) | 61.9±0.3 | 91±2 | 28±1 | 35±3 |
| m+p-xilene (mg/g) | <LOQ | 1.4±0.2 | <LOQ | <LOQ |
| Stirene (mg/g) | 227.9±0.1 | 254±8 | 337±12 | 291±53 |
| Cumene (mg/g) | 15±1 | 8.3±0.1 | 2.8±0.2 | 2.7±0.9 |
| αMetil-stirene (mg/g) | 47.6±0.1 | 40±1 | 48±2 | 32±3 |
| Benzenebutanenitrile (mg/g) | 47±4 | 48±3 | 42±6 | 36±16 |

Tabella 21 Rese percentuali del peso di componente prodotto su grammo di misto RAEE

| | Termica | H-USY commerciale | H-X CFA | H-X commerciale |
|--|---------|-------------------|---------|-----------------|
| Benzene (%) | 0.3 | 18.4 | 0.5 | 1.9 |
| Toluene (%) | 6.7 | 7.9 | 6.2 | 5.3 |
| Etil-benzene (%) | 3.4 | 6.7 | 1.9 | 2.4 |
| m+p-xilene (%) | -- | 0.1 | -- | -- |
| Stirene (%) | 15.5 | 18.7 | 23.5 | 20.4 |
| Cumene (%) | 0.8 | 0.6 | 0.2 | 0.2 |
| αMe-stirene (%) | 2.7 | 3.0 | 3.4 | 2.2 |
| BBN (%) | 2.6 | 3.5 | 2.9 | 2.6 |

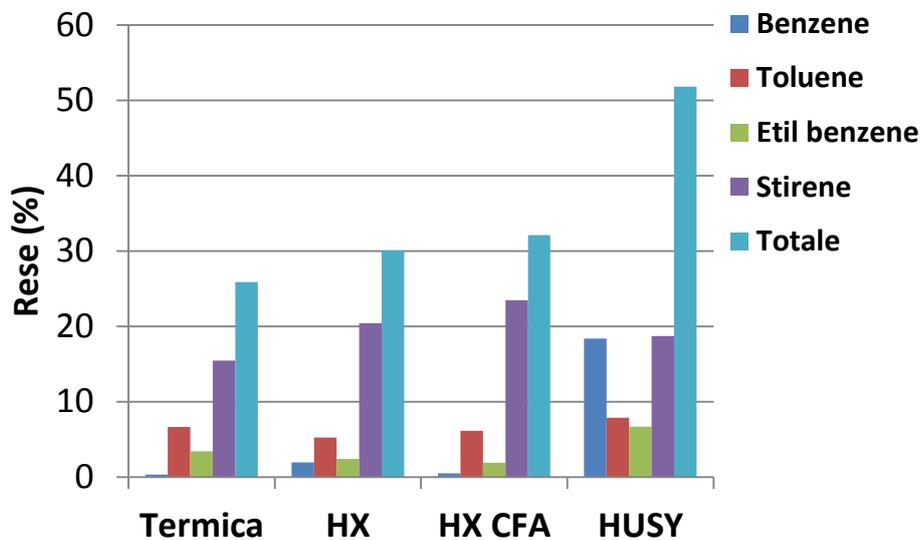


Figura 20 Rese in peso dei componenti monoaromatici con maggiore valore commerciale.

Sono due le proprietà di una zeolite che ne influenzano l'attività catalitica sugli intermedi di degradazione termica delle plastiche: la dimensione dei pori e l'acidità. L'acidità di una zeolite varia in funzione del rapporto SAR: più alto il rapporto, minore sarà il numero di siti acidi, anche se siti isolati presentano una forza acida maggiore (15). I risultati presentati nel grafico in Figura 20 non possono essere confrontati con ricerche simili presenti in letteratura in quanto la zeolite X, storicamente, ha avuto poco successo in applicazioni catalitiche, a causa della sua instabilità ad alte temperature. Come descritto nei capitoli introduttivi, la pirolisi di plastiche RAEE consente, in gran parte, un recupero del monomero stirene. Si può ipotizzare che la zeolite X, commerciale e da CFA, favorisce il cracking degli intermedi di degradazione ma non è shape-selective, forse a causa della grande dimensione media del poro pari a 10 Å. La zeolite commerciale USY ha invece mostrato un'attività di cracking più intensa, convertendo una parte del monomero stirene in benzene. Si sottolinea la buona prestazione, in termini di rese, della zeolite H-X da CFA, considerando che è stata prodotta a partire da un rifiuto con valore commerciale pressoché nullo.

9 Conclusioni

Il presente rapporto ha riguardato la sintesi di zeoliti a partire da coal fly ash e la valutazione delle loro performance in applicazione tecnologiche, nell'ambito di un più ampio progetto di ricerca svolto presso il Laboratorio di Gestione Rifiuti del Centro di Ricerca ENEA nel campo della cattura della CO₂ e la pirolisi di RAEE. Il carbone gioca ancora oggi un ruolo di primaria importanza nella produzione di energia mondiale e nei maggiori processi industriali (e.g. cemento, acciaio). Il suo utilizzo ha permesso, sia alle economie occidentali che a quelle emergenti, di attraversare un periodo di crescita quasi ininterrotto, garantendo una risposta ottimale non solo alla domanda di energia ma anche, per esempio, di acciaio e cemento. Le coal fly ash sono un sottoprodotto della combustione del carbone e sono composte principalmente da SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ e CaO. Esse vengono riutilizzate in media al 50%, specialmente nel settore dell'edilizia, mentre il resto viene smaltito in discarica. Una loro gestione inappropriata può comunque condurre ad una degradazione del terreno e ad un conseguente rischio per la salute umana e non. La composizione delle CFA le rende un'ottima materia prima per la produzione di zeoliti, offrendo così una valida alternativa all'accumulo in discarica. La sintesi di zeoliti a partire da CFA è un processo molto complesso: il tipo di prodotto e le sue particolari proprietà dipendono infatti da una molteplicità di parametri. Si è ritenuto opportuno analizzare l'effetto di tre fattori: il rapporto $\frac{\text{NaOH}}{\text{CFA}}$, la temperatura ed il tempo di cristallizzazione. Lo studio della sintesi di zeoliti a partire da CFA è stato svolto in tre fasi. Nella prima fase si è deciso di condurre una prova preliminare di sintesi in seguito a consultazione di ricerche presenti in letteratura scientifica. La prova è stata condotta a $\frac{\text{NaOH}}{\text{CFA}} = 1.2$, con una temperatura e tempo di cristallizzazione pari rispettivamente a 120°C e 7 ore. Questa ha confermato la bontà delle CFA ai fini della sintesi, è infatti stato ottenuto un prodotto zeolitico con presenza di sodalite ed Na-X.

La seconda fase ha previsto un'analisi dei vari step di sintesi per confermare, o meno, il meccanismo di zeolitizzazione proposto in letteratura. Si è osservato come il trattamento termico a 500°C, per rimuovere eventuali incombusti, non modifichi la struttura cristallina delle CFA a base di mullite e quarzo. Si è riportato come il passaggio di fusione con NaOH sia uno step sintetico essenziale, produce infatti silicati ed alluminosilicati di sodio, solubili in acqua. Inoltre, si è osservato come, essiccando lo slurry ottenuto in seguito al mixing del fuso con acqua, si ottenga un prodotto amorfo.

La terza fase ha previsto due set di prove sperimentali effettuati variando i parametri di sintesi, osservando la loro influenza sul tipo di zeolite prodotta. Sono state condotte 20 prove di sintesi, seguendo il metodo di sintesi via fuso con cristallizzazione in autoclave. È stato possibile ottenere un prodotto di tipo Na-X cristallino al 67% effettuando un test run con $\frac{\text{NaOH}}{\text{CFA}} = 1.2$, temperatura e tempo di sintesi pari rispettivamente a 90°C e 7 ore. Le sintesi effettuate hanno permesso di osservare come valori relativamente alti dei parametri di sintesi favoriscano la formazione di sodalite. D'altro canto, valori relativamente bassi dei suddetti parametri non permettono la cristallizzazione del gel amorfo. Le zeoliti hanno innumerevoli applicazioni, nel corso di questa ricerca si è deciso di valutare le performance delle zeoliti prodotte da CFA in prove di adsorbimento di CO₂ ed in prove di pirolisi catalitica di plastiche RAEE a base stirenica.

Lo studio delle zeoliti in prove di adsorbimento è stato effettuato in due distinte fasi. È stato prima valutato il potere adsorbente delle zeoliti prodotte tramite analisi di tipo termogravimetrico, i dati raccolti sono stati successivamente elaborati con l'ausilio del software Minitab. Si è scelto di valutare il potere adsorbente delle zeoliti in condizioni standard. Le prove sono state condotte seguendo un approccio DOE del tipo central composite, questo ha permesso di osservare come i tre parametri di sintesi influenzino il potere adsorbente della zeolite. La zeolite con la prestazione migliore ha esibito un potere adsorbente pari a 3.31

$\frac{(\text{mol CO}_2)}{(\text{kg zeo})}$, in linea con quello di una zeolite 13X commerciale, costituendo quindi un potenziale materiale adsorbente a basso costo.

Infine, sono state effettuate prove di pirolisi di una miscela reale di RAEE composta da ABS, HIPS e PBT, utilizzando catalizzatori commerciali ed una H-X ottenuta per acidificazione della Na-X sintetizzata da CFA. Le prove sono state svolte in un impianto scala banco formato da tre unità fondamentali: un reattore semi-batch costituito da una colonna in quarzo riscaldato da una fornace ad alimentazione elettrica, un sistema di condensazione dei vapori prodotti ed un sistema di raccolta dei gas non condensabili costituito da una gas-bag. Le performance dei catalizzatori sono state valutate analizzando le rese e la composizione dei prodotti di pirolisi. Il catalizzatore commerciale H-USY con SAR=5.01 ha offerto la migliore resa in olio leggero, pari al 74% in peso rispetto al campione caricato. Il catalizzatore H-X ottenuto da CFA ha fornito una performance intermedia tra la pirolisi termica e la pirolisi catalizzata da H-X commerciale, con una resa in olio leggero del 66%. Il catalizzatore H-X CFA ha esibito però la migliore resa in stirene, pari al 23.5% in peso rispetto al campione caricato.

10 Riferimenti bibliografici

1. **World Energy Council.** World Energy Resources report. 2016
2. **L.K. Sear.** Properties and use of coal fly ash, a valuable industrial by-product; Thomas Telford. 2001
3. **M. Jain, A. Dwivedi.** Fly ash-waste management: a review; Research in Science and Technology: 2015.
4. **J.M. Fox.** Fly ash classification – Old and New Ideas.; World of Coal Ash Conference in Lexington: 2017.
5. **B. Lokeshappa, A. Kumar Dikshit.** Behaviour of metals in coal fly ash ponds; APCBEE Procedia: 2012.
6. **S.M. Nyale, C.P. Eze, R.O. Akinyeye.** The leaching behaviour and geochemical fractionation of trace elements in hydraulically disposed weathered coal fly ash; Journal of Environmental Science and Health: 2014.
7. **R. Mathur, S. Chand, T. Tezuka.** Optimal use of coal for power generation in India; Energy Policy : 2003.
8. **O. Dhokte, L. Khillare, M. Lande.** Knoevenagel reaction in water catalyzed by mesoporous silica materials synthesized from industrial waste coal fly ash; Journal of the Korean Chemical Society: 2011.
9. **R. Chakraborty, S. Bepari.** Transesterification of soybean oil catalyzed by fly ash and egg shell derived solid catalysts; The Chemical Engineering Journal: 2010.
10. **X. Xuan, C. Yue, S. Li, Q. Yao.** Selective catalytic reduction of NO by ammonia with fly ash catalyst.; Fuel 207:1-12: 2017.
11. **N. Ranjbar, C. Kunzel.** Cenospheres: a review.; Fuel: 2017.
12. **M.M.J. Treacy, J.B. Higgins,** Collection of simulated XRD Powder patterns for zeolites.; Elsevier B.V.: 2007.
13. **S.P. Zhdanov, N.N. Feoktistova, N.I. Kozlova.** Silicalites and their thermal stability; Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR: 1985.
14. **International Zeolite Association,** www.iza-online.org.
15. **S.M. Auerbach, K.A. Carrado, P.K. Dutta.** Handbook of zeolite science and technology.; Marcel Dekker, Inc: 2003.
16. **B. Jha, D.N. Singh.** Fly ash zeolites: innovations, applications and directions; Springer, Advanced Structured Materials (78): 2016.
17. **Royalu, S., Meshram, S.U., Hasan, M.Z.:** Highly crystalline faujasitic zeolites from fly ash; J. Hazard. Mater. B77, 123–131: 2000

18. **P. Kumar, N. Mal, Y. Oumi.** Mesoporous materials prepared using coal fly ash with different silica-alumina; Polish Journal of Environmental Studies: 2005
19. **Kim, W., Seung, H., Ahn, B.J.** Synthesis of Na-P1 zeolite from coal fly ash. J. Indus. Eng. Chem. 3(3), 185–190 (1997)
20. **Shigemoto, N., Hayashi, H.:** Selective formation of Na-X zeolite from coal fly ash by fusion with sodium hydroxide prior to hydrothermal reaction. J. Mater. Sci. 28, 4781–4786 (1993)
21. **Murayama, N., Yamamoto, H., Shibata, J.:** Mechanism of zeolite synthesis from coal fly ash by alkali hydrothermal reaction. Inter. J. Miner. Process. 64, 1–17 (2002)
22. **Molina, A., Poole, C.:** A comparative study using two methods to produce zeolites from fly ash. Miner. Eng. 17, 167–173 (2004)
23. **Wang, H., Pinnavaia, J.:** MFI zeolite with small and uniform intracrystal mesopores. Angewandte. Chemie. Inter. (Ed) 45, 7603–7606 (2006)
24. **Elliot, A.D., Zhang, D.K.:** Controlled release fertilizers, a value added product produced from fly ash. Cooperative research Centre for coal in sustainable development, Centre for fuels and energy, Curtin University of Technology, Australia. <http://www.flyash.info/2005/112ell.pdf> (2005).
25. **R. Dos Santos, J. Martins, C. Gadelha.** Coal Fly Ash Ceramics: preparation characterization and use in the hydrolysis of sucrose; The Scientific World Journae. 2014.
26. **C. Belviso, F. Cavalcante, S. Fiore.** Synthesis of zeolite from italian coal fly ash: differences in crystallization temperature using seawater instead of distilled water. Waste Management 30(5). 2010
28. **Casci J.L.** Zeolite molecular sieves: Preparation and scale-up. Microporous Mesoporous Mater. 2005;82:217–226. doi: 10.1016/j.micromeso.2005.01.035.
29. **D. C. Montgomery:** Design and Analysis of Experiments; John Wiley & Sons, Inc. 2013
30. **Z.R. Lazić.** Design of Experiments in Chemical Engineering; Wiley-VCH. 2004
31. **Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana.** Attuazione della Direttiva 2012/19/UE sui rifiuti di apparecchiature elettriche ed elettroniche (RAEE). 2014.
31. **Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana.** Decreto legislativo del 3 aprile 2006, n. 152.
33. **Gazzetta Ufficiale dell'Unione Europea.** Direttiva 2002/96/CE del Parlamento Europeo e del Consiglio del 27 gennaio 2003 - Rifiuti di apparecchiature elettriche ed elettroniche (RAEE).
34. **Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare.** Decreto 25 Settembre 2007, n. 185. 2007.

35. **Centro di Coordinamento RAEE**. Rapporto Annuale 2017. Ritiro e trattamento dei rifiuti da apparecchiature elettriche e elettroniche in Italia. 2017.
36. **E. Dimitrakakis, A. Janz, B. Bilitewski, E. Gidakos**. Small WEEE: determining recyclables and hazardous substances in plastics. 162 (2-3), Journal of Hazardous Materials : s.n., 2009.
37. **K. Freegard, G. Tan, R. Morton**. Develop a process to separate brominated flame retardants from WEEE polymers. The Waste & Resources Action Programme. 2006.
38. **P. Chancerel, S. Rotter**. Recycling-oriented characterization of small waste electrical and electronic equipment. Waste Management. 2009.
39. **Carrarelli, L.** Caratterizzazione e valorizzazione energetica dei rifiuti speciali da RAEE. Tesi di Laurea. Sapienza - Università di Roma, Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali, Corso di Laurea in Chimica Industriale. A.A. 2012-2013.
40. **J. Vehlow, B. Bergfeldt, H. Hunsinger, K. Jay**. Recycling of bromine from plastics containing brominated flame retardants in state-of-art combustion facilities.
41. **S. M. Al-Salem, P. Lettieri, J. Baeyens**. The valorization of plastic solid waste (PSW) by primary to quaternary routes: From re-use to energy and chemicals. 2010, Progress in Energy and Combustion Science, p. 103-129.
42. **A. K. Panda, R.K. Singh, D.K. Mishra**. Thermolysis of waste plastics to liquid fuel. A suitable method for plastic waste management and manufacture of value added. 2010, Renewable and Sustainable Energy Reviews, p. 233-249.
43. **S.M. Al-Salem, P. Lettieri, J. Baeyens**. Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review. 2009, Waste management, p. 2625-2643.
44. **Achilias, D. S.** Recent Advances in the Chemical Recycling of Polymers (PP, PS, LDPE, HDPE, PVC, PC, Nylon, PMMA). [aut. libro] D. S. Achilias et al. Material Recycling - Trends and Perspectives. s.l. : In Tech, 2012.
45. **F. La Marca, P. Masacci**. Gestione di scarti di materie plastiche.
46. **F. Vilaplana, S. Karlsson**. Quality Concepts for the Improved Use of Recycled Polymeric Materials: A Review. 2008, Macromolecular Materials and Engineering, p. 274-297.
47. **Garforth AA, Ali S, Martínez JH, Akah A**. Feedstock recycling of polymerwastes. Current Opinion in Solid State and Materials. 6, 2004, Science, Vol. 8, p. 419-425.
48. **Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare**. Decreto 14 Febbraio 2013, n. 22. 2013.
49. **Giavarini, C.** Guida allo studio dei processi di raffinazione e petrolchimici. s.l. : Siderea, 2006.

50. **Y.-H. Lin, P. N. Sharratt, A. A. Garforth, J. Dwyer.** Catalytic Conversion of Polyolefins to Chemicals and Fuels over Various Cracking Catalysts. 1998, Energy & Fuels.
51. **C. Vasile, H.Pakdel, B. Mihai, P. Onu, H. Darie, S. Ciocalteu.** Thermal and catalytic decomposition of mixed plastics. 2001, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.
52. **I. De Marco, B. M. Caballero, A. Lopez, M. F. Laresgoiti, A. Torres, M. J. Chomon.** Pyrolysis of the rejects of a waste packaging separation and classification plant. 2009, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.
53. **Ahmed, Ayman H.** Recent Studies on the Catalytic Action of Transition Metal Oxides and Complexes. 2010, Journal of Applied Sciences Research,.
54. **N. Kiran, E. Ekinci, C.E. Snape.** Recycling of plastics wastes via pyrolysis. 4, 2000, Resources and Conservation & Recycling, Vol. 29, p. 273-283.
55. **U. Arena, U. Leone, M. L. Mastellone.** Recupero di energia e materia da rifiuti solidi: i processi, le tecnologie, le esperienze, le norme. s.l. : doppiavoce. 2007.
56. **Malkow, T.** Novel and innovative pyrolysis and gasification technologies for energy efficient and environmentally sound MSW disposal. 1, 2003, Waste Management, Vol. 24.
57. **Alston SM, Clark AD, Arnold JC, Stein BK.** Environmental impact of pyrolysis of mixed WEEE plastics Part 1: experimental pyrolysis data. 2011.
58. **Scott DS, Czernik SR, Piskorz J, Radlein DSAG.** Fast pyrolysis of plastic wastes.
59. **Gao, F.** Pyrolysis of Waste Plastics into Fuels. 2007.
60. **Zassa, M. Della.** Feedstock recycling di plastiche: recupero di monomero da polietilene e polistirene mediante trattamenti termici. 2007.
61. **N. Antoniou, A.Zabaniotou.** Features of an efficient and environmentally attractive used tyres pyrolysis with energy and material recovery. 2013, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 20, p. 539-558.