

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili**

Tesi di Laurea Magistrale

**Desolfurazione catalitica di un drop-in fuel
ottenuto da trattamento pirolitico di
copertone a fine vita**



Relatore

Prof. Alberto Tagliaferro

Co-relatore

Dott. Mattia Bartoli

Candidata

Valentina Tamborrino

Luglio 2020

Scopo del lavoro

Oggigiorno lo smaltimento dei copertoni a fine vita conta circa 3 miliardi di tonnellate di materiale da trattare. Dal 1994 ad oggi sono stati fatti grandi passi in avanti al fine di ridurre la quantità di copertoni in discarica, tuttavia il recupero energetico attraverso la termovalorizzazione risulta essere ancora la via più facile e conveniente per effettuare il loro smaltimento. L'UE sta promuovendo la ricerca di processi a basso impatto ambientale atti a valorizzare la composizione del rifiuto e ad effettuare un recupero di materia. La speranza in futuro è di poter effettuare un recupero totale di materia adoperando il ricondizionamento dei copertoni usurati o il riciclo di materia in altri campi industriali. Vista la complessa composizione dei copertoni, un'ulteriore via di processo è rappresentata dalla degradazione termica (pirolisi) al fine di ottenere una frazione gassosa, una liquida e una solida. La frazione gassosa è ricca di idrocarburi leggeri dai quali è possibile effettuare un recupero energetico. Di maggiore interesse è, invece, la frazione liquida, detta olio di pirolisi, composta da una miscela di idrocarburi le quali proprietà chimico-fisiche la rendono assimilabile ad un combustibile "drop-in fuel". La Direttiva (UE) 2016/802 ha definito nuovi tenori massimi di zolfo per miscele come gasolio e combustibile ad uso marittimo e al fine di rientrare all'interno di questa categoria di combustibili, è necessario effettuare una desolforazione dell'olio di pirolisi. Il processo di desolforazione più usato in campo petrolifero è l'idrodesolforazione (HDS) il quale presenta elevati costi operativi e capitali. L'approccio adottato in questo lavoro sfrutta un processo di desolforazione ossidativa catalitica attraverso un sistema bifasico al cui interno avviene la reazione di quasi-Fenton. La scelta del catalizzatore e dell'agente ossidante è stata basata su aspetti ambientali ed economici al fine di conservare l'elevata spinta sostenibile ma rimanendo appetibile per applicazioni industriali. Il catalizzatore è infatti costituito da nanoparticelle di ferro supportate sulla frazione solida ottenuta precedentemente dal processo di pirolisi del copertone, mentre è stato adoperato H_2O_2 , come agente ossidante essendo considerato un composto "green" in questo campo. Sono stati valutati altri due possibili matrici organiche come supporto del catalizzatore: materiale carbonioso proveniente da pirolisi di caffè esausto e da Tetrapak®. Quest'ultimo presenta un elevato contenuto di alluminio che funge da co-catalizzatore nella reazione di Fenton. Anche la scelta del solvente da adoperare per l'estrazione liquido-liquido dei solfoni generati dall'ossidazione ha tenuto conto dell'eventuale impatto ambientale. A differenza dei solventi presenti in letteratura (acetonitrile, metanolo, ecc.), l'etanolo rappresenta un ottimo compromesso tra efficienza di rimozione e sostenibilità dell'estrazione.

Indice

| | | |
|-----------|---|----|
| 1 | Introduzione | 5 |
| 1.1 | Ricerca e sviluppo di combustibili alternativi..... | 5 |
| 1.1.1 | Cambiamento climatico e crisi del settore energetico..... | 5 |
| 1.1.2 | Nascita e sviluppo di biocombustibili | 6 |
| 1.1.3 | Combustibile da rifiuti | 9 |
| 1.1.4 | Smaltimento dei copertoni a fine vita | 9 |
| 1.2 | Pirolisi dei copertoni a fine vita | 12 |
| 1.2.1 | Introduzione della pirolisi | 12 |
| 1.2.2 | Descrizione del processo di pirolisi | 14 |
| 1.2.2.1 | Condizioni operative | 14 |
| 1.2.2.2 | Frazione gassosa | 16 |
| 1.2.2.3 | Frazione solida | 17 |
| 1.2.2.4 | Frazione liquida | 17 |
| 1.2.3 | Olio di Pirolisi come combustibile alternativo..... | 20 |
| 1.2.3.1 | Definizione e proprietà di un drop-in fuel | 20 |
| 1.2.3.2 | Processi di desolforazione..... | 21 |
| 1.3 | Desolforazione ossidativa (ODS)..... | 23 |
| 1.3.1 | Descrizione del processo di ossidazione | 24 |
| 1.3.2 | Ossidazione catalitica eterogenea dei composti contenenti zolfo | 27 |
| 1.3.3 | ODS con catalizzatori ottenuti da materiali di recupero | 28 |
| 2 | Materiali e metodi | 30 |
| 2.1 | Materiali | 30 |
| 2.2 | Metodi | 30 |
| 2.2.1 | Pirolisi | 30 |
| 2.2.1.1 | Condizioni operative | 30 |
| 2.2.1.2 | Proximate analysis della frazione solida..... | 31 |
| 2.2.1.3 | Composizione dell'olio di pirolisi | 31 |
| 2.2.1.3.1 | TGA..... | 31 |
| 2.2.1.3.2 | FT-IR | 31 |
| 2.2.2 | Sintesi del catalizzatore | 32 |
| 2.2.3 | Caratterizzazione del catalizzatore | 32 |
| 2.2.3.1 | BET | 32 |
| 2.2.3.2 | Raman | 32 |
| 2.2.3.3 | FESEM..... | 32 |

| | | |
|---------|--|----|
| 2.2.3.4 | EDX | 33 |
| 2.2.3.5 | XPS | 33 |
| 2.2.4 | Catalisi..... | 33 |
| 2.2.4.1 | Condizioni operative..... | 33 |
| 2.2.4.2 | Estrazione liquido-liquido..... | 34 |
| 2.2.4.3 | ICP | 34 |
| 3 | Risultati e discussione..... | 35 |
| 3.1 | Pirolisi | 35 |
| 3.2 | Caratterizzazione del catalizzatore..... | 36 |
| 3.2.1 | Catalizzatore a base di caffè esausto | 36 |
| 3.2.2 | Catalizzatore ottenuto da frazione solida della pirolisi | 45 |
| 3.2.3 | Catalizzatore a base di Tetrapak® | 53 |
| 3.3 | Catalisi..... | 60 |
| 3.3.1 | Considerazioni sulla valutazione del TON..... | 67 |
| 3.3.2 | Considerazioni sull'estrazione dei composti solforati | 68 |
| 3.3.3 | Considerazioni conclusive e stato dell'arte | 68 |
| 4 | Conclusione..... | 71 |
| | APPENDICE A..... | 73 |
| | Bibliografia..... | 75 |

1 Introduzione

1.1 Ricerca e sviluppo di combustibili alternativi

1.1.1 Cambiamento climatico e crisi del settore energetico

Dalla Rivoluzione Industriale ad oggi, l'uomo ha compiuto importanti passi in avanti in campo tecnologico e scientifico, basti pensare all'elettricità, alla raffinazione del petrolio, all'automobile e al frigorifero. Se da un lato tali invenzioni hanno migliorato notevolmente la qualità della vita per l'umanità, dall'altro presentano una rilevante contropartita legata agli effetti sul cambiamento climatico che la Terra sta affrontando. Eventi climatici straordinari sono sempre più frequenti e l'innalzamento delle temperature ha ormai stravolto molti degli ecosistemi attuali con effetti che vanno dalla scomparsa dei ghiacciai alla desertificazione di zone ricche di vegetazione. Dall'inizio della rivoluzione industriale, la concentrazione della CO₂ è aumentata del 40% e attualmente solo la metà della quantità rilasciata viene fissata dalle piante ed assorbita dagli oceani [1]. Nonostante i dati preoccupanti e i segnali d'allarme, le attività umane continuano a rilasciare sostanze inquinanti per garantire una continua fruizione di beni di consumo ed energia. Inoltre, la crescita demografica inasprisce il rapporto uomo-natura e porta ad un conseguente e incontrollato aumento dei bisogni. È importante perciò attuare politiche globali mirate al rallentamento dell'accumulo incessante di CO₂ e rallentare il riscaldamento globale.

Il maggior responsabile degli attuali livelli di inquinanti nell'ambiente risulta essere il settore energetico il quale contribuisce al 90% della CO₂ rilasciata nell'ambiente e al 75% dei gas serra emessi nei paesi sviluppati. Oggi circa l'80% del fabbisogno energetico è coperto da fonti di energia fossile (petrolio, carbone e gas metano) ma quest'ultime sono tutte destinate ad esaurirsi in una scala temporale relativamente breve [2]. Lo scopo delle attuali politiche ambientali è di rispondere adeguatamente alla crescente domanda di energia (si prevede un raddoppio per il 2050) con tecnologie sostenibili e fonti energetiche alternative. Il settore elettrico e del trasporto, soprattutto, contribuiscono rispettivamente per il 34% e il 27% alle emissioni di gas serra [1].

Una particolare attenzione va rivolta al settore del trasporto su gomma essendo fortemente dipendente da due combustibili fossili (diesel e benzina) e presentando una considerevole crescita nei prossimi anni: si prevede infatti un aumento del consumo mondiale di energia del 63% dal 2010 al 2040 per questo settore [3]. Gli attuali motori (motore a compressione ed a combustione interna) sono i maggiori responsabili dei livelli di CO, NO_x e particolato. La comunità scientifica punta a migliorare l'efficienza degli attuali sistemi di combustione e ad introdurre combustibili non fossili. Lo sviluppo di combustibili alternativi potrebbe garantire un maggiore afflusso di fonti energetiche e inoltre sarebbe più concorde con le future norme in materia di emissioni. La Commissione Europea ha infatti imposto come obiettivo del 2050 la riduzione dell'80% delle emissioni a base carboniosa e la riduzione del 70% del combustibile fossile [4].

1.1.2 Nascita e sviluppo di biocombustibili

Già al tempo dei greci e degli egizi, l'olio vegetale veniva sfruttato come fonte di calore e per illuminare durante la notte [5].

Durante il XIX e il XX secolo, l'olio vegetale fu utilizzato contemporaneamente a combustibili ad oggi più convenzionali durante la nascita dei moderni motori. Nel 1860, l'ingegnere tedesco August Otto sviluppò un motore ad etanolo e solo nel 1880 idealizzò il motore "ciclo Otto" a benzina. Mentre nel 1893, Rudolf Diesel, colui che concepì per primo il motore Diesel, fu autore di alcuni manoscritti riguardo il futuro promettente degli olii vegetali come combustibili alternativi alle risorse di origine fossile [6].

Nei decenni successivi, il prezzo del petrolio ha sempre più reso economicamente svantaggiose le ricerche sui biocombustibili favorendo il consumo di fonti fossili, responsabili del cambiamento climatico. I combustibili di origine vegetale sono stati riproposti come possibile fonte alternativa in altre due occasioni storiche: durante la Seconda guerra mondiale dalla Germania, postasi l'obiettivo di diventare indipendente dal punto di vista energetico, e durante la crisi petrolifera del Medio Oriente dal 1973 al 1979. Dalla crisi petrolifera ad oggi, i biocombustibili hanno vissuto una diffusione sempre più crescente e attualmente sono considerati una delle fonti energetiche alternative più promettenti [5,6].

La rapida evoluzione dei biocombustibili ha portato al susseguirsi di vari approcci i quali hanno dato origine a diverse bioraffinerie. Attualmente i biocombustibili sono classificati in 4 classi denominate in gergo 'generazioni'. La prima generazione è costituita da tutti i biocombustibili provenienti da colture utilizzabili anche come fonti alimentari (mais, soia, palma e canna da zucchero) le quali presentano un alto contenuto di zuccheri e olii degradabili per produrre rispettivamente bioetanolo e biodiesel [7]. I combustibili di prima generazione hanno però trovato negli anni molti ostacoli legati alla conversione di terreni ad alto assorbimento di CO₂ per la loro produzione (soprattutto in zone del Sud-Est asiatico) [8].

Inoltre, l'efficienza di riduzione delle emissioni di CO₂ per il bioetanolo non appare particolarmente sostenibile se si considera il consumo di acqua, di fertilizzante e lo sfruttamento di suoli agricoli il quale potrebbe causare un aumento del prezzo dei prodotti alimentari in paesi in via di sviluppo. Per tali motivi hanno man mano preso piede bioraffinerie per combustibili di seconda generazione il cui scopo è sfruttare biomasse della filiera agricola [7,8]. Tali biomasse presentano una percentuale elevata di materiale lignocellulosico il quale comporta un innalzamento dei costi di pretrattamento. In **figura 1.1**, sono elencate le tecnologie utilizzate per le bioraffinerie di prima e seconda generazione.

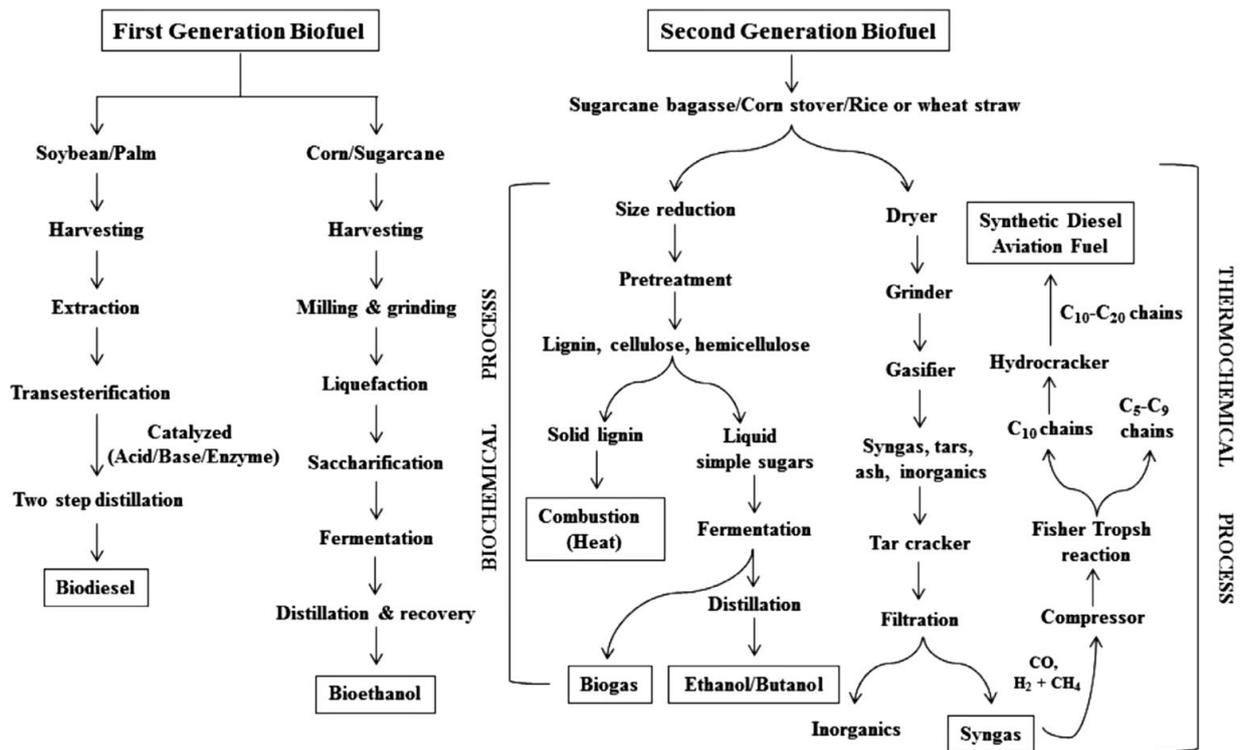


Figura 1 Tecnologie coinvolte nella produzione di biocombustibili di prima e seconda generazione [7].

Recentemente, un'altra materia prima ha ottenuto particolare interesse portando allo sviluppo della terza e quarta generazione di biocombustibili: le alghe. Le alghe presentano un alto contenuto di lipidi e non richiedono particolari condizioni di crescita. Attualmente la manipolazione genetica (la quale ha portato alla nascita della quarta generazione di bioraffinerie) potrebbe rappresentare una soluzione al fine di incrementare il contenuto lipidico e le rese. I costi dei bioreattori rende ancora inaccessibile l'utilizzo di questa fonte a scopi energetici [9].

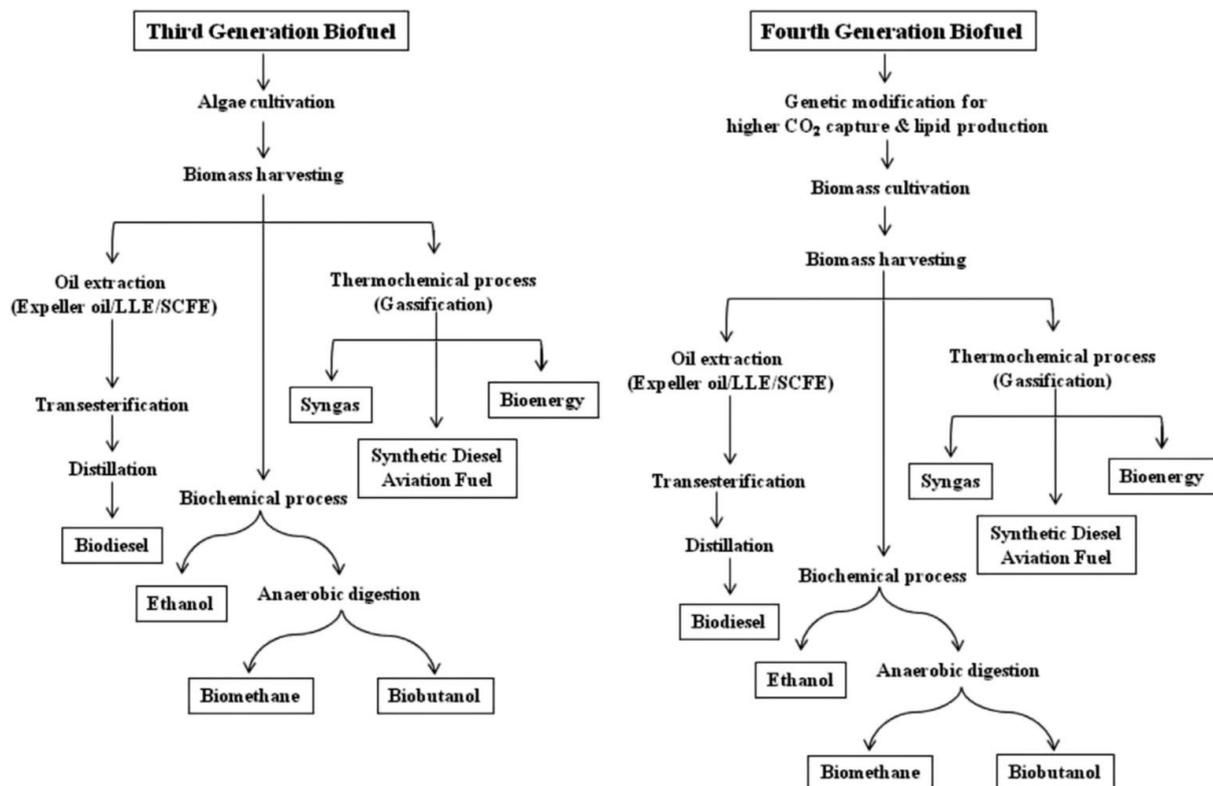


Figura 1.2 Tecnologie coinvolte nella produzione di biocombustibili di terza e quarta generazione [7].

Come si può osservare dalla **tabella 1.1**, nonostante l'elevata potenzialità dei biocombustibili di quarta generazione, ancora molti passi devono essere fatti per diventare competitivi dal punto di vista economico.

Tabella 1.1 Confronto dei singoli prezzi dei combustibili [7].

| <i>Combustibile</i> | <i>Prezzo [\$/Gallone]</i> |
|---------------------|----------------------------|
| Benzina | 3.37 |
| Diesel | 3.46 |
| Etanolo | 3.14 |
| Biodiesel | 3.95 |
| Biodiesel da alghe | 9-40 |

Analizzando lo sviluppo delle bioraffinerie, è possibile concludere che la rinnovabilità di una fonte energetica non è l'unico fattore da valutare quando si vuole cercare un combustibile alternativo capace di soddisfare le richieste del settore energetico: è importante considerare l'origine e le eventuali ripercussioni legate alla diffusione della materia prima e il costo dei pretrattamenti e delle apparecchiature richieste.

1.1.3 Combustibile da rifiuti

È proprio dalla necessità di cercare una fonte ad alto contenuto energetico che fosse di scarto per la società (a basso impatto ambientale ed economico) che è nata l'idea di sviluppare combustibili proveniente da rifiuti. Negli anni, la ricerca ha puntato a sviluppare nuove tecnologie capaci di riciclare qualsiasi rifiuto come risorsa energetica rispettando la gerarchia dello smaltimento dei rifiuti. Questo viene effettuato per l'olio esausto (ad esempio olio da frittura) da cui è possibile ottenere un biodiesel attraverso il processo di transesterificazione [1]. Attualmente il maggiore obiettivo è proprio il settore industriale delle plastiche. Secondo il comunicato dell'Unione Europea "A European Strategy for Plastics in a Circular Economy" [10], circa 25,8 milioni di tonnellate di plastica viene gettata ogni anno in Europa e meno del 30% viene riciclata. In discarica ed in inceneritore ne vengono rispettivamente conferiti il 31% e 39% e tale situazione può soltanto peggiorare visto che la domanda di plastica riciclata copre solo il 6% della domanda europea. Attualmente esistono 4 vie per il trattamento delle plastiche le quali definiscono la gerarchia dello smaltimento [1]:

1. **Trattamento primario:** ciclo termico con diretta reintroduzione nel mercato;
2. **Trattamento meccanico:** miscelazione con plastica vergine e re-estruzione;
3. **Trattamento chimico:** degradazione per via termo-chimica del polimero da cui è possibile ottenere il monomero iniziale;
4. **Recupero energetico:** combustione per il recupero energetico.

Solo se il riuso e il riciclo non è possibile, una possibile via di smaltimento risulta essere la produzione di combustibili alternativi di origine petrolchimica. Le operazioni adoperate puntano principalmente alla degradazione della matrice polimerica attraverso il cracking termico il cui prodotto è una miscela di idrocarburi alifatici e aromatici con caratteristiche simili ad una miscela diesel.

Le varie ricerche scientifiche hanno però messo in evidenza che, nonostante questo tipo di trattamento permetta di ottenere un combustibile adoperabili negli attuali motori a combustione, molte delle plastiche trattate (principalmente termoplastiche) sono più adatte per un trattamento chimico il quale punta su un recupero di materia e non energetico. Ad esempio, il polistirene (PS) in pirolisi permette di ottenere più del 50% in volume di monomero il quale può essere utilizzato come materia prima del nuovo PS. Mentre altri polimeri (per esempio PVC e PET) presentano alcune problematiche ambientali e impiantistiche che li rendono inadatti al processo di degradazione [11].

Le proprietà dei diversi polimeri e la gerarchia di smaltimento risultano quindi molto stringenti su quali rifiuti possono essere sfruttati per ottenere un combustibile alternativo.

1.1.4 Smaltimento dei copertoni a fine vita

La ricerca di fonti petrolchimiche che rispettassero le varie richieste del settore energetico ha portato ad uno dei rifiuti più complessi da smaltire: il copertone. Attualmente circa 1,43 miliardi di tonnellate di copertoni vengono prodotti ogni anno nel mondo e sono stati stimati circa 4 miliardi di copertoni a fine vita in discarica [12].

Il copertone è un composito costituito da circa 30 tipi di gomma diversi (gomme naturali e sintetiche), strati di tessuto (poliestere, Rayon o Nylon) e uno scheletro d'acciaio. Lo scheletro in acciaio (in azzurro in **figura 1.3**) ha lo scopo di rinforzare e conferire rigidità al copertone mentre la tela di tessuto (in giallo e verde in **figura 1.3**) garantisce flessibilità soprattutto nella parte centrale della carcassa.



Figura 1.3 1) Battistrada, 2) Base battistrada, 3) fianco, 4) rete in nylon, 5) cinture, 6) anello copri-cintura, 7) carcassa-strato 2, 8) carcassa-strato 1, 9) striscia di riempimento tallone, 10) tallone, 11) rivestimento interno, 12) anello di bordo in gomma. (estratta da Apollo Vredestein tyres).

Il processo chiave alla base della produzione di pneumatici è la vulcanizzazione, la quale porta alla formazione di ponti disolfuro tra le catene polimeriche aumentandone la resistenza meccanica. I copertoni quindi presentano un considerevole contenuto di zolfo (1,5 % in peso) e anche di ossido di zinco il quale è utilizzato come attivatore del processo di vulcanizzazione [12,13].

Inoltre, è presente circa il 30% di carbon black e silice amorfa al fine di migliorare la durabilità. La complessa composizione rende difficile un recupero di materia o un riutilizzo dello stesso copertone all'interno dello stesso mercato.

Le politiche ambientali degli ultimi anni hanno ottenuti ottimi risultati. Nel 1994 (**Figura 1.4**) il 62% dei copertoni usati finiva in discarica diventando un possibile pericolo per la salute pubblica. I dati dell'European Tyres & Rubber Manufacturers' Association (ETRMA) del 2017 [14] hanno mostrato un notevole cambiamento (**Figura 1.5**): circa il 92% dei copertoni a fine vita è stato recuperato e trattato, il 48% di questi ultimi è utilizzato per un recupero energetico mentre il 52% per quello di materia. Solo il 5% non viene in nessun modo recuperato però si stimano ancora 5,7 milioni di tonnellate in discarica solo in UE [14,15].

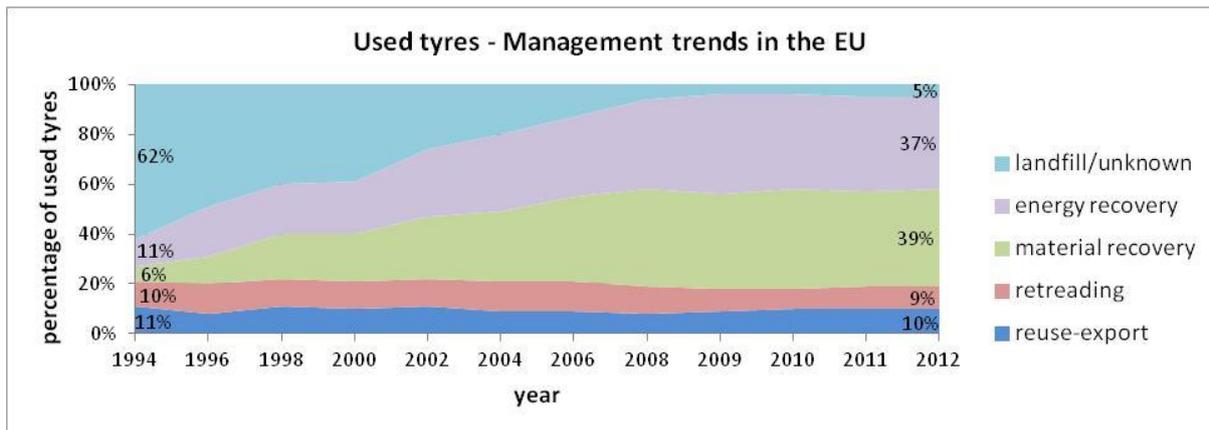


Figura 1.4 Andamento dello smaltimento dei copertoni dal 1994 al 2012 [15].

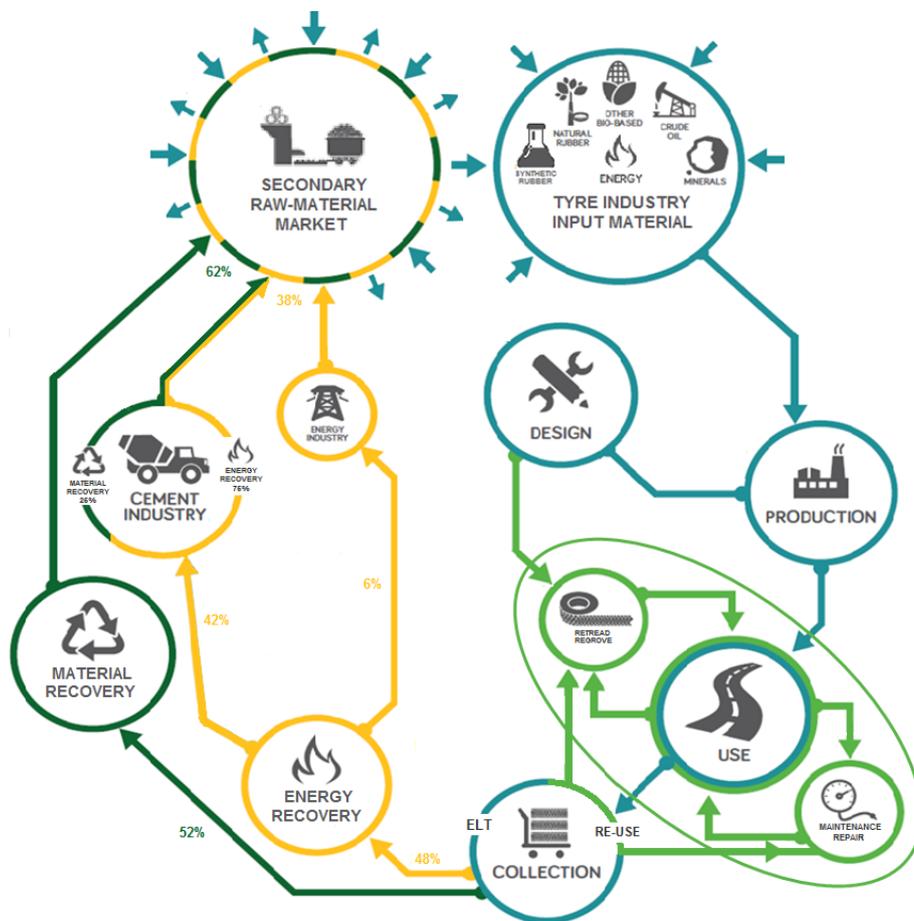


Figura 1.5 Smaltimento dei copertoni a fine vita nel 2017 [14].

Nonostante il recupero di materia assorba circa il 40% dei copertoni usati, i trattamenti chimici e meccanici per il recupero impattano molto sul prezzo del prodotto finale il quale non risulta competitivo in campo industriale e applicativo. Di conseguenza, il recupero energetico continua ad essere considerato un importante mercato per i copertoni usati [12].

Oggigiorno è il settore del cemento a richiedere maggiormente i copertoni a fine vita effettuando un parziale recupero di materia e d'energia il quale sfrutta l'elevato potere calorifico pari a circa 31,4 MJ/kg [16]. I copertoni vengono inseriti interi all'interno dei forni la cui

temperatura ($>1200^{\circ}\text{C}$) porta alla completa degradazione dei composti organici fino alla formazione del clinker utilizzato nel cemento stesso. Il clinker ottenuto da copertoni è ricco in ferro, che è normalmente addizionato per migliorare le prestazioni del cemento ma, allo stesso tempo, presenta anche un elevato contenuto di zinco il quale peggiora l'idratazione durante la maturazione, generando un effetto negativo sull'indurimento [16]. La combustione dei copertoni per il cemento presenta alcuni vantaggi come l'essere meno inquinante ed economicamente più vantaggiosa rispetto alla combustione del carbone normalmente utilizzato in questo processo [17].

Ci sono però altri aspetti di tipo ambientale da valutare per lo smaltimento di questo rifiuto: solo il 30-38% dell'energia investita nella produzione del copertone viene recuperata dalla combustione diretta [17] e l'Unione Europea sta cercando di sfavorire un approccio che non rispetti la gerarchia dello smaltimento. Questo implica che, dal punto di vista industriale, la filiera cementizia risulta essere la più promettente anche se si è ancora alla ricerca di un approccio più sostenibile al problema. Quest'ultimo può essere risolto tramite lo sviluppo di nuovi combustibili liquidi tramite una terza via per lo smaltimento dei copertoni: la pirolisi.

1.2 Pirolisi dei copertoni a fine vita

1.2.1 Introduzione della pirolisi

La pirolisi è una delle tre tecniche di conversione termochimica utilizzabile in materia di smaltimento dei rifiuti. Le altre due tecniche, combustione e gassificazione, presentano alcuni svantaggi: la combustione è un processo distruttivo in cui il rifiuto non viene valorizzato e le alte temperature promuovono la formazione di diossine in presenza di cloro, dibenzofurani e NO_x , mentre la gassificazione risulta essere antieconomico visto il costo dei processi di purificazione del prodotto gassoso. Inoltre, le alte temperature della combustione potrebbero causare la volatilizzazione dei composti inorganici presenti nelle ceneri [18].

Se l'obiettivo è massimizzare la frazione liquida, utilizzabile come combustibile in motori Diesel, la tecnica più adatta risulta essere la pirolisi.

La pirolisi è un processo di decomposizione termica dei componenti organici ad elevate temperature operata in condizioni non ossidative (in presenza di un gas inerte). Le alte temperature favoriscono alcune reazioni come cracking, isomerizzazione, deidrogenazione, aromatizzazione e condensazione. Le reazioni coinvolte nella pirolisi possono essere classificate in 3 gruppi: reazioni di pirolisi primaria ($250-520^{\circ}\text{C}$), reazioni secondarie di post-cracking dei prodotti volatili ($600-800^{\circ}\text{C}$) e reazioni di gassificazione del carbon black con formazione di $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ ($750-1000^{\circ}\text{C}$) [18].

La pirolisi è un processo, in globale, endotermico il quale evolve in una serie di reazioni esotermiche ed endotermiche. Il range di temperatura, normalmente utilizzato per la pirolisi di copertoni, è $450-700^{\circ}\text{C}$. Le rese e la composizione dei prodotti ottenuti da pirolisi sono funzione della temperatura e della velocità di riscaldamento.

Il processo di pirolisi impiega principalmente reattori continui il cui volume varia dai 3 ai 20 m³. Tuttavia, la pirolisi di copertoni è attualmente effettuata in impianti pilota i quali utilizzano principalmente autoclavi, forni rotanti o reattori a letto fluidizzato. Sono state anche studiate altre tipologie di reattori come reattori al plasma o altri capaci di effettuare una pirolisi sottovuoto. La scelta del reattore è effettuata in base ad alcuni parametri tecnici, economici ed ecologici. Tra i principali parametri da considerare, vi è taglia e dimensione del copertone, resa in frazione liquida e tempo di permanenza della componente volatile [19].

Attualmente sono presenti molti impianti commerciali e semi-commerciali che si occupano della pirolisi dei copertoni a fine vita (alcuni esempi in **tabella 1.2**).

Tabella 1.2 Alcuni esempi di impianti commerciali e sperimentali presenti nel mondo

| <i>Compagnia</i> | <i>Località</i> | <i>Tipologia di reattore</i> | <i>Capacità (t/d)</i> | <i>Riferimento</i> |
|---------------------|-----------------------|------------------------------|-----------------------|--------------------|
| DGEngineering | Gummersbach, Germania | Forno rotante | 10 | [20] |
| Splainex Ltd | Hague, Paesi Bassi | Forno rotante | 20 | [21] |
| PyReco | Teeside, Regno Unito | Forno rotante | 200 | [22] |
| No-waste Technology | Reinach, Germania | Reattore a letto fisso | 4 | [23] |
| Tyrebirth | Piombino, Italia | Pirolisi a microonde | 2 | [24] |

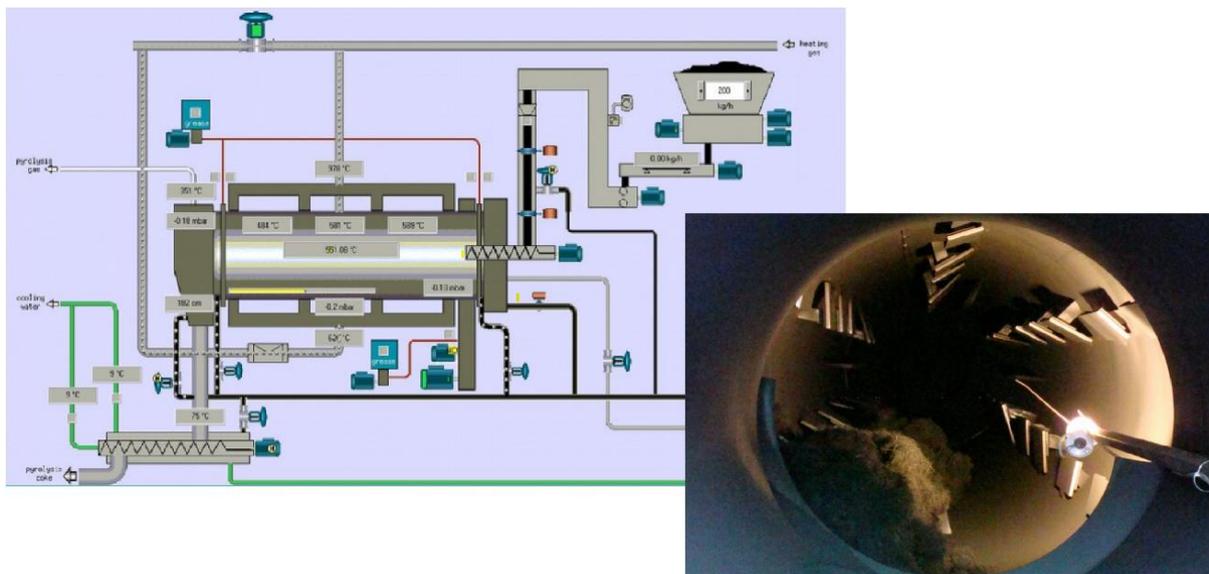


Figura 1.6 Forno rotante utilizzato per la pirolisi dei copertoni operata nell'impianto della DGEngineering.

1.2.2 Descrizione del processo di pirolisi

1.2.2.1 Condizioni operative

La pirolisi può essere svolta in due condizioni operative:

- **Pirolisi lenta:** la decomposizione avviene a basse velocità di riscaldamento per lunghi tempi di permanenza della frazione gassosa i quali favoriscono le conversioni secondarie dei prodotti primari aumentando la resa dei prodotti termicamente più stabili come coke e char.
- **Pirolisi veloce:** le elevate velocità di riscaldamento promuovono una rapida decomposizione termica. Associando tale situazione al quenching veloce e a bassi tempi di residenza a zone calde (azioni atte a bloccare la ricombinazione delle molecole gassose), è possibile ottenere elevate rese in frazione liquida.

La pirolisi può essere effettuata anche in presenza di un catalizzatore il cui compito è aumentare la frazione liquida e favorire le rese di alcuni prodotti. In particolare, i principali prodotti desiderati dalla pirolisi catalitica risultano essere i composti aromatici a singolo anello come benzene, toluene e xileni (meta-, para- e orto-). I catalizzatori sono principalmente zeoliti come ZSM-5 E Y-type [18,19]. Un esempio di effetto dei catalizzatori sulle composizioni dei prodotti di pirolisi [25] è mostrato in **figura 1.7**.

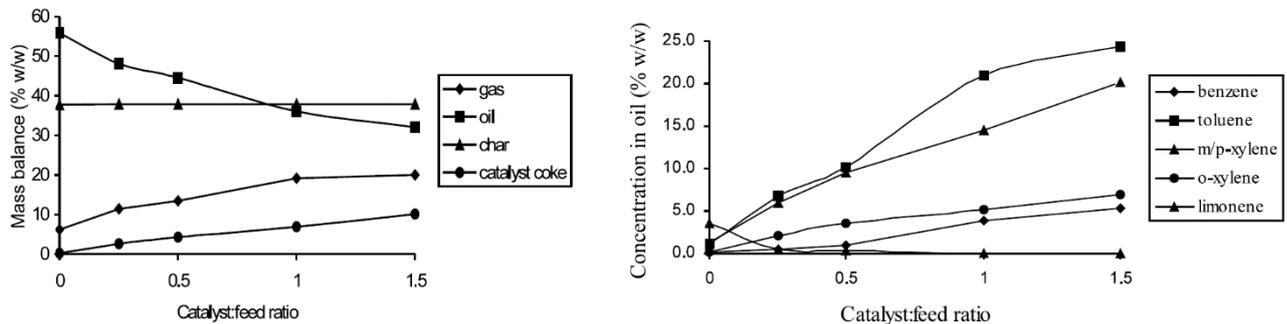


Figura 1.7 Effetto di una zeolite-Y (CBV-400) sulle rese delle frazioni e dei composti aromatici [25].

Al fine di studiare le reazioni chimiche che avvengono durante il processo di pirolisi e di post-pirolisi, è necessario conoscere la composizione chimica e il tipo di copertone utilizzato. In generale, l'origine e il tipo di copertone non influenzano la resa finale del processo ma potrebbero modificare il contenuto di alcuni composti aromatici [19]. In **tabella 1.3**, è presente un esempio di composizione (ultimate analysis e proximate analysis) di un copertone [26].

Tabella 1.3 Composizione tipica di un copertone.

| <i>Ultimate analysis (wt%)</i> | | | | | <i>Proximate analysis (wt%)</i> | | | |
|--------------------------------|-----|-----|-----|-----|---------------------------------|-----------------|--------------|-----|
| C | H | O | N | S | Moisture | Volatile Matter | Fixed Carbon | Ash |
| 83.2 | 8.9 | 6.0 | 0.3 | 1.6 | 0.7 | 65.0 | 29.7 | 4.6 |

I principali componenti polimerici contenuti all'interno del copertone sono, tipicamente, gomme stirene-butadiene (SBR), polibutadiene (BR) e gomme naturali (NR) caratterizzate da catene poli-isopreniche. Effettuando una analisi termogravimetrica, è possibile notare che la gomma naturale decompone a basse temperature (circa 380°C), mentre le catene di stirene-butadiene a temperature più alte (circa 450°C). La gomma polibutadienica degrada principalmente ad alte temperature (circa 460°C) ma è possibile osservare già una iniziale decomposizione a basse temperature (circa 370°C) [19].

La decomposizione termica attraverso depolimerizzazione delle gomme sintetiche e naturali produce radicali altamente reattivi, i quali tendono a ricombinarsi attraverso alcuni meccanismi di condensazione. Tra questi è possibile riconoscere il meccanismo di ciclo addizione di Diels-Alder il quale produce composti ciclici. Ad esempio, la depolimerizzazione del poli-isoprene porta alla formazione di monomeri di isoprene i quali dimerizzano in fase gassosa. Di conseguenza, i principali prodotti della degradazione della gomma naturale risultano essere xileni e dimeri di isoprene mentre per la SBR etilbenzene, stirene e cumene.

La temperatura è la variabile che governa il processo di pirolisi. La resa dei prodotti ottenuti e delle varie frazioni è fortemente dipendente dalla temperatura. Altri parametri, come pressione, velocità di riscaldamento e velocità superficiale del gas inerte giocano un ruolo importante nella fase di post-pirolisi nella quale avvengono le reazioni secondarie di ricombinazione [18]. Il grafico in **figura 1.8** [27] mostra gli effetti della temperature sulle varie rese.

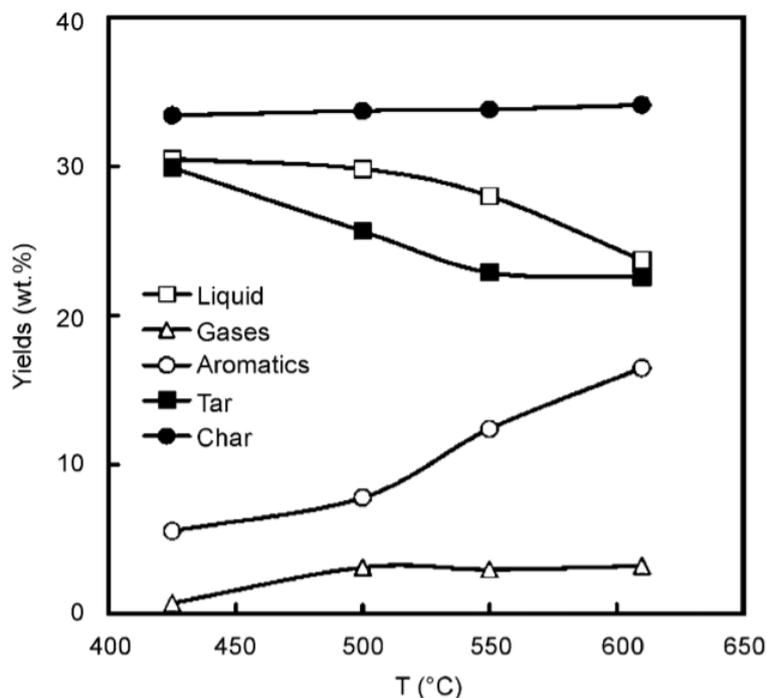


Figura 1.8 Rese delle varie frazioni ottenute a 425, 500, 550 e 610°C [26].

In generale le alte temperature hanno un effetto positivo sulla resa della frazione gassosa ma i meccanismi coinvolti durante la pirolisi risultano essere particolarmente complessi da descrivere.

Un'altra variabile da definire è la velocità di riscaldamento. La degradazione è favorita da alti valori di velocità di riscaldamento, ma, allo stesso tempo, quest'ultima promuove reazioni secondarie che aumentano la frazione gassosa. Perciò è necessario, in questi casi, lavorare con bassi tempi di permanenza al fine di massimizzare la frazione liquida. I tempi di permanenza e di conseguenza l'evolversi delle reazioni secondarie sono a loro volta regolati dal flusso del gas inerte (il più usato è N₂) [18].

Per quanto riguarda invece il tempo necessario per effettuare la pirolisi, quest'ultimo viene definito in base alla dimensione delle particelle e al tipo di reattore [18].

1.2.2.2 Frazione gassosa

Analizzando la frazione gassosa uscente dal reattore, i principali composti che si vengono a formare sono idrogeno (H₂), metano (CH₄), etano (C₂H₆), etene (C₂H₄), propano (C₃H₈), propene (C₃H₆), butano (C₄H₁₀), butene (C₄H₈), butadiene (C₄H₆), alcune sostanze contenenti zolfo (H₂S, SO₂, COS e CS₂) ed azoto (NH₃). I composti organici C₄ sono ottenuti dalla degradazione del polibutadiene e del polimero di stirene-butadiene [19].

In generale, è possibile dire che avviene una prima degradazione che genera elevate concentrazioni di alcheni e dieni e una seconda la quale porta alla formazione di combustibili più leggeri in fase gassosa. Il potere calorifico della miscela gassosa, il cui valore è funzione delle condizioni operative utilizzate per effettuare la pirolisi, si assesta intorno ai 30-40 MJ/m³. L'elevata potere calorifico lo rende adatto ad essere utilizzato come combustibile gassoso prestando però particolare attenzione al tenore di zolfo [19].

La temperatura influenza la composizione e la resa della frazione gassosa promuovendo e sfavorendo alcune molecole. Come mostrato dai dati raccolti da Arabiourrutia et al.[27] in **tabella 1.4** (operando con un reattore a letto fisso), si ha un aumento in resa della frazione gassosa tra 425°C e 500°C. A temperature più elevate, la resa rimane costante ma si ha una variazione in composizione.

Tabella 4 Resa in peso percentuale delle frazioni gassose a diverse temperature.

| <i>Temperatura (°C)</i> | <i>425</i> | <i>500</i> | <i>550</i> | <i>610</i> |
|-------------------------|-------------------------|------------|------------|------------|
| | Percentuali in peso (%) | | | |
| CO | 0.03 | 0.37 | 0.52 | 0.14 |
| CO ₂ | 0.13 | 0.26 | 0.17 | 0.05 |
| CH ₄ | 0.02 | 0.06 | 0.15 | 0.23 |
| C ₂ | 0.09 | 0.49 | 0.53 | 0.92 |
| C ₃ | 0.08 | 0.28 | 0.43 | 0.61 |
| C ₄ | 0.35 | 1.63 | 1.16 | 1.23 |
| Totale | 0.70 | 3.09 | 2.96 | 3.18 |

L'aumento delle percentuali in peso dei CO_x è stato attribuito ai processi di decarbossilazione e di pirolisi secondaria, i quali avvengono sulla superficie della frazione solida (carbon black),

mentre, il significativo innalzamento delle rese in CH₄, C₂ e C₃ ad altre reazioni secondarie (ad esempio ciclizzazione) [18].

1.2.2.3 Frazione solida

La frazione solida è composta principalmente da carbon black, un carbonio amorfo con struttura semi-grafitica, e da altri componenti inorganici come Zn, Ca e Si [19].

Il carbon black ottenuto è difficilmente riciclabile nello stesso processo di produzione dei copertoni poiché presenta un contenuto troppo elevato di composti inorganici ed il carbonio pirolitico tende a depositarsi sul carbon black deattivando i siti attivi. Un'ulteriore via commerciale potrebbe essere la produzione di carbone attivo. In questo caso, le proprietà da valutare sono legate all'area superficiale (circa 50-100 m²/g). È possibile sfruttare la frazione solida come combustibile considerando il potere calorifico residuo (25-34 MJ/kg) qualora non fosse possibile un recupero di materia [19].

L'elevata eterogeneità del materiale carbonioso rappresenta un serio problema nei diversi campi applicativi citati perciò si preferisce lavorare in condizioni operative che favoriscono la resa in frazione liquida la cui applicazione è di maggiore interesse.

Le alte temperature non hanno un rilevante effetto sulle rese in frazione solida ma influenzano la composizione (si riduce la percentuale di componenti volatili e aumenta il contenuto in carbonio) e altre proprietà come l'area superficiale e struttura grafitica del carbonio [18].

1.2.2.4 Frazione liquida

L'olio di pirolisi è un liquido di colore marrone scuro con viscosità leggermente superiore ad un taglio diesel, caratterizzato da un odore tipico di composti aromatici e solforati. La sua composizione risulta particolarmente complessa poiché contiene centinaia di prodotti diversi. I prodotti di maggiore interesse sono il limonene e i composti aromatici a singolo come alchilbenzeni (etilbenzene, propilbenzene ecc.), toluene, xileni, stirene e indene. Sono anche presenti idrocarburi aromatici policiclici (IPA), come naftaleni e benzopireni, e composti alifatici come alcani C₆-C₃₇ in traccia.

Per quanto riguarda gli IPA, dati di diversi articoli scientifici riportano una percentuale in peso che va dai 1,72 wt% (reattore a letto fisso a 500°C) a 16 wt% (forno rotante a 500°C)[19]. Una bassa concentrazione di IPA può essere ottenuta operando con reattori che garantiscono buone efficienze in trasferimento di calore e massa [27]. È stato infatti dimostrato che, alte temperature e/o i lunghi tempi di residenza favoriscono la concentrazione degli IPA e ciò è stato spiegato considerando il cracking secondario dei gas di pirolisi che portano alla formazione degli IPA [19]. Malgrado ciò, le emissioni di IPA e di zolfo generate dalla pirolisi risultano essere inferiori del processo di combustione dei copertoni a fine vita quindi la pirolisi risulta essere un processo meno inquinante. Le alte concentrazioni dei restanti composti aromatici lo rendono invece interessante sia per lo sviluppo di combustibili ad alto numero di Cetano¹ sia per applicazioni nel settore della petrolchimica come, ad esempio, produzione di plastiche, resine e fibre.

¹: Il Numero di Cetano (NC) è un indicatore del comportamento degli olii Diesel ad accensione. Il suo valore è ottenuto per confronto con miscele di riferimento composte da cetano (a cui è attribuito il valore 100) e α -metilnaftalene (il cui valore NC è 0). Attualmente una miscela commerciale presenta un NC di 52-58.

In particolare, il limonene, ottenuto dalla ricombinazione monomerica delle unità di isoprene attraverso il meccanismo di Diels-Alder, è tra i composti di maggiore interesse viste le sue applicazioni in formulazione di resine ma anche nel settore delle fragranze e dei detersivi [26]. Il meccanismo di formazione del limonene partendo da poli-isoprene [28] è mostrato in **Figura 1.9**. La reazione 1 rappresenta il punto d'inizio per la propagazione delle reazioni 2 e 3. Il primo step è costituito da una β -scissione la quale genera due radicali.

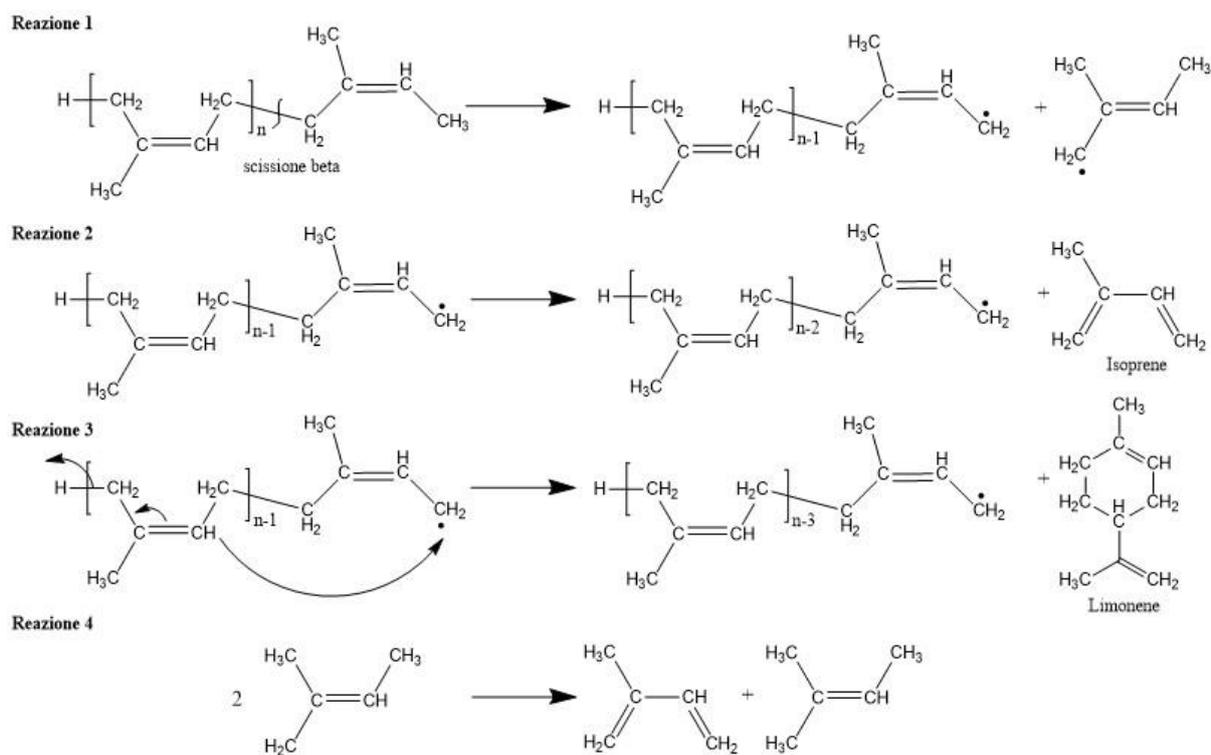


Figura 1.9 Meccanismi di formazione del limonene.

Come si può osservare dalla **tabella 1.5**, il limonene rappresenta il composto singolo più abbondante della frazione liquida.

Tabella 1.5 Percentuale in peso degli idrocarburi presenti nella frazione liquida a diverse temperature.

| <i>Temperatura (°C)</i> | <i>425</i> | <i>500</i> | <i>550</i> | <i>610</i> |
|-------------------------|-------------------------|------------|------------|------------|
| | Percentuali in peso (%) | | | |
| C ₅ | 1.21 | 4.31 | 1.95 | 2.66 |
| C ₆ | 0.07 | 0.78 | 0.54 | 0.88 |
| C ₇ | 0.16 | 0.65 | 0.66 | 0.65 |
| C ₈ | 0.67 | 1.39 | 1.10 | 0.82 |
| C ₉ | 0.36 | 0.48 | 0.71 | 0.55 |
| C ₁₀ | 28.0 | 22.09 | 22.94 | 17.99 |
| di cui D-Limonene | 23.39 | 16.14 | 12.87 | 5.66 |
| Totale | 30.48 | 29.81 | 28.00 | 23.70 |

In **tabella 1.5** [27], è possibile anche notare gli effetti della temperatura di pirolisi sulla composizione della frazione liquida. Una temperatura superiore ai 550°C riduce la percentuale in peso della frazione liquida.

Inoltre è stato evidenziato che, all'aumentare della temperatura, vi è un innalzamento delle concentrazioni dei composti aromatici volatili (come benzene e toluene) mentre si ha un effetto opposto per quella del limonene [18,19].

La percentuale di limonene si riduce notevolmente sopra i 500°C per via dei meccanismi di degradazione che portano alla formazione di composti aromatici a singolo anello (**figura 1.10**). La decomposizione del limonene ha effetti anche sulla frazione gassosa spiegando le variazioni di composizione in **tabella 1.4** [29].

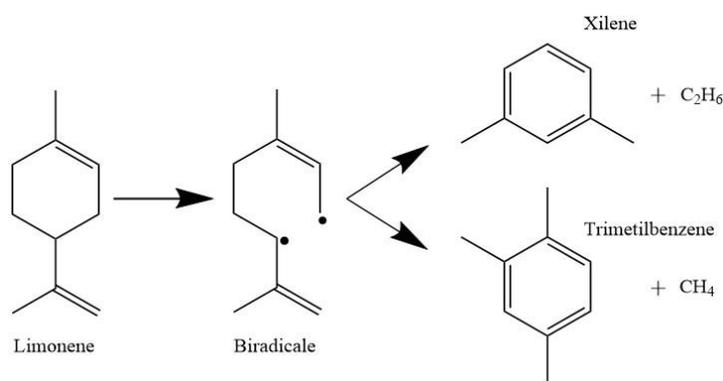


Figura 1.10 Meccanismo di degradazione del limonene.

I composti ciclici ottenuti dalla degradazione del limonene, a loro volta, possono dare origine agli IPA attraverso processi di condensazione. Un esempio di reazione è presente in **figura 1.11** [29].

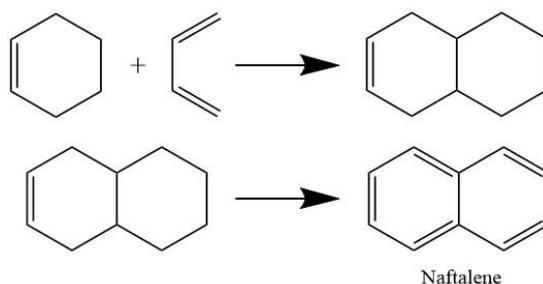


Figura 1.11 Esempio di meccanismo di formazione degli IPA.

1.2.3 Olio di Pirolisi come combustibile alternativo

1.2.3.1 Definizione e proprietà di un drop-in fuel

Affinché l'olio di pirolisi possa essere utilizzato all'interno dei motori a combustione attualmente in circolazione (da automobili a navi), è importante che presenti alcune proprietà tipiche degli olii Diesel.

Un combustibile può essere definito un “*drop-in fuel*” se quest'ultimo risulta essere completamente interscambiabile con i convenzionali combustibili senza la necessità di effettuare modifiche delle parti meccaniche del motore o dell'infrastruttura di distribuzione. Il combustibile in questione può essere utilizzato puro o miscelato con percentuali variabili.

Al fine di valutare l'interscambiabilità dell'olio di pirolisi, è necessario effettuare un confronto con le frazioni petrolifere. Le principali proprietà valutate sono flash point, viscosità, residuo carbonioso dopo combustione, contenuto di zolfo ed efficienza termica.

Il flash point di olio proveniente da copertoni è basso rispetto ad un combustibile petrolifero raffinato: ciò è causato dalla presenza di idrocarburi leggeri i quali ampliano il range di temperature di ebollizione. Sono stati effettuati inoltre test sul residuo carbonioso che si viene a formare a causa del processo di coking. I test hanno mostrato una percentuale di residuo superiore ad una frazione gas oil e ciò potrebbe causare problemi agli ugelli di iniezione del combustibile nel tempo. La viscosità risulta invece assimilabile a quella di un olio leggero. L'efficienza termica del motore e il potere calorifico risultano solo marginalmente influenzata dalla presenza dell'olio di pirolisi [19].

I principali svantaggi nell'utilizzare l'olio originato dalla pirolisi dei copertoni sono legati alle emissioni di IPA e zolfo.

Come detto in precedenza, la presenza degli IPA è causata dalle reazioni secondarie che si verificano ad alti tempi di permanenza e/o elevate temperature perciò una possibile soluzione è valutare quest'ultime condizioni operative al fine di ridurre la loro formazione.

Risulta invece più complessa la riduzione del contenuto di zolfo. Il contenuto di zolfo rappresenta uno degli aspetti più dolenti dell'applicabilità dell'olio di pirolisi come combustibile. Il tenore di zolfo dell'olio di pirolisi dei copertoni può essere superiore all'1% in massa e tale valore è ben lontano dai valori tipici di un combustibile come kerosene (0,1 wt%) e gas oil (0,9 wt%) [19].

Inoltre la Direttiva (UE) 2016/802 dell'11 maggio 2016 [30] ha modificato i tenori di zolfo ammissibili per alcuni combustibili liquidi (**tabella 1.6**). In particolare, sono stati ridotti i limiti per gli olii combustibili pesanti, gasolio e combustibile per uso marittimo.

Tabella 1.6 Tenori massimi di zolfo della attuale direttiva europea.

| <i>Combustibile liquido</i> | <i>Tenore massimo di zolfo secondo la direttiva (UE) 2016/802</i> |
|--------------------------------|---|
| Olio combustibile pesante | 1,00% in massa |
| Gasolio | 0,10% in massa |
| Combustibili per uso marittimo | 0,50% in massa |

La direttiva risulta essere molto stringente per i combustibili per uso marittimo il cui tenore massimo era precedentemente 3,5% in massa.

Affinché l'olio di pirolisi possa essere quindi utilizzato come sostituto dei combustibili in tabella, è necessario effettuare la rimozione dello zolfo attraverso i processi di desolforazione.

1.2.3.2 Processi di desolforazione

Non esiste un approccio universale per classificare i processi di desolforazione. La scelta del processo di desolforazione deve essere basata su parametri come composizione della miscela idrocarburica, natura e quantità dello zolfo, obiettivo finale ma anche contesto industriale (dimensione dell'impianto e presenza di una corrente d'idrogeno). In generale, è possibile suddividere i processi di desolforazione in 3 classi [31]:

- Decomposizione (idrodessolforazione HDS, biodesolforazione)
- Separazione (alchilazione, chemiadsorbimento, estrazione, ossidazione a solfone, precipitazione, adsorbimento fisico)
- Combinazione processo di separazione e decomposizione (distillazione catalitica)

I più adatti processi di desolforazione per olio di pirolisi sono: idrodessolforazione, desolforazione ossidativa, estrazione, adsorbimento e precipitazione.

Idrodessolforazione

Il processo maggiormente utilizzato in campo petrolifero è l'idrodessolforazione. L'idrodessolforazione è un processo di idrogenazione catalitica operata ad alte temperature (320-450°C) ed elevate pressioni di idrogeno (20-200 bar) il quale converte i composti solforati in H₂S [31,32]. L'idrogeno è recuperato dal processo di reforming, il quale avviene nella stessa filiera di raffinazione di solito. L'idrodessolforazione è condotta utilizzando catalizzatore contenenti CoMo/Al₂O₃ e NiMo/Al₂O₃. In presenza di tale catalizzatore, si ha una ottima desolforazione di composti come mercaptani, solfuri e tiofeni. Tuttavia, l'idrogenazione risulta inibita per composti come alchilbenzotiofeni detti composti solforati refrattari caratterizzati da una densità elettronica più elevata sull'anello benzenico. Si ha perciò il seguente ordine di reattività:

Tiofene > Tiofeni alchilato > Benzotiofene > Benzotiofene alchilato > Dibenzotiofene e dibenzotiofene alchilato non in posizione 4 e 6 > Dibenzotiofene alchilato in posizione 4 e 6.

Le difficoltà legate a questa categoria di composti solforati rendono il processo di idrodesolforazione non sufficientemente spinto per effettuare una rimozione totale dello zolfo.

Inoltre, l'idrodesolforazione presenta elevati costi operativi e capitali (legati alle estreme condizioni operative richieste e al catalizzatore) i quali si aggravano per processi di piccole-medie applicazioni. Per tali ragioni, l'idrodesolforazione non risulta essere il processo adatto per operare la rimozione dello zolfo nel caso di olio di pirolisi.

Desolforazione ossidativa

Questo processo consiste nel convertire i composti contenenti zolfo nei rispettivi solfossidi (caratterizzato da un ossigeno legato con un doppio legame allo zolfo) e solfoni (due atomi di ossigeni legati allo zolfo). Questi composti presentano il vantaggio di essere più polari rispetto ai composti iniziali. Per tale motivo è possibile ottenere una elevata rimozione attraverso adsorbimento o estrazione. Si tratta del processo più interessante per il trattamento dell'olio di pirolisi poiché risulta essere meno costoso del processo di idrodesolforazione e garantisce un ottimo risultato. La scelta dell'agente ossidante è fondamentale per evitare di alterare la qualità e quantità dell'olio. Gli agenti più diffusi sono acido formico e perossido di idrogeno [32].

Desolforazione per via estrattiva

Un'ulteriore via per effettuare la desolforazione è l'estrazione attraverso solventi polari. Alcuni composti contenenti zolfo sono infatti solubili sia in fasi polari sia in miscele idrocarburiche. Si tratta perciò di una estrazione liquido-liquido effettuata a basse temperature. I più usati solventi sono acetone, metanolo, etanolo e solventi azotati. L'efficienza di rimozione è funzione dei numeri di cicli di estrazione effettuati e dalla polarità dei composti (molto spesso si utilizzano anche miscele di solventi per raggiungere la migliore selettività). L'estrazione può garantire una rimozione del 40-80%. Se accoppiata con il processo di ossidazione, l'efficienza di rimozione supera il 90% [31,32].

Desolforazione attraverso adsorbimento

L'adsorbimento è un fenomeno chimico-fisico che porta all'instaurare di legami intermolecolari tra alcune sostanze (liquide o gassose) ed un mezzo adsorbente detto substrato. La scelta del substrato è effettuata in base alla selettività del composto da separare, la capacità adsorbente e la rigenerabilità del substrato stesso. Esistono due tipologie di adsorbimento:

- Adsorbimento fisico: coinvolge legami deboli intermolecolari. La bassa energia di legami facilita il processo di rigenerazione dell'adsorbente.
- Adsorbimento chimico (chemiadsorbimento): consiste in reazioni chimiche tra l'adsorbente e l'adsorbato coinvolgendo questa volta legami forti. In questo caso, la rigenerazione avviene attraverso la conversione a solfuri.

Alcuni possibili substrati per l'adsorbimento fisico sono zeoliti, composti silice-allumina come gli Al-MCM-41 (strutture gerarchiche della famiglia dei silicati e alluminosilicati) e carbone attivo.

Anche per il processo di adsorbimento, è consigliato effettuare una ossidazione dei composti solforati per aumentare l'efficienza di rimozione [31,32].

Desolfrazione attraverso precipitazione

Si tratta di un metodo basato sulla formazione di complessi insolubili in fase idrocarburica.

I composti contenenti zolfo (tra cui gli alchilbenzotiofeni) formano in presenza di un accettore π un complesso a trasferimento di carica, il quale viene separato per filtrazione dalla miscela idrocarburica e in seguito trattato per recuperare l'accettore. Tale metodo permette di ottenere una riduzione inferiore al 20% del contenuto di zolfo poiché avviene una competizione tra il complesso contenente DBT e altri composti non solforati [31,32].

1.3 Desolfrazione ossidativa (ODS)

La desolfrazione ossidativa, come descritto in precedenza, è il metodo più utilizzato per effettuare la rimozione dello zolfo da miscele idrocarburiche contenenti benzotiofene e dibenzotiofene. I processi che permettono la degradazione ossidativa dei composti di zolfo più refrattari sono detti processi di ossidazione avanzata (AOPs).

Negli ultimi anni, il numero di articoli scientifici riguardanti questo argomento (come mostrato in **figura 1.12**) è notevolmente aumentato viste le varie problematiche legate al processo di idrodesolfrazione e all'inasprimento dei tenori massimi di zolfo ammissibili e ci si aspettano ulteriori direttive sempre più stringenti da parte dell'UE [33]. La desolfrazione ha inoltre il vantaggio di avvenire a condizioni facilmente ottenibili (1 atm e dai 40-150°C)[34].

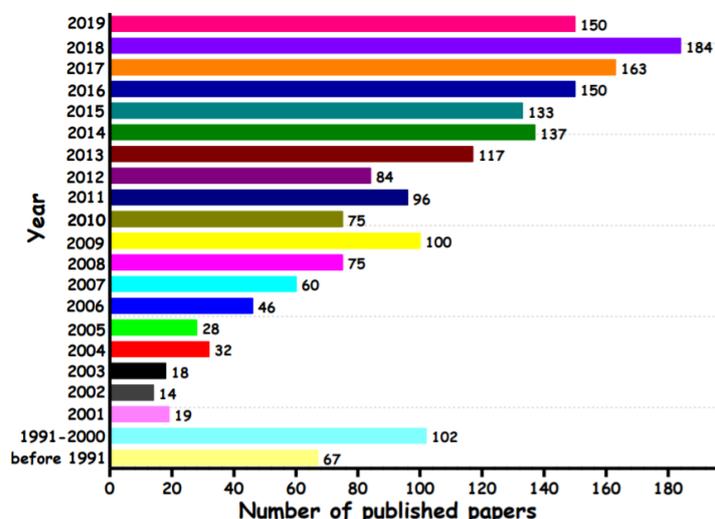


Figura 1.12 Numero di pubblicazioni con le parole chiave "desolfrazione ossidativa" negli ultimi anni [34].

La desolfrazione è un processo costituito da due step: ossidazione dei composti solforati a solfoni e separazione di quest'ultimi attraverso diverse tecniche estrattive.

1.3.1 Descrizione del processo di ossidazione

Durante il processo di ossidazione, lo zolfo bivalente è ossidato a solfene (S esavalente) in presenza di un agente ossidante. Si legano, perciò, due atomi di ossigeno allo zolfo senza rompere i legami C-S, come mostrato in **figura 1.13** [35]. La desolforazione oltretutto è un processo di ossidazione selettiva poiché non distrugge i legami C-C e C-S.

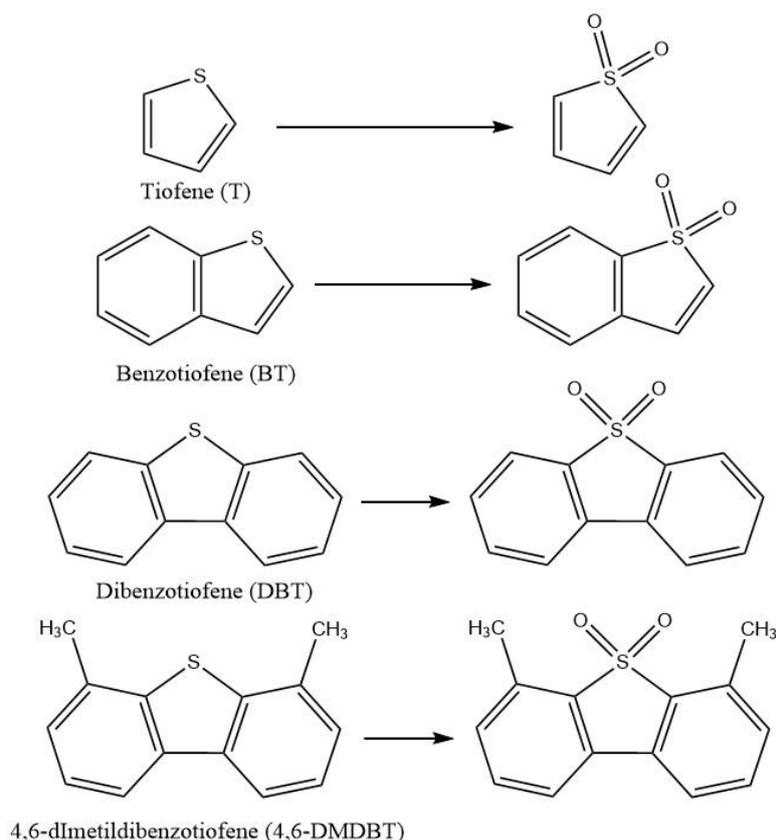


Figura 1.13 Ossidazione dei composti solforati refrattari a solfoni.

È stato inoltre osservato che nel processo ODS, la reattività è inversa al processo di idrodesolforazione e ciò è stato collegato alla più alta densità elettronica dei composti aromatici con più anelli la quale favorisce i meccanismi di addizione elettrofila durante il processo di ossidazione [35]:



L'ossidazione può avvenire in presenza o in assenza di un catalizzatore. L'ossidazione non catalitica può essere effettuata usando agenti ossidanti gassosi o liquidi. I principali agenti gassosi sono ossigeno, ozono e NO_x . Diversi esperimenti hanno mostrato buone efficienze per il processo di ossidazione non catalitica. L'utilizzo di agenti ossidanti gassosi presenta però una problematica ambientale importante legata al rilascio di prodotti contenenti SO_2 e richiedono temperature di reazione superiori rispetto agli ossidanti liquidi. Per tale motivo hanno preso sempre più piede ossidanti liquidi più facilmente maneggiabili e adatti in sistemi catalitici bifasici [35].

I principali ossidanti liquidi sono H_2O_2 , ter-butilidroperossido (TBHP), cicloesano idroperossido, cumene idroperossido, acido nitrico e permanganato di potassio [34]. Tali agenti sono principalmente in soluzioni polari e formano un sistema bifasico con la fase oleosa. È possibile effettuare una estrazione simultaneamente all'ossidazione adoperare solventi aprotici polari capaci di stabilizzare maggiormente le specie radicali prodotti dalla dissociazione del H_2O_2 e H_2O e permettere il passaggio di fase dei prodotti ossidati. In **figura 1.14**, è rappresentato uno schema del processo bifasico simultaneo ossidazione/estrazione [33,36].

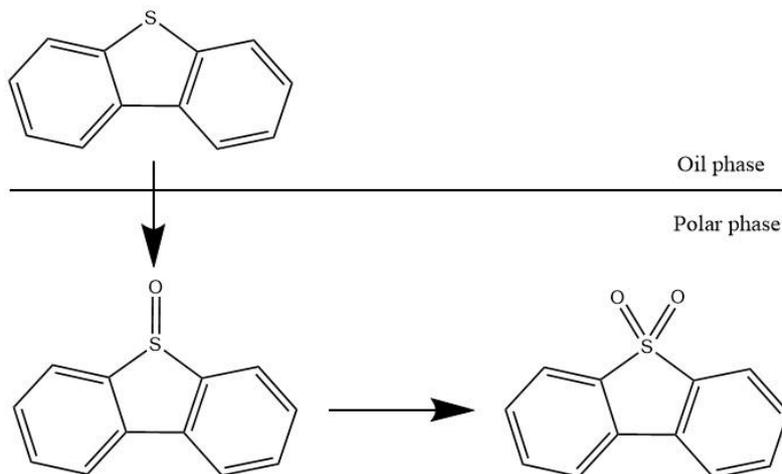


Figura 1.14 Schema di processo ODS attraverso ossidazione-estrazione simultanei.

Il H_2O_2 è considerato uno dei migliori ossidanti utilizzabili per il processo di desolforazione in termini di selettività, sicurezza, qualità dei prodotti e aspetti economici e ambientali. È infatti considerato un ossidante “green” insieme all' O_2 in questo campo e l'azione ossidante del H_2O_2 è attivata dalla formazione della specie ossigeno attiva la quale interagisce con l'atomo di zolfo [34]. Qualora si operasse con un catalizzatore, quest'ultimo è rapidamente ossidato da H_2O_2 in fase polare e i radicali ottenuti dal perossido passano in fase apolare[36].

La presenza di un sistema catalitico all'interno di questo processo garantisce alte efficienze permettendo di ridurre temperature e tempi di processo. Il catalizzatore agisce in particolare sull'ossidante aumentando la forza ossidante e abbassando le barriere energetiche [35]. La presenza di un catalizzatore ha quindi benefici di tipo cinetico e di conseguenza economici.

Il sistema catalitico può essere:

- **Omogeneo:** quando i reagenti si trovano nella stessa fase del catalizzatore
- **Eterogeneo:** quando il catalizzatore è in una fase differente dalla fase dei reagenti

Per quanto riguarda il processo ODS, la catalisi omogenea utilizza sistemi come H_2O_2 /acido formico, H_2O_2 /acido acetico, H_2O_2 /eteropoliacidi o H_2O_2 /acidi inorganici [34].

I primi due sistemi sono caratterizzati da un acido carbossilico il quale produce per reazione con H_2O_2 un peracido il quale a sua volta reagisce con i composti solforati, come mostrato in **figura 1.15** [35].

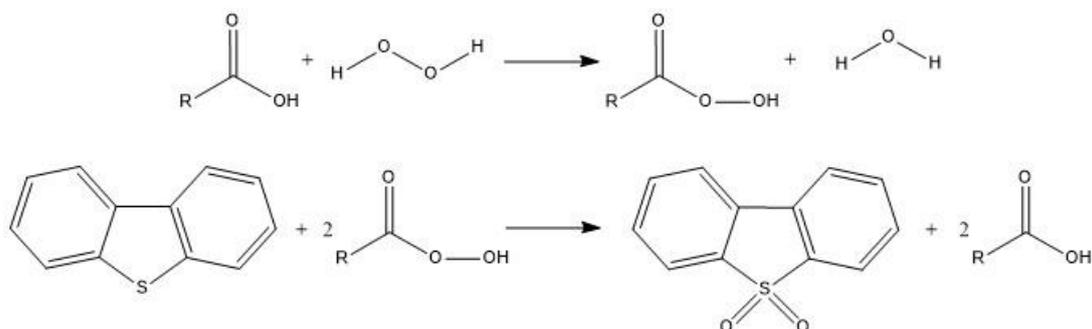


Figura 1.15 Meccanismo di desolforazione ossidativa per la molecola di dibenzotiofene utilizzando un acido carbossilico.

Per quanto riguarda invece il sistema H_2O_2 /eteropoliacidi, il piú studiato catalizzatore è l'acido fosfotungstico al cui interno è possibile trovare specie perossidiche le quali promuovono l'ossidazione dei composti solforati. Tali acidi esistono anche in forma eterogenea con la fase acquosa e daranno origine ai composti poliossometallati. Il **figura 1.16** è presente uno schema del meccanismo di reazione [33].

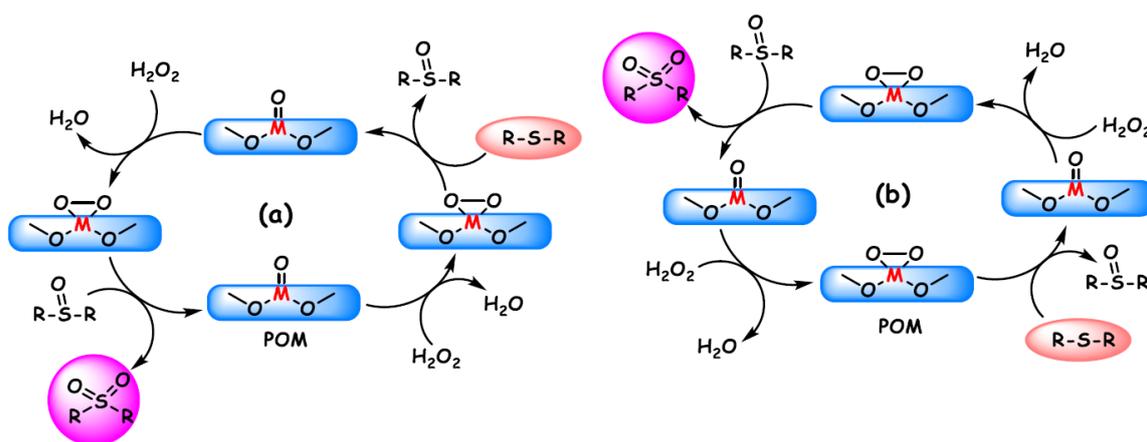


Figura 1.16 Due differenti meccanismi proposti per l'ossidazione dei solfuri attraverso POM: (a) ossidazione attraverso ossidante generato dalla specie perossido metallica; (b) ossidazione attraverso la specie nativa perossido metallica dei composti POM [33].

Le ultime ricerche puntano invece su sistemi catalitici eterogenei in cui è solitamente presente un componente solido attivo. Gli aspetti piú interessanti da analizzare per questo genere di catalisi sono la distribuzione del componente, le proprietà meccaniche del supporto e la disattivazione nel tempo del catalizzatore [34].

I principali catalizzatori eterogenei sono [33]:

1. **Ossidi di metallo:** sono principalmente ossidi di metalli di transizione supportati su TiO_2 , SiO_2 o Al_2O_3 .
2. **Catalizzatori titanosilicati:** strutture zeolitiche di Si parzialmente sostituito da ioni di Ti su cui sono generati siti attivi.

3. **Poliossometallati (POM):** composti molecolari costituiti da cluster formati da ossoanioni di metalli di transizione. Sono utilizzati per l'ossidazione di composti organici.
4. **Complessi metallici:** ottenuti per reazione di sali metallici e leganti organici (ftalocianine, strutture porfiriche, ecc) costituiti da atomi donatori. Possono essere usati come catalizzatori omogenei o eterogenei.
5. **Strutture metalorganiche (MOF):** materiali ibridi cristallini porosi originati da legami di coordinazione tra nodi metallici e leganti organici.
6. **Nanoparticelle metalliche:** nanoparticelle supportate su strutture porose. Le particelle sono di solito costituite da metalli di transizione.

1.3.2 Ossidazione catalitica eterogenea dei composti contenenti zolfo

In questo lavoro, si è scelto di operare una desolforazione ossidativa catalitica utilizzando H_2O_2 come agente ossidante. Come detto in precedenza, il H_2O_2 risulta l'agente ossidante per eccellenza dal punto di vista ambientale ed economico.

Anche la scelta del catalizzatore adottato per operare la catalisi della reazione di desolforazione ha tenuto conto degli aspetti ambientali ed economici del processo al fine di essere concorde con le attuali e future direttive in materia ambientale e risultare competitivo con altri impianti di desolforazione attualmente in uso.

In particolari le scelte ambientali hanno influito sia sulla scelta del metallo necessario per effettuare l'ossidazione dei composti solforati sia sulla matrice solida del catalizzatore. Le attuali ricerche scientifiche si sono concentrate su metalli come Molibdeno, Vanadio, Tungsteno, Rame e Ferro ma tra questi solo il Fe risulta essere il più interessante poiché rispetta a pieno l'idea di sostenibilità desiderata.

L'utilizzo di catalizzatore contenenti ferro presenta infatti molti vantaggi [37]:

1. Alta abbondanza essendo il quarto elemento più abbondante sulla crosta terrestre
2. Elevata compatibilità ambientale e bassa tossicità
3. Alta reattività delle specie Fe^{2+} e Fe^{3+}
4. Basso costo commerciale
5. Facilmente separabile attraverso le proprietà magnetiche
6. Possibilità di introdurre co-catalizzatori al fine di migliorare l'attività catalitica.

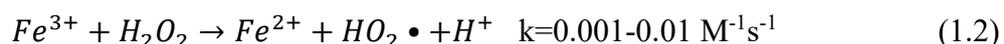
Il catalizzatore scelto è costituito da nanoparticelle di ferro su strutture porose ottenute da degradazione termica (pirolisi) di matrici organiche di scarto.

La presenza degli ioni di Fe porta alla decomposizione del H_2O_2 e generazione di radicali idrossilici attraverso la reazione di Fenton. La reazione di Fenton è il metodo più utilizzato per la degradazione di inquinanti organici in soluzioni acquose ma può essere utilizzato anche per

catalisi eterogenee [38]. La forma classica della reazione di Fenton è caratterizzata dall'ossidazione dello ione Fe^{2+} da parte del H_2O_2 il quale porta alla formazione di un radicale e un anione idrossilico (**equazione 1.1**).



La formazione di un radicale partendo da H_2O_2 può essere ottenuta anche attraverso altre forme di reazione di Fenton come Fenton-like, foto-Fenton ed elettro-Fenton. Nella reazione di Fenton-like è lo ione ferrico (Fe^{3+}) a reagire con il H_2O_2 formando un radicale peridrossilico, come mostrato nell'**equazione 1.2**. All'interno della definizione di reazione di Fenton-like, rientrano anche altri metalli come Co^{2+} , Mn^{2+} e Cu^{2+} .



Come è possibile osservare dalle due costanti a destra delle equazioni, i due ioni presentano cinetiche diverse.

La reazione di Fenton utilizza di solito sali di ferro solubili. Il trasferimento di massa è trascurabile per i sali solubili ma quest'ultimi tendono a formare idrossidi di Fe: ad un pH superiore a 7 lo ione Fe^{2+} e 4 per Fe^{3+} . Per operare perciò con i Sali è necessario acidificare il sistema.

Tali limitazioni vengono superate utilizzando un catalizzatore eterogeneo, il quale permette un riciclo e una rigenerazione all'interno dello stesso processo. La precipitazione è evitata attraverso la deposizione su matrici solide come zeoliti, materiali mesoporosici, carboni attivi, ceneri e alluminati [37,39].

1.3.3 ODS con catalizzatori ottenuti da materiali di recupero

Dopo accurate valutazioni sullo stato dell'arte dei catalizzatori a base di Fe in reazioni di Fenton e sulle proprietà dei possibili substrati, il progetto sperimentale di tale lavoro si è focalizzato sull'impiego di materiali di recupero. Sono stati valutati in particolare 3 carboni ottenuti da processi di conversione termochimica (pirolisi).

Innanzitutto, è stato testato un carbonio pirolitico proveniente dal trattamento di fondi di caffè. A seguire sono stati considerati i carboni di recupero della pirolisi stessa dei copertoni al fine di ottenere un sistema capace di autorigenerarsi. È stato infine testato un materiale compositi a base di alluminio e carbonio recuperato nella conversione termica di Tetrapak[®].

Attraverso processi carbotermici, sono state realizzate nanoparticelle di ferro. La formazione delle nanoparticelle permette di ottenere un catalizzatore con spiccata attività catalitica e porta anche ad un incremento di area superficiale. I materiali sono stati ampiamente caratterizzati e impiegati negli studi di catalisi del processo di ODS.

È stato inoltre messo a punto un processo di separazione estrattiva dei composti di zolfo sulla base dei solventi elencati precedentemente.

Sintesi del catalizzatore attraverso processi carbotermici

La riduzione carbotermica è una tecnologia di facile applicazione utilizzata per la sintesi di diversi materiali di interesse come nanostrutture funzionalizzate con metalli di transizione. I bassi costi della materia prima e la possibilità di utilizzare biomasse pirolizzate come substrato lo rendono un processo economicamente appetibile dal punto di vista industriale. Come si può vedere dal diagramma di Ellingham (in **figura 1.17**) dell'energia libera di formazione degli ossidi metallici, il carbonio è un forte agente riducente a temperature inferiori ai 710°C. A temperature superiori ai 710°C, il comportamento ossidante del carbonio è sempre più pronunciato permettendo la riduzione degli ossidi di metallo [40].

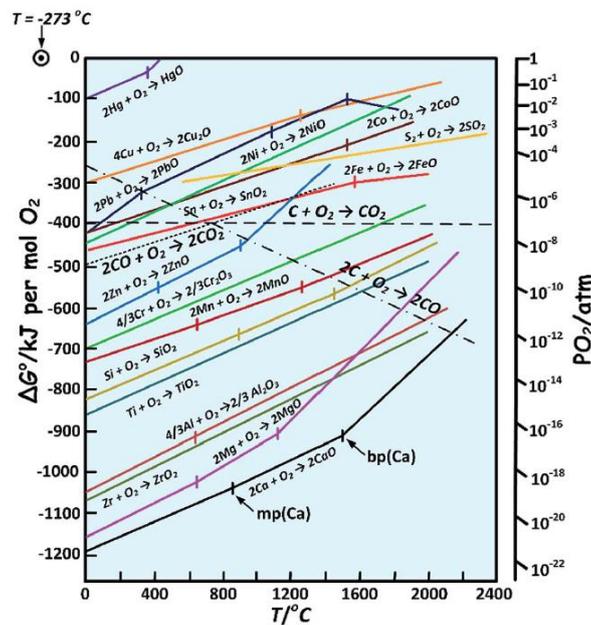


Figura 1.17 Diagramma di Ellingham dell'energia libera di formazione di ossidi di metallo [40].

La reazione carbotermica causa perciò la riduzione dell'ossido di Fe fino alla formazione di Fe metallico e del suo carburo Fe₃C.



2 Materiali e metodi

2.1 Materiali

Per effettuare la pirolisi, è stato utilizzato un copertone Pirelli preferendo il fianco in cui non è presente lo scheletro d'acciaio.

La catalisi è stata svolta adoperando H₂O₂ al 30% v/v e materiali di scarto pirolizzati a diverse temperature (caffè esausto a 800°C, frazione solida di pirolisi di copertone a 550°C, Tetrapak® a 800°C. Per effettuare il processo carbotermico il quale ha portato alla formazione delle nanoparticelle sono stati utilizzati diversi reattivi come Fe(NO₃)₃ nonaidrato (Sigma-Aldrich) e EtOH al 98% (Carlo Erba). Quest'ultimo è stato adoperato anche per effettuare il processo di separazione estrattiva.

Per l'analisi ICP dei campioni dopo catalisi, la digestione è avvenuta attraverso HNO₃ al 65% p/p e H₂O₂ 30% v/v (Sigma-Aldrich).

2.2 Metodi

2.2.1 Pirolisi

2.2.1.1 Condizioni operative

La pirolisi di copertoni (Pirelli) è stata effettuata in un forno tubolare (marca e numero di serie schematizzato in **figura 2.1**) a una temperatura di 550°C in flusso di 4 ml/min di N₂ con una rampa di temperatura di 15 °C/min. I fumi proveniente dal forno tubolare sono stati fatti gorgogliare in un primo contenitore contenente una soluzione di soda caustica nella quale avviene la rimozione della frazione liquida mentre la frazione gassosa passa attraverso un secondo contenitore contenente una miscela di soda e H₂O₂ la quale effettua una estrazione dei composti gassosi solforati. La frazione solida è invece recuperata a fine pirolisi all'interno del reattore tubolare. Il carbone è stato frullato per 10 minuti e conservato in un contenitore di plastica.

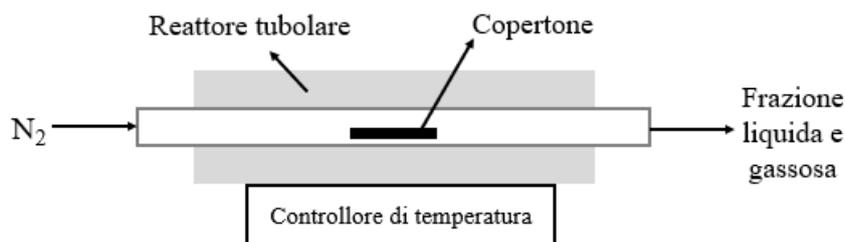


Figura 2.1 Schema di processo della pirolisi di copertone effettuata.

2.2.1.2 Proximate analysis della frazione solida

Umidità: Sono stati preparati 3 campioni contenenti all'incirca 1,5 g di carbone di copertone e posti in forno ventilato per tutta la notte a 105°C. I campioni sono stati trasferiti in essiccatoio vista l'elevata igroscopicità del carbone e pesati in bilancia. La differenza di peso rappresenta il contenuto d'umidità del campione. Da tale valore è possibile determinare perciò la percentuale di umidità.

Fixed Carbon e ceneri: Sono stati pesati 1.5 g di carbone in 3 crogioli diversi e posti in forno statico a 650°C per 6 minuti al fine di rimuovere la componente volatile e l'umidità. A fine dei 6 minuti, i campioni sono stati fatti raffreddare e pesati al fine di determinare la somma del contenuto di fixed carbon e cenere.

Ceneri: Sono stati pesati 3 campioni contenenti circa 0.35 g di carbone e posti in forno statico per 6 ore a 800°C. Sono stati raffreddati in essiccatoio e infine pesati per determinare la frazione in peso delle ceneri.

La frazione di fixed carbon è stata determinata per differenza.

2.2.1.3 Composizione dell'olio di pirolisi

2.2.1.3.1 TGA

La stabilità termica dell'olio di pirolisi è stata valutata con una TGA (Mettler Toledo 1600) in ambiente ossidante e inerte. In entrambe i casi è stata impostata una rampa di temperatura di 10 °C/min da una temperatura di 25°C a 900 °C. Nell'analisi condotta in atmosfera ossidante sono stati flussati 50 ml/min di aria, nell'analisi condotta in atmosfera inerte 50 ml/min di Ar.

2.2.1.3.2 FT-IR

La spettroscopia infrarossa (IR) è una tecnica analitica spettroscopica di assorbimento che sfrutta la transizione vibrazionale delle molecole con dipolo elettrico al fine di riconoscere i diversi legami chimici. Dall'analisi IR, si ottiene uno spettro infrarosso il quale presenta come ascissa il numero d'onda e come ordinata la trasmittanza (percentuale di radiazione incidente non assorbita dal campione).

Una piccola quantità di olio di pirolisi (20 mg) è stata addizionata a KBr e pestellata per ottenere una buona omogeneizzazione dell'olio. Una porzione è analizzata in uno spettrometro FT-IR (Nicolet 5700, Thermoscientific) equipaggiato per operare in ATR (Smartorbit, Thermoscientific) tra 500 cm^{-1} to 4000 cm^{-1} .

2.2.2 Sintesi del catalizzatore

Come detto in precedenza, la sintesi del catalizzatore avviene attraverso processi carbotermici. È stata pesata una quantità di $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ nonaidrato necessario ad ottenere un contenuto di Fe pari a circa il 20% in peso. Il $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ pesato è stato utilizzato per preparare una soluzione a cui è stato aggiunto 1 ml di HNO_3 al fine di evitare la precipitazione del Fe e il carbonio pirolitico. Il tutto è stato sonicato per mezz'ora e infine essiccato in forno a 105°C . Il catalizzatore ottenuto è stato raccolto e lavato in EtOH al fine di rimuovere i nitrati.

Una metodologia diversa è stata applicata per il carbonio pirolitico da Tetrapak[®] poiché l'alluminio è dotato di proprietà piroforiche. Per tale motivo, il precursore e il carbonio sono stati solubilizzati direttamente in etanolo e essiccati in forno.

2.2.3 Caratterizzazione del catalizzatore

La caratterizzazione del catalizzatore è stata effettuata per tutte e 3 i carboni ottenuti da materiale di scarto. Sono stati caratterizzati prima e dopo la formazione di nanoparticelle per via carbotermica e inoltre dopo tre diversi cicli di catalisi al fine di valutare il comportamento del catalizzatore nel tempo.

2.2.3.1 BET

L'analisi BET (Brunauer-Emmett-Teller) è adoperata per determinare l'area superficiale specifica, espressa in m^2/g , di un materiale poroso. Tale valore è ottenuto indirettamente attraverso la formazione di un monostrato di gas adsorbito sulla superficie del materiale.

2.2.3.2 Raman

La spettroscopia Raman è una tecnica vibrazionale la quale sfrutta il fenomeno di diffusione di una radiazione elettromagnetica, originata da una sorgente laser monocromatica. La diffusione della radiazione dopo eccitamento della molecola può avvenire attraverso fenomeni di scattering elastico (energia emessa dal campione uguale a quella incidente) o anelastico (energia diversa da quella incidente) i quali vengono rilevati al fine di ottenere uno spettro Raman.

2.2.3.3 FESEM

La microscopia elettronica a scansione con sorgente ad emissione di campo (FESEM) è una tecnica di caratterizzazione superficiale adatta all'analisi di campioni ad alto ingrandimento. Per poter ottenere una immagine ad alto ingrandimento è necessario che il campione sia elettricamente conduttivo.

2.2.3.4 EDX

La spettroscopia EDX (Energy Dispersive X-ray Analysis) è una tecnica analitica la quale sfrutta l'emissione di raggi X generati da un fascio elettronico accelerato incidente sul campione. Anche nel caso dell'EDX, il campione deve risultare conduttivo.

2.2.3.5 XPS

La spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) è una tecnica spettroscopica superficiale di tipo qualitativo e quantitativo il cui spettro è ottenuto attraverso irraggiamento del materiale con fasci di raggi X. Una delle proprietà della spettroscopia XPS è quella di individuare gli elementi presenti nel campione e anche di identificare tutti i legami che li coinvolgono.

2.2.4 Catalisi

2.2.4.1 Condizioni operative

La catalisi è avvenuta in un sistema chiuso al cui interno sono stati inseriti l'olio di pirolisi, la soluzione di H_2O_2 e il catalizzatore in polvere. Sono state valutate diversi parametri operativi al fine di individuare la cinetica del processo e le condizioni ottimali. La catalisi è stata perciò effettuata variando: temperatura (60, 80 e $100^\circ C$), tempo (2, 4 e 6 h) e percentuale di Fe riferita alla quantità di olio di pirolisi da trattare (2, 5 e 10% di Fe in peso). È stato infine testato il catalizzatore effettuando tre cicli di desolforazione al fine di valutare fenomeni di deattivazione e riduzione del tenore di zolfo rimosso.

Il sistema catalitico in **figura 2.2** è quindi così costituito: quantità di catalizzatore, una soluzione di 6 ml di H_2O_2 al 30% in volume e 13 ml di H_2O a cui è stato infine addizionato 2 g di olio di pirolisi. Il sistema chiuso è stato inserito all'interno del forno. La miscelazione del sistema è garantita dalla formazione di O_2 .

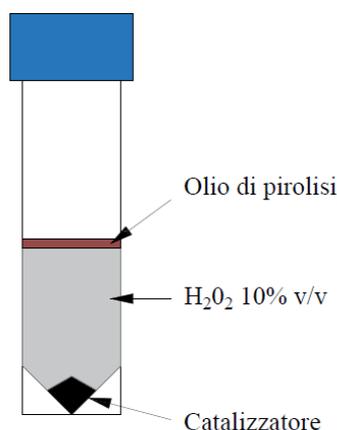


Figura 2.2 Schema del sistema chiuso catalitico adoperato.

Una volta terminato il tempo di reazione, il sistema è stato raffreddato in bagno ad acqua a temperatura ambiente. L'olio di pirolisi trattato è stato recuperato dal surnatante attraverso pipetta Pasteur e centrifugato a 8000 rpm per 10 minuti al fine di separare l'eventuale residuo acquoso e solido.

Il catalizzatore utilizzato per gli eventuali ricicli è stato recuperato attraverso filtrazione a vuoto e lavaggio del filtrato con acetone per rimuovere l'olio adsorbito sulla superficie del catalizzatore.

2.2.4.2 Estrazione liquido-liquido

I composti di zolfo ossidati presenti nell'olio sono stati rimossi attraverso estrazione liquido-liquido. Sono stati effettuati tre cicli di estrazione ad etanolo.

2.2.4.3 ICP

Il tenore di zolfo presente nell'olio è stato valutato attraverso l'analisi ICP. Secondo la metodica (ecc.), il campione di olio è stato digerito in stufa (ETHOSUP Milestone) in una soluzione di H₂O₂ al 30% in volume e acido nitrico al 65% in peso in rapporto 1:9. Per ogni 0,2 g di olio sono stati aggiunti 10 ml della soluzione in questione. La stessa soluzione è stata adoperata come bianco della analisi ICP. Una volta conclusa la digestione, la soluzione è stata posta in un matraccio e portato a volume con acqua. Infine, è stato analizzato con la tecnica ICP (ICP-OES Perkin Elmer Optima 2000 DV).

3 Risultati e discussione

3.1 Pirolisi

La scelta della temperatura di pirolisi ha permesso di ottenere un buon recupero della frazione liquida, come mostrato in **tabella 3.1**. Tale risultato è stato possibile grazie ai bassi tempi di permanenza ad alte temperature ottenuti dalle condizioni operative scelte (come spiegato in precedenza).

Tabella 3.1 Rese delle diverse frazioni ottenute effettuando la pirolisi a 550°C.

| <i>Frazione di pirolisi</i> | <i>Resa (%)</i> |
|-----------------------------|-----------------|
| Frazione gassosa | 21 |
| Frazione liquida | 38 |
| Frazione solida | 41 |

La frazione liquida è stata caratterizzata attraverso l'analisi termogravimetrica mostrata in **figura 3.1**. La prima perdita di peso a 150°C è associata alla degradazione a prodotti a basso peso molecolari mentre le successive sono dovute alla degradazione di altobollenti aromatici. Il taglio ottenuto corrisponde perciò a quello desiderato per una eventuale applicazione commerciale. L'analisi effettuata in atmosfera ossidante e riducente mostra un profilo simile ad eccezione per le degradazioni ad alta temperatura tra i 300 e i 600°C. Tale differenza è il risultato della presenza di idrocarburi policiclici aromatici (IPA) i quali ad elevate temperature tendono a ricombinarsi rallentandone quindi i processi di degradazione.

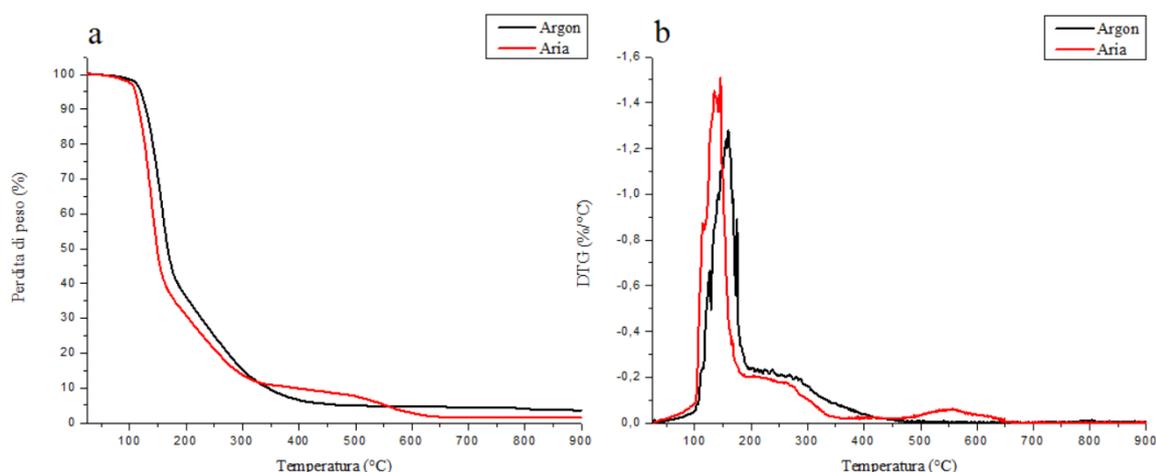


Figura 3.1 TGA (a) e DTG (b) dell'olio di pirolisi in ambiente ossidante (aria-linea rossa) e ambiente riducente (Argon-linea nera).

Il copertone è, come detto in precedenza, caratterizzato dalla presenza di catene isopreniche della gomma naturale. Questo è confermato dallo spettro IR, in **figura 3.2**, effettuato su un frammento di copertone il quale ha evidenziato i moti scheletrati del poliisopropilene (ν_{C-H} di

tipo simmetrico e asimmetrico). Non è invece osservabile da tale spettro la presenza del legame S-H poiché, quest'ultimo, è rappresentato da un segnale debole (intorno a 2600 cm^{-1}) il quale è molto probabilmente sovrapposto con il segnale $\nu_{\text{C-H}}$. Non sono inoltre presenti i segnali di composti aromatici e olefinici.

Lo spettro IR del carbonio ottenuto dopo pirolisi è invece privo del segnale del poliisopropilene confermando la corretta termodegradazione del copertone e l'assenza di residui di materiale non pirolizzato.

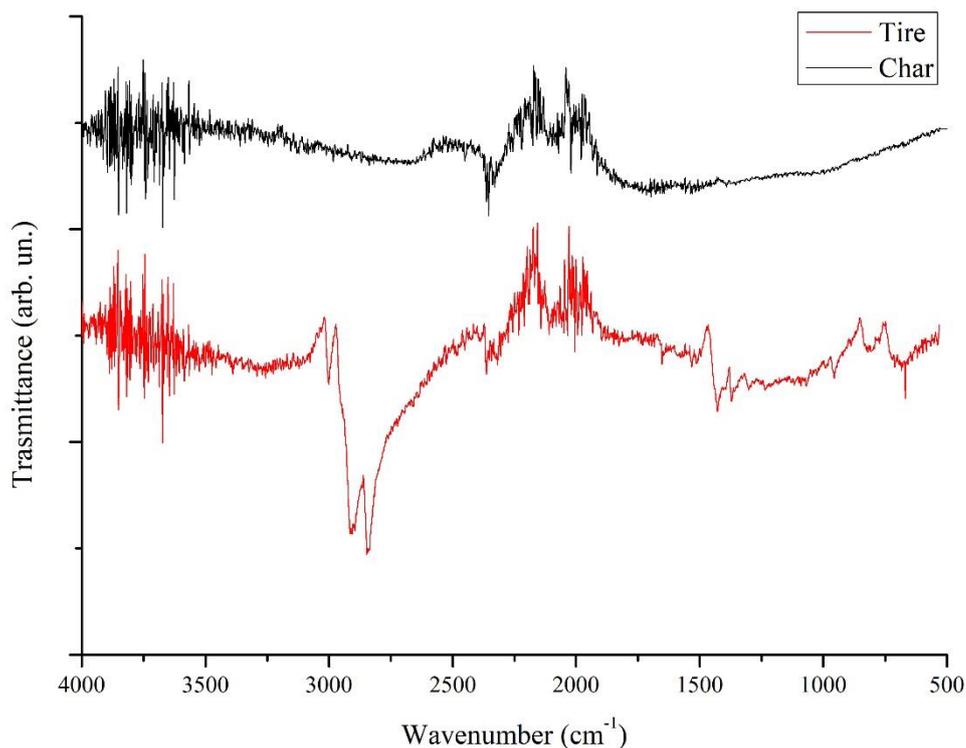


Figura 3.2 Spettro FT-IR del copertone e del carbonio ottenuti da pirolisi a 550°C .

3.2 Caratterizzazione del catalizzatore

3.2.1 Catalizzatore a base di caffè esausto

Una prima valutazione della matrice pirolitica è stata effettuata attraverso le immagini FESEM che hanno permesso di evidenziare la struttura spugnosa, per quanto concerne il caffè esausto. Come mostrato in **figura 3.3**, la superficie, prima della deposizione delle nanoparticelle di Fe, presenta una struttura costituita da aggregati sferici micrometrici il cui diametro si aggira intorno ai $15\ \mu\text{m}$. Tali aggregati risultano essere cavi o comunque parzialmente svuotati per via dei processi di degradazione parziale della frazione carboniosa. Il caffè esausto è infatti ricco di polisaccaridi come cellulosa, emicellulosa e lignina.

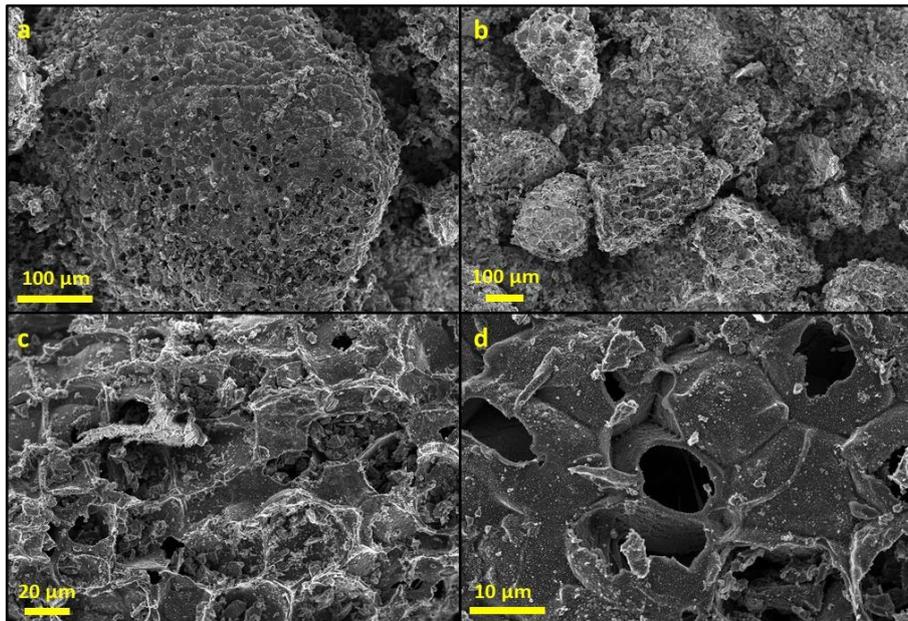


Figura 3.3 Immagini FESEM del materiale pirolitico proveniente da caffè esausto trattato a 800°C.

Dall' assorbimento di N_2 a $-196^\circ C$ e la successiva analisi dei risultati con il modello BET, è stato possibile quantificare l'area superficiale, il cui valore si aggira intorno ai $0,14 \text{ m}^2/\text{g}$. Il carbonio pirolitico ottenuto presenta una buona area superficiale con regioni più o meno piane, come si può osservare da **figura 3.3d**.

Dopo il processo carbotermico operato sulla matrice carboniosa, è stata verificata la corretta deposizione delle nanoparticelle di Fe attraverso le immagini FESEM.

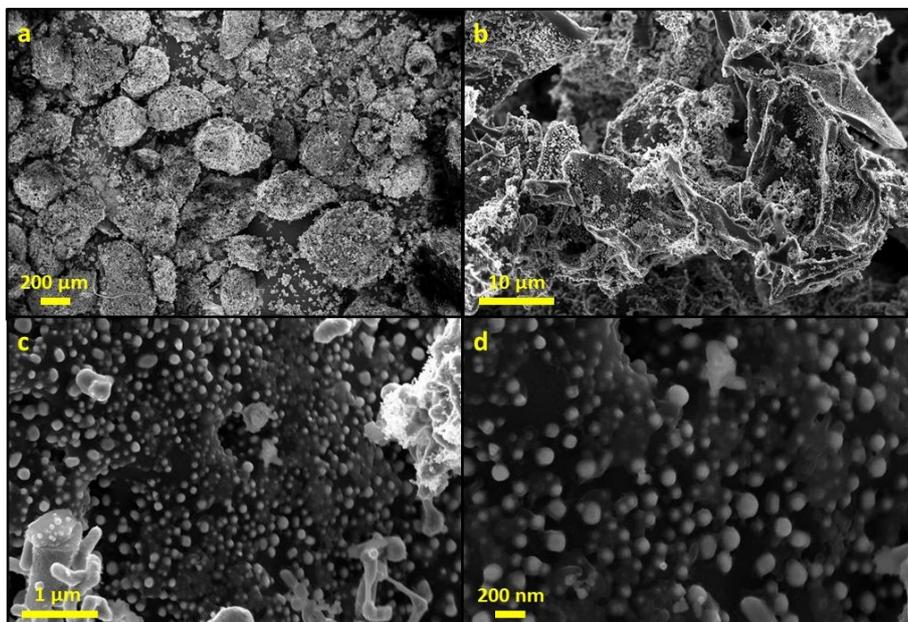


Figura 3.4 Immagini FESEM del materiale pirolitico proveniente da caffè esausto dopo processo carbotermico.

Come si evince da **figura 3.4**, il processo carbotermico ha permesso di ottenere un prodotto omogeneamente ricoperto di nanoparticelle sull'intera superficie disponibile. La dimensione

nanometrica delle particelle di Fe è tipica di un catalizzatore nanostrutturato. Quest'ultime presentano infatti una dimensione inferiore ai 100 nm e la loro presenza influenza notevolmente l'area superficiale specifica del catalizzatore. Infatti, come si può constatare da **tabella 3.2**, l'area superficiale è notevolmente aumentata dopo la deposizione delle nanoparticelle di Fe. Questo è molto vantaggioso dal punto di vista catalitico in quanto favorisce il contatto tra catalizzatore e reagenti durante le catalisi.

Tabella 3.2 Area superficiale specifica del carbonio da caffè prima e dopo processo carbotermico.

| | <i>Area superficiale specifica (m²/g)</i> |
|--------------------------------------|--|
| Carbonio prima processo carbotermico | 0,1 |
| Carbonio dopo processo carbotermico | 46,2 |

La presenza di nanoparticelle di Fe, inoltre, è evidenziabile attraverso l'analisi delle composizioni elementari del catalizzatore prima e dopo deposizione attraverso l'EDX. Come si evince dalla **tabella 3.3**, il caffè esausto prima di deposizione presenta già un 13% in peso di Fe. La quantità del precursore Fe(NO)₃ è stata calcolata tenendo conto del precedente contenuto di Fe della matrice al fine di raggiungere un valore di circa 20% in peso di Fe. È stato inoltre determinato il contenuto di altri elementi come Mg, P, K e Ca.

Tabella 3.3 Composizione elementare del materiale pirolitico da caffè esausto ottenuta attraverso EDX.

| <i>Elemento</i> | <i>Frazione in peso (%)</i> |
|-----------------|-----------------------------|
| C | 73,1 |
| O | 9,8 |
| Mg | 0,5 |
| P | 0,5 |
| K | 2,3 |
| Ca | 0,6 |
| Fe | 13,1 |

A fine processo carbotermico, è stato rilevato un contenuto in peso di Fe di 21,2% (**tabella 3.4**).

Tabella 3.4 Composizione elementare del materiale pirolitico da caffè esausto dopo processo carbotermico ottenuta attraverso EDX.

| <i>Elemento</i> | <i>Frazione in peso (%)</i> |
|-----------------|-----------------------------|
| C | 62,2 |
| O | 11,6 |
| Mg | 0,6 |
| S | 0,3 |
| K | 3,5 |
| Ca | 0,7 |
| Fe | 21,2 |

Una analisi chiave per carboni trattati ad elevate temperature è la spettroscopia Raman la quale è impiegata al fine di caratterizzare la qualità della natura grafite del materiale pirolitico prima e dopo deposizione. L'analisi dei picchi D (1332 cm^{-1}) e G (1582 cm^{-1}) permette lo studio del grado di riorganizzazione del carbonio durante il processo di pirolisi rispetto ad un carbonio pienamente grafite. Uno dei parametri utilizzati per valutare l'estensione dei difetti grafite è il rapporto delle intensità dei picchi D e G (I_D/I_G). Più alto è infatti tale rapporto e più il carbonio differisce dalla struttura di una grafite ideale priva di difetti. Tale rapporto potrebbe non essere però sufficiente all'analisi della riorganizzazione della struttura grafite, come in questo caso. Infatti, a basse temperature il rapporto risulta essere più basso grazie alla presenza dei gruppi -OH i quali templano la struttura garantendo un numero ridotto di difetti e una buona organizzazione del carbonio. Come si evince da **figura 3.5**, il massimo grado di disorganizzazione si ha a 600°C quando i gruppi -OH scompaiono. Man mano che si incrementa la temperatura (da 600°C in su), il carbonio tende a riorganizzarsi aumentando sempre più il suo grado di grafite. La temperatura di 800°C è stata perciò scelta poiché si trova in una condizione intermedia da una struttura organizzata attraverso i gruppi -OH ed una con un buon grado di grafite del carbonio il quale però presenta ancora dei siti attivi per il processo carbotermico. Un più elevato grado di grafite avrebbe inoltre favorito fenomeni di adsorbimento. È importante che l'adsorbimento dei reagenti sulla superficie del carbonio sia reversibile permettendo una continua rigenerazione dei siti attivi dello stesso catalizzatore.

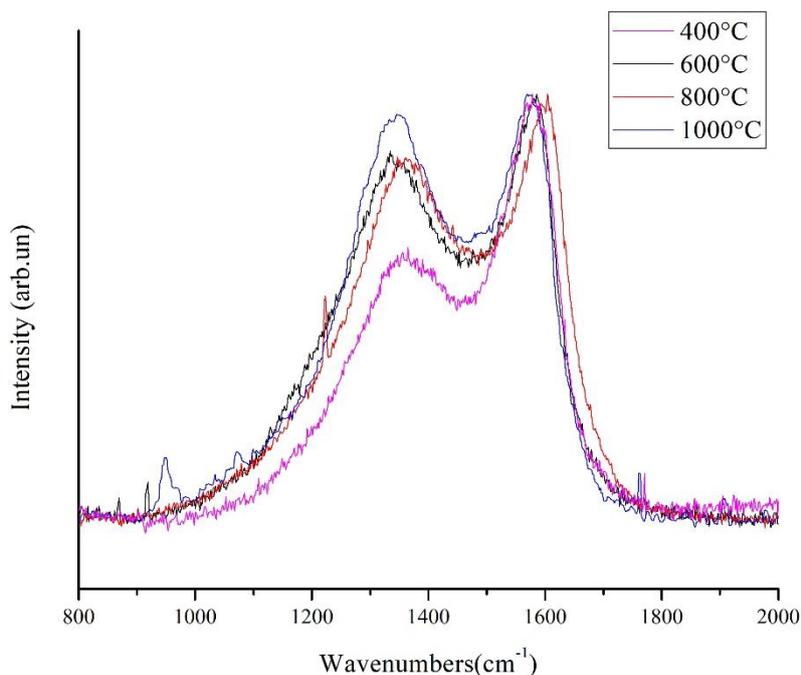


Figura 3.5 Grafico Raman del materiale pirolitico ottenuto da caffè trattato a 800°C.

Dal grafico in **figura 3.6**, si evince inoltre che, dopo processo carbotermico, si formano diversi picchi intorno alla regione di 250-750 cm^{-1} i quali sono caratteristici degli ossidi di Fe. Il grado di grafittizzazione non è stato modificato dal processo carbotermico.

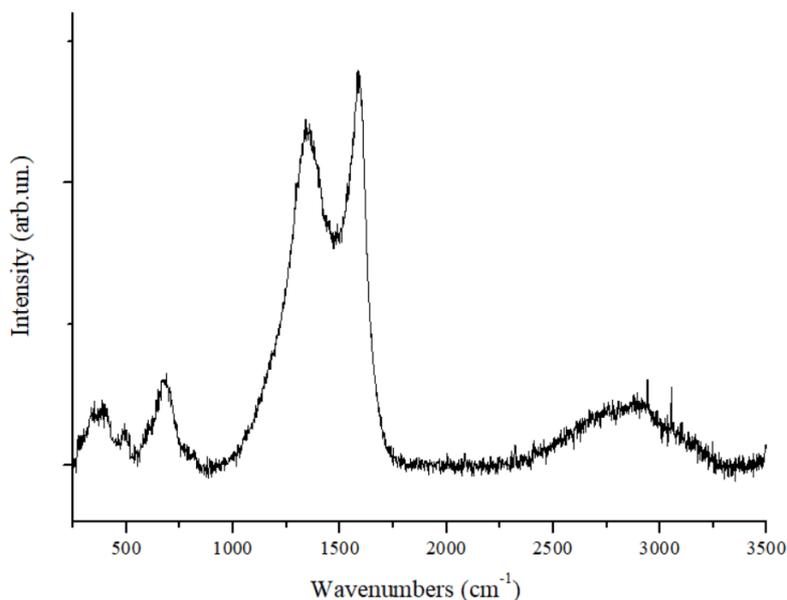


Figura 3.6 Grafico Raman del materiale pirolitico ottenuto da caffè dopo processo carbotermico.

Dalla mappatura Raman di alcune zone del carbonio, in **figura 3.7**, la superficie è caratterizzata da zone ricche (a sinistra) e zone povere (a destra) di Fe. La mappa mostra, infatti, distinti picchi del carbonio (in blu e nero) e dell'ossido di Fe (in rosso e verde) la cui distribuzione può essere

considera discreta e perciò non perfettamente omogenea sulla superficie del substrato catalitico come nel caso della disposizione attraverso sali.

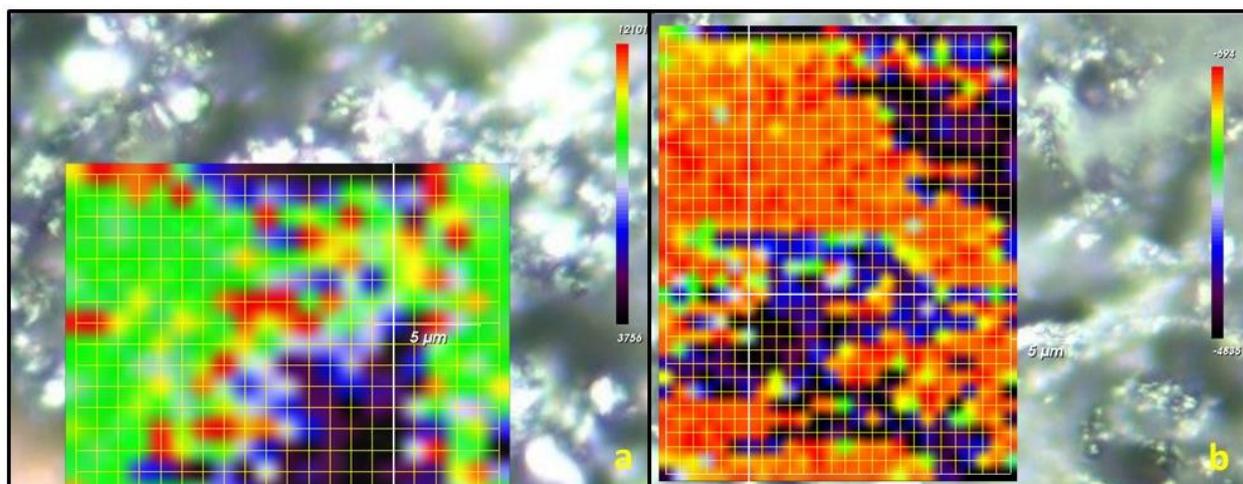


Figura 3.7 Mapping Raman del catalizzatore con carbonio pirolitico da caffè esausto in zona ricca (a) e povera (b) di Fe.

L'analisi XPS realizzata sul catalizzatore dopo processo carbotermico accoppiata con le precedenti valutazioni (EDX, Raman e FESEM) ha consentito una profonda descrizione della composizione chimica e dello stato di ossidazione del Fe. In particolare, sono stati effettuati spettri ad alta risoluzione degli elementi C, Fe e O. Lo spettro del C (in **figura 3.8a**) avvalorava la preponderanza di carbonio grafítico sp^2 (picco a 285 eV), come precedentemente notato dallo spettro Raman. Dall'area sottesa del picco (circa il 68,5% dell'area totale), è possibile evidenziare come quest'ultimo risulta essere in percentuale superiore alle ulteriori configurazioni del carbonio (sp^3 a 4,4%, sp^2 -O a 17,5% e sp^3 -O a 9,5% dell'area totale). Lo spettro accerta inoltre l'assenza di composti carbossilici.

Lo spettro dell'O in **figura 3.8c** mostra invece tre picchi a 529, 531 e 533 eV. Vista la fluttuazione dei picchi su superfici solide, l'interpretazione dei picchi ha tenuto conto anche della composizione elementare del catalizzatore (EDX). Il picco centrale con area più elevata (78,3%) è associata alla presenza di ossigeno legato a carboni di natura chinoidica. Il primo picco (529,3 eV con area relativa del 12,4%) è invece attribuito ad un ossigeno legato ad un metallo ossido. Infine, la presenza di gruppi idrossilici (Fe-OH) sulla superficie del catalizzatore è individuata dal terzo picco a 533,3 eV (8,9% dell'area totale). La piccola area sottesa a quest'ultimo picco dimostra che tali gruppi sussistono soltanto sulla superficie della nanoparticella di Fe e rendono lo strato di metallo ossido parzialmente difettato.

Una maggiore valutazione dello strato di Fe ossido del catalizzatore è stata ottenuta dallo spettro XPS del Fe (in **figura 3.8b**). Da una prima valutazione visiva, è possibile individuare 2 picchi ben distinti (i picchi a 724 e 733 sono di ridondanza). Il primo, il quale si posiziona a livello energetici inferiori (710,3 eV) e presenta l'area più elevata (66,9% dell'area totale), è attribuibile al Fe_2O_3 confermando la presenza dell'ossigeno legato ad un metallo ossido precedentemente rilevata sullo spettro dell'O. Il secondo picco a 718,9 eV presenta invece una area più ridotta (2,2% del totale) e dalla posizione è possibile prevedere che si tratti di un

carburo di Fe. Invece non è evidenziabile la presenza di Fe metallico (tipicamente caratterizzato da un picco a 707 eV) e FeOOH (con picco a 711 eV), quest'ultimo precedentemente osservato nello spettro dell'O. Tale assenza è molto probabilmente correlata alla bassa percentuale di stati di ossidazione del Fe e inoltre la valutazione risulta difficile data la rumorosità dello spettro del Fe. La leggera asimmetria dei picchi precedentemente individuati è però indicativa della probabile presenza di ulteriori stati di ossidazione non sufficientemente rilevanti da essere fittati.

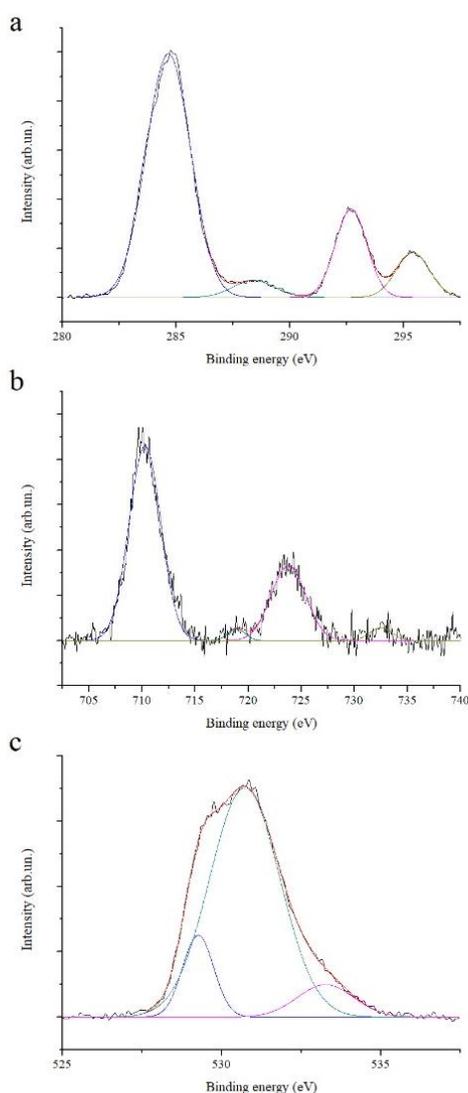


Figura 3.8 Spettri XPS del catalizzatore da caffè pirolizzato: spettro C (a), Fe (b), O (c).

Dalle conclusioni estrapolate dalla caratterizzazione del carbonio prima e dopo processo carbotermico, è stato possibile ottenere un modello della nanoparticella di Fe supportata su matrice carboniosa. Come si può osservare da **figura 3.9**, il modello di nanoparticella di Fe ipotizzato è costituito da un cuore di Fe metallico la cui superficie esterna è caratterizzata da uno strato di ossido di Fe (III) e siti FeOOH generati attraverso passivazione. La particella è agganciata alla superficie del carbonio pirolitico attraverso il carburo di Fe precedentemente rilevato nello spettro XPS del Fe. Gli atomi di Fe interagiscono perciò con il H₂O₂ il quale

decompone producendo un radicale altamente reattivo capace di attaccare l'atomo di S presente all'interno dei composti refrattari ed effettuare l'ossidazione a solfone.

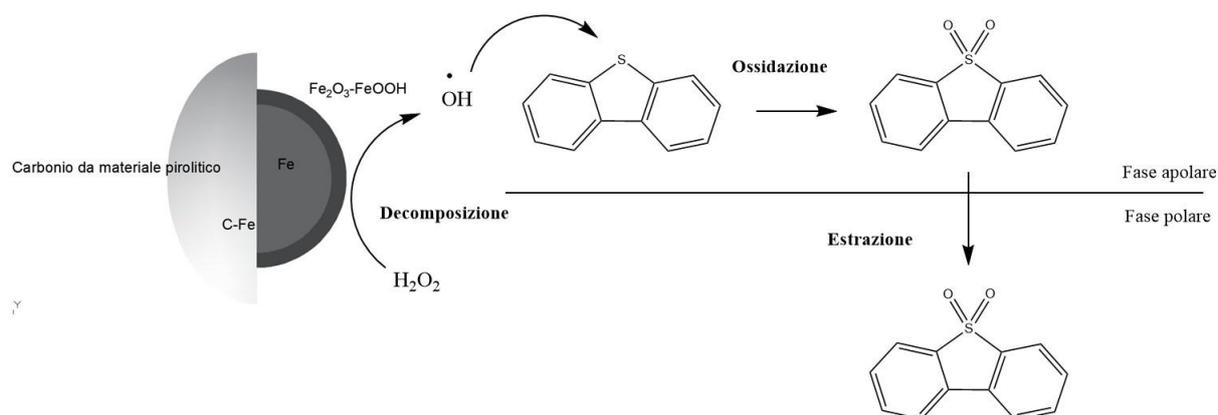


Figura 3.9 Sistema catalitico ottenuto dalle considerazioni su XPS, FESEM e EDX.

Al fine di valutare la specie catalitica nel tempo e un possibile riciclo del catalizzatore in più cicli catalitici, è opportuno analizzare gli effetti di questi ultimi e i fenomeni di deattivazione.

Per tale motivo, il catalizzatore è stato opportunamente caratterizzato anche dopo 3 cicli di desolfurazione ed è stato evidenziato il progredire delle proprietà precedentemente analizzate attraverso EDX, XPS e FESEM.

Come si può notare dalla immagini in **figura 3.10**, nonostante i tre cicli catalitici, le nanoparticelle di Fe sono rimaste ancorate alla superficie carboniosa grazie alla formazione di carburo di Fe durante il processo carbotermico. La distribuzione delle nanoparticelle di Fe si è mantenuta costante e questo dimostra che non è avvenuto il fenomeno di trasferimento della specie catalitiche nella fase liquida (*leaching*). Una conferma del mancato fenomeno di *leaching* sulla superficie del catalizzatore è ottenuta anche attraverso analisi EDX (**tabella 3.5**), la quale denota una costante concentrazione di Fe.

L'assenza di fenomeni di *leaching* è anche effetto di una importante decisione intrapresa durante la definizione del sistema catalitico. Alcuni articoli riportano infatti l'acidificazione del sistema catalitico al fine di stabilizzare lo ione Fe^{2+} il quale si viene a formare durante la reazione quasi-Fenton e ottenere un ulteriore contributo catalitico. In questo caso, si è invece deciso di rinunciare a tale contributo poiché bassi valori di pH favoriscono fenomeni di dissoluzione della specie catalitica in questione causane così una perdita consistente ad ogni ciclo catalitico.

Le immagini mostrano anche una diminuzione dell'area superficiale, molto probabilmente legata allo spaccettamento di parte delle microparticelle del catalizzatore.

Uno degli aspetti più interessanti da sottolineare è invece l'incremento del diametro delle nanoparticelle il quale è legato molto probabilmente ad una variazione sulla composizione chimica superficiale della nanoparticella e all'impaccamento del reticolo cristallino dell'ossido di Fe.

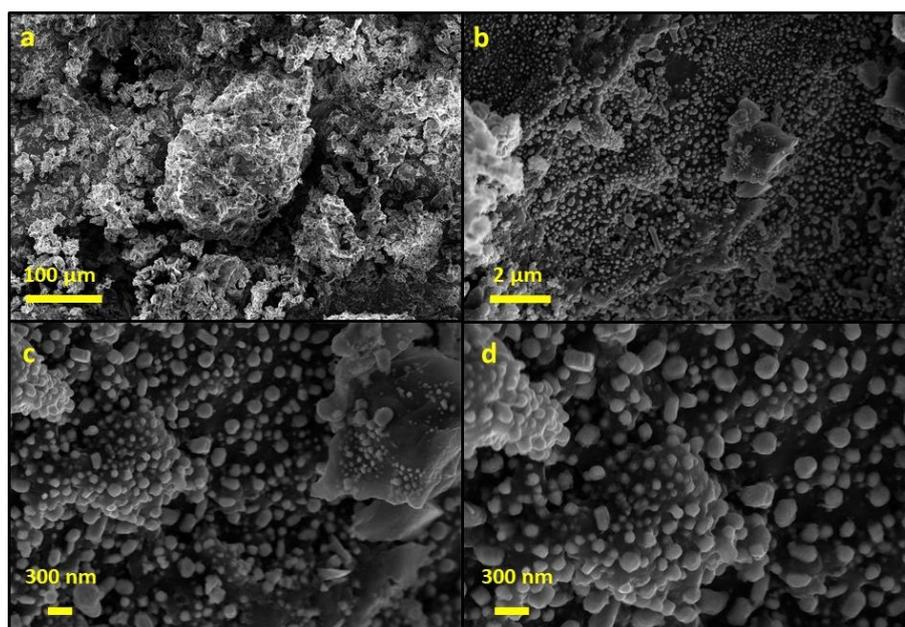


Figura 3.10 Immagini FESEM catalizzatore ottenuto da caffè pirolizzato dopo 3 cicli catalitici.

Tabella 3.5 Composizione elementare del catalizzatore ottenuto da caffè pirolizzato dopo 3 cicli catalitici.

| <i>Elemento</i> | <i>Frazione in peso (%)</i> |
|-----------------|-----------------------------|
| C | 60,5 |
| O | 15,8 |
| Na | 0,5 |
| Mg | 0,7 |
| P | 1,1 |
| K | 1,2 |
| Ca | 0,7 |
| Fe | 19,5 |

Per individuare le cause dell'aumento del diametro delle nanoparticelle di Fe, un'analisi XPS è stata effettuata sul catalizzatore recuperato dopo i 3 ricicli. Lo spettro del C, in **figura 3.11c** mostra inserimento di un nuovo picco a 285,3 eV il quale è associato alla formazione di un legame C-OH causata dall'azione del H₂O₂. Gli altri due picchi a 284, e 288,1 eV di area, rispettivamente, di 56,8 e 18,9% del totale segnano, come visto precedentemente, la presenza di C sp² e C di natura chinoidica. Come si deduce invece da **figura 3.11a**, lo spettro dell'O mantiene lo stesso numero e ampiezza dei picchi con uno leggero slittamento di 0,5 eV. Infine, lo spettro del Fe è caratterizzato da 5 picchi iniziali a 710,0, 711,3, 712,7, 722,1 e 725,5 eV (quest'ultimi due sono repliche). I tre picchi iniziali sono identificabili ad un Fe metallico, Fe-OH e Fe=O (ossido di Fe). Nonostante lo spettro del Fe è molto rumoroso, è stato possibile identificare sufficienti picchi. La deposizione del materiale spacchettato durante i processi

catalitici è dunque bloccata dalla dimensione micrometrica dello stesso. Tuttavia, la parziale deattivazione della nanoparticella è effetto dell'ispessimento del reticolo cristallino il quale decresce la tensione all'interno della corona esterna e rilassa gli orbitali causandone una riduzione dell'attività catalitica. Infatti, il picco dell'ossido di Fe risulta più rilevante rispetto allo spettro XPS prima dei cicli catalitici.

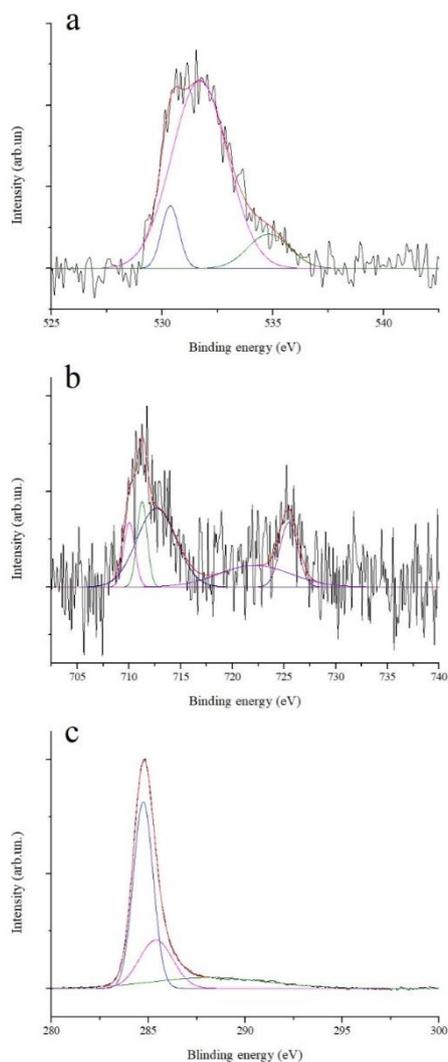


Figura 3.11 Spettri XPS del catalizzatore dopo 3 cicli catalitici: C (a), Fe (b) e O (c).

3.2.2 Catalizzatore ottenuto da frazione solida della pirolisi

Per quanto concerne invece la composizione elementare della frazione solida dello stesso copertone pirolizzato, il carbonio generato è ricco di tutti gli elementi inorganici utilizzati durante il processo di produzione e vulcanizzazione. Inoltre, anche la presenza dello scheletro di acciaio influisce sulla composizione e, poiché il catalizzatore utilizzato è costituito da nanoparticelle di Fe, è necessario conoscere quale sia il contenuto di Fe all'interno della frazione solida prima di effettuare il processo carbotermico. Sono state così effettuate una

proximate analysis del carbonio (**tabella 3.6**) e l'EDX della cenere al fine di stimare la percentuale di Fe.

Tabella 3.6 Proximate analysis del carbonio ottenuto da pirolisi di copertone.

| <i>PROXIMATE COMPOSITION</i> | <i>Frazione in peso (%)</i> |
|------------------------------|-----------------------------|
| Ash | 9,2 |
| Volatile Matter | 1,4 |
| Fixed Carbon | 88,5 |
| Moisture | 1,0 |
| TOTALE | 100,0 |

Come si desume dalla **tabella 3.7**, il Fe rappresenta solo l'1,57% in peso della cenere e questo basso valore è effetto della decisione di inserire solo le parti di copertone non contenenti lo scheletro in acciaio. Per tale motivo, all'interno del carbonio è presente meno dello 0,15% in peso di Fe (ottenuto attraverso proporzione).

Tabella 3.7 Composizione elementare della cenere ottenuta da carbonio pirolitico da copertone.

| <i>Elemento</i> | <i>Frazione in peso (%)</i> |
|-----------------|-----------------------------|
| O | 35,3 |
| Mg | 1,1 |
| Si | 14,2 |
| P | 1,1 |
| S | 1,5 |
| K | 3,0 |
| Ca | 1,6 |
| Fe | 1,6 |
| Zn | 40,6 |

Inoltre, dall'analisi EDX si nota un elevato contenuto di Zn utilizzato come attivatore della vulcanizzazione e di Si il quale migliora le prestazioni meccaniche del copertone.

La composizione elementare del carbonio pirolitico (in **tabella 3.8**) non permette di rilevare il Fe poiché quest'ultimo presenta un elevato contenuto di C (circa 92% in peso).

Tabella 3.8 Composizione elementare del carbonio pirolitico del copertone.

| <i>Elementi</i> | <i>Frazione in peso (%)</i> |
|-----------------|-----------------------------|
| C | 91,9 |
| O | 4,8 |
| Si | 0,2 |
| S | 1,0 |
| Zn | 2,2 |

La quantità del precursore di Fe da aggiungere per effettuare la calcinazione è stata perciò dosata tenendo conto dell'assenza di Fe nello stesso carbonio. A fine processo carbotermico, è stato ottenuto un contenuto di Fe pari al 19,8% in peso come si può leggere da **tabella 3.10**.

Per di stimare le proprietà della superficie del catalizzatore, sono state effettuate le immagini FESEM prima e dopo deposizione. Come si può osservare dalle immagini del carbonio pirolitico ottenuto da copertone in **figura 3.12c,d**, si tratta di una struttura mesoporosa.

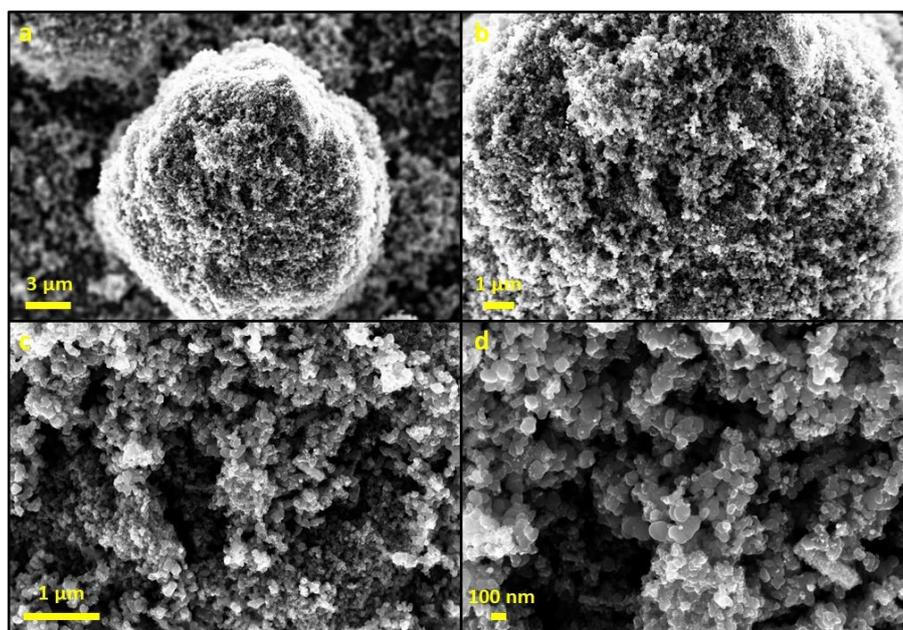


Figura 3.12 Immagini FESEM del carbonio pirolitico da copertone trattato a 550°C.

La superficie risulta essere particolarmente frastagliata ed è costituita da una complessa agglomerazione di nanoparticelle di carbonio le quali permettono di ottenere una buona area superficiale. Infatti, già da un iniziale controllo visivo, l'area superficiale risulta essere più elevata rispetto al carbonio ottenuto da caffè esausto e questo è un aspetto a suo favore durante le fasi catalitiche.

Da analisi BET, i cui risultati sono riportati in **tabella 3.9**, è stato infatti ottenuto un valore di 37,7 m²/g per il carbonio prima della deposizione delle nanoparticelle. Tale valore è stato poi confrontato con quello ottenuto da carbonio pirolitico da copertone dopo processo carbotermico. Si può leggere da **tabella 3.9**, l'area superficiale è aumentata, passando da 37,7 a 53,9 m²/g superando il precedente valore ottenuto per il catalizzatore ottenuto da caffè. L'aumento percentuale è però inferiore rispetto a quest'ultimo molto probabilmente perché alcune particelle potrebbero inserirsi nelle intercapedini del materiale carbonioso e riducendo l'area superficiale esposta rispetto alla deposizione di Fe su una superficie piana.

Tabella 3.9 Area superficiale specifica del carbonio prima e dopo processo carbotermico ottenuta da BET

| | <i>Area superficiale specifica (m²/g)</i> |
|--------------------------------------|--|
| Carbonio prima processo carbotermico | 37,7 |
| Carbonio dopo processo carbotermico | 53,9 |

Tale incremento è perciò legato, come visto anche nel carbonio da caffè esastusto, dalla formazione delle nanoparticelle di Fe le quali sono osservabili nelle immagini FESEM in **figura 3.13**. Le immagini mostrano nanoparticelle carboniose agglomerate con quelle di Fe. Entrambe presentano la stessa scala di grandezza perciò risulta complesso distinguere le due tipologie di nanoparticelle. Le particelle di Fe sono perciò legate grazie alla formazione di carburi e anche alla possibile interazione tra particelle di C e Fe della stessa dimensione. Inoltre, in **figura 3.13c,d** è possibile riconoscere strutture romboedriche legate alla formazione di ferrite sulla superficie del carbonio.

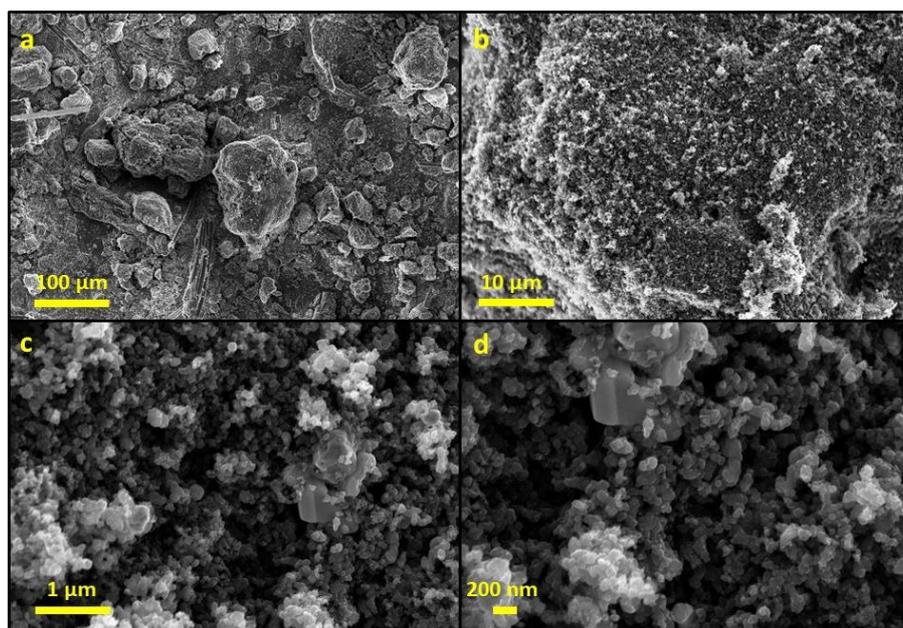


Figura 3.13 Immagini FESEM del carbonio pirolitico da copertone dopo processo carbotermico.

Nonostante le nanoparticelle di Fe sono difficilmente distinguibili, le analisi EDX dimostrano un notevole incremento della frazione in peso del Fe, la quale è passata da 0,15% a 19,8% in peso.

Tabella 3.10 Composizione elementare del carbonio pirolitico da copertone dopo processo carbotermico.

| <i>Elemento</i> | <i>Frazione in peso (%)</i> |
|-----------------|-----------------------------|
| C | 70,9 |
| O | 7,8 |
| Si | 0,5 |
| S | 1,3 |
| Ca | 0,2 |
| Fe | 19,8 |
| Zn | 1,5 |

Anche per la frazione solida ottenuto da pirolisi di copertone, si è analizzato il carbonio attraverso analisi Raman. Tale carbonio risulta essere più organizzato rispetto a quello ottenuto dal caffè esausto. Il picco G risulta essere infatti più stretto mantenendo però un largo picco D. La maggiore grafittizzazione ad una temperatura relativamente bassa (550°C) è legata all'elevato contenuto di carbon black nei copertoni.

La presenza di un picco D largo e anche l'assenza dei tre picchi caratteristici dei carboni grafittici nella regione degli overtoni definiscono ancora un basso grado di grafittizzazione per il copertone pirolizzato a 550°C.

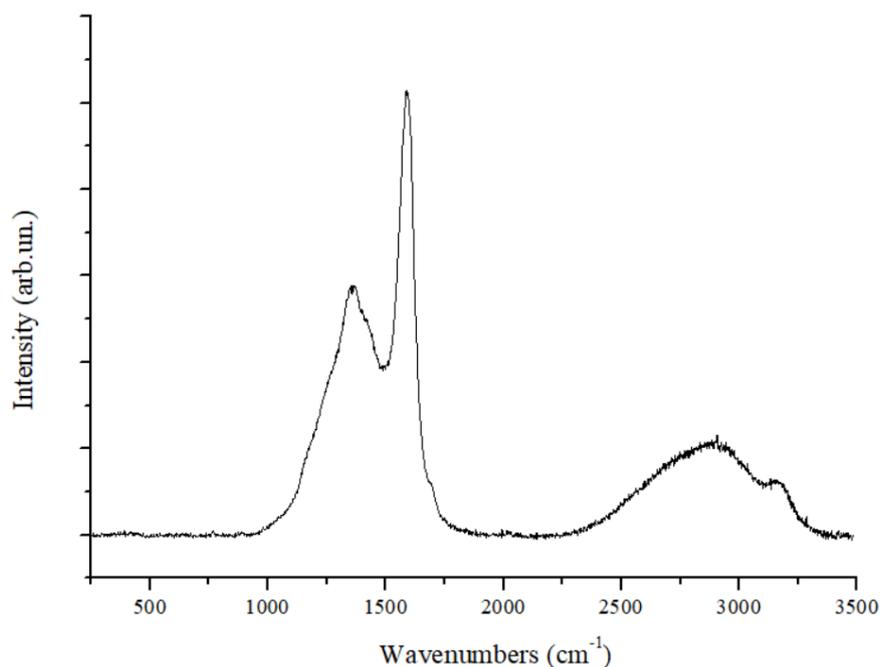


Figura 3.14 Spettro Raman del carbonio pirolitico da copertone trattato a 550°C prima del processo carbotermico.

Dagli spettri XPS in **figura 3.15**, sono stati studiati gli stati di ossidazione del Fe e i legami chimici del C e del O.

Lo spettro del Fe in **figura 3.15a** mostra la presenza di Fe metallico e Fe ossido attraverso i picchi a 710,5 e 712,2 eV. Quest'ultimo stato di ossidazione del Fe è confermato anche dal picco a 530,0 eV dello spettro dell'O, tipico di un ossido di metallo. Il picco principale dello spettro dell'O è invece ottenuto dalla presenza di carbonio di natura chinoidica (C=O), anche quest'ultimo osservabile dallo spettro del C. I tre picchi della **figura 3.15c** a 284,7, 285,2 e 286,8 eV sono infatti associabili al C sp², C-OH e infine C=O.

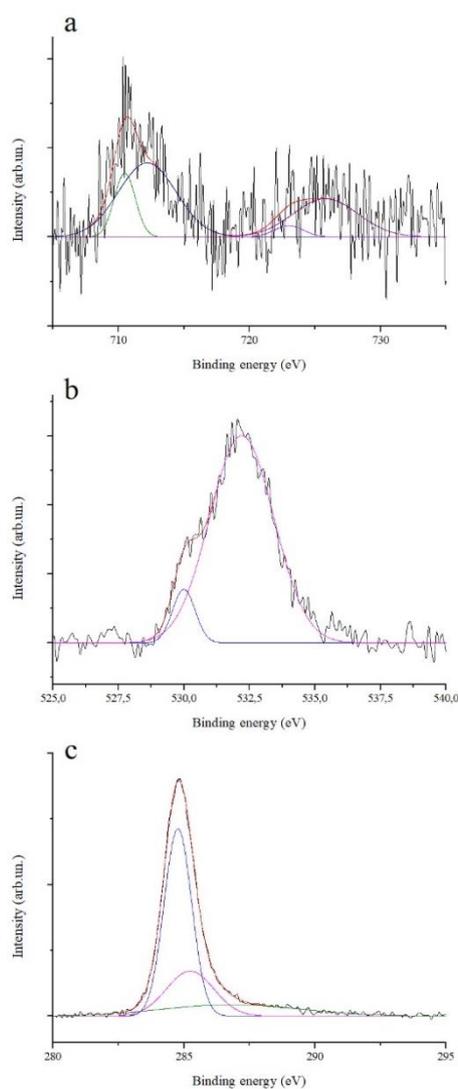


Figura 3.15 Immagini XPS del catalizzatore da copertone dopo processo carbotermico: O (a), Fe (b) e (c).

Quello che si può concludere è che, anche in questo caso, le nanoparticelle di Fe formano una corona esterna ottenuta per passivazione la quale risulta essere la specie attiva nella reazione di quasi-Fenton. Tale corona è posata su una semisfera di Fe metallico la quale man mano cambierà di composizione dando sempre più spazio al reticolo cristallino del Fe ossido.

La caratterizzazione del catalizzatore attraverso XPS, FESEM e EDX dopo i 3 cicli di desolfurazione ha permesso di studiare meglio i fenomeni di spacchettamento e confrontare il comportamento delle particelle carboniose micrometriche, osservate nel caffè esausto rispetto agli agglomerati sferici nanometrici, rilevati invece per il copertone, durante i cicli di desolfurazione.

Dopo l'utilizzo del catalizzatore in 3 diversi cicli, in particolare, quest'ultimo ha mantenuto la struttura frastagliata precedentemente descritta. Dalle immagini in **figura 3.16c,d** si può notare una leggera riduzione dell'area superficiale specifica, se confrontata con la **figura 3.13c,d** del catalizzatore prima della catalisi, ed un aumento del diametro delle particelle sferiche abbastanza rilevante.

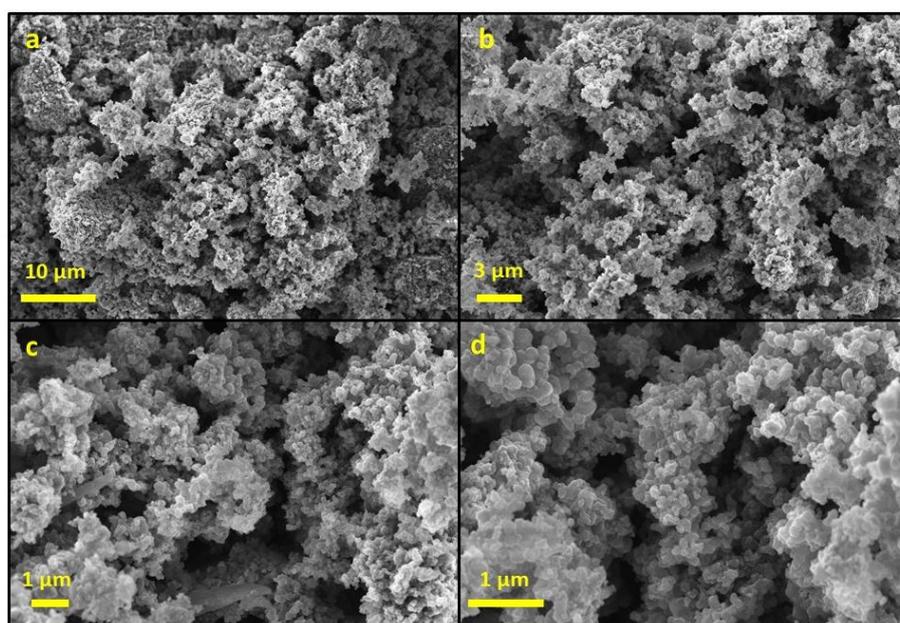


Figura 3.16 Immagini FESEM del catalizzatore ottenuto da caffè esausto dopo tre cicli di desolfurazione.

La composizione elementare in **tabella 3.11** conferma anche questa volta l'assenza di fenomeni di *leaching*.

Tabella 3.11 Composizione elementare del carbonio pirolitico da caffè esausto dopo 3 cicli catalitici.

| <i>Elemento</i> | <i>Frazione in peso (%)</i> |
|-----------------|-----------------------------|
| C | 72,8 |
| O | 4,4 |
| Si | 0,2 |
| S | 0,5 |
| Fe | 21,1 |

Le cause delle differenze evidenziate sono state spiegate attraverso gli spettri XPS in **figura 3.17**. Come si è evinto precedentemente per il caffè, il materiale carbonioso è soggetto a

fenomeni di spaccettamento degli aggregati sferici presenti. Nel catalizzatore ottenuto da frazione solida di pirolisi, tale struttura è costituita da aggregati nanometrici i quali staccandosi hanno poi portato a fine ciclo catalitico alla deposizione dei frammenti sulla superficie disponibile. Per tale motivo, le nanoparticelle di Fe risultano ricoperte di materiale carbonioso il cui strato sottile è stato proprio rivelato dagli spettri XPS. Gli spettri in questione hanno evidenziato un più elevato contenuto di C e ridotte quantità di Fe tanto da essere impossibile la lettura di quest'ultimo spettro. Lo spettro del Fe in **figura 3.17a** è caratterizzato da una elevata rumorosità che non ha permesso la rilevazione di nessun picco. Un risultato diverso è evidenziato per gli spettri dell'O e del C. La posizione dei picchi dell'O è rimasta invariata quindi il catalizzatore continua a presentare ossidi di Fe e O di natura chinoidica. Mentre lo spettro del C ha conservato i due picchi intorno a 285 eV. È invece assente il terzo picco a 287 eV associato al carbonio di natura chinoidica.

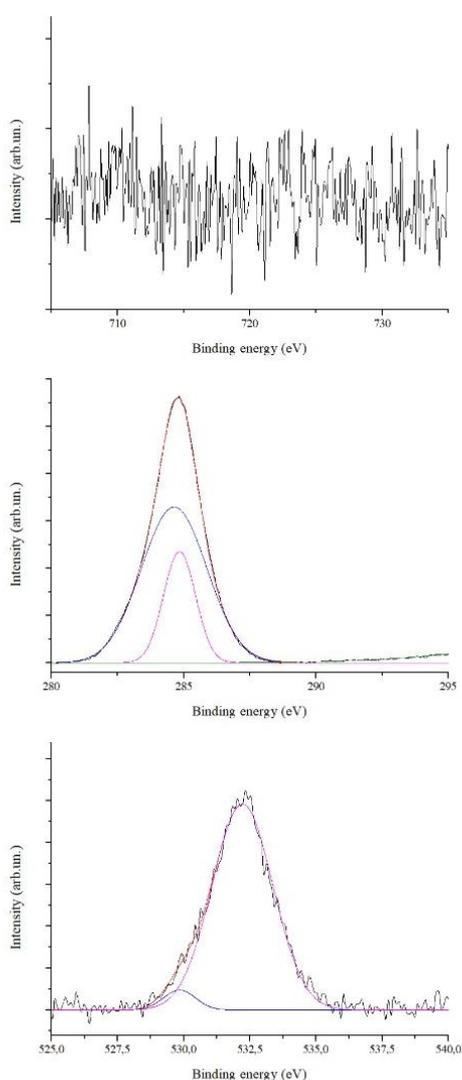


Figura 3.17 Spettri XPS del catalizzatore ottenuto da copertone a 3 cicli di desolfurazione: Fe (a), C (b) e O (c).

3.2.3 Catalizzatore a base di Tetrapak®

Dopo le considerazioni fatte sul catalizzatore supportato su materiale pirolitico da caffè e copertone, è stato valutato un terzo substrato. Quest'ultimo si differenzia dai due precedenti per la sua composizione: il Tetrapak® presenta infatti un alto contenuto di Al il quale potrebbe interagire con la catalisi.

Come si può osservare dalle immagini Fesem in **figura 3.18a**, la superficie è caratterizzata da zone ricche in Al (frammenti in bianco) e da altre più ricche in carbonio. L'ingrandimento FESEM sulle zone ricche in Al mostra una superficie particolarmente piana mentre il carbonio presenta una struttura con più elevata area superficiale con dimensioni dei pori inferiori a 1 µm.

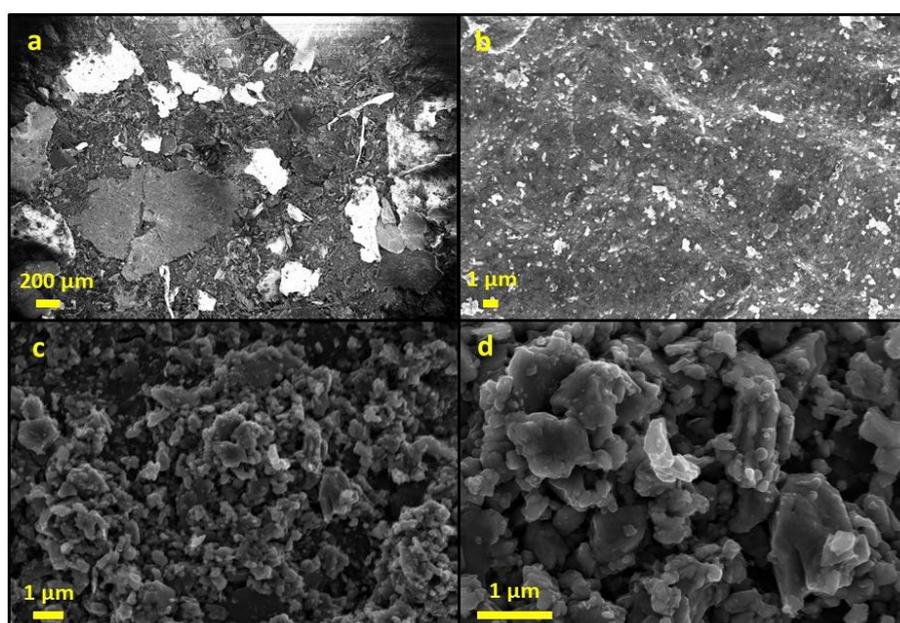


Figura 3.18 Immagini FESEM del carbonio pirolitico ottenuto da Tetrapak®.

Non solo le immagini FESEM mostrano due aree differenti, ma anche la composizione elementare ottenuta attraverso EDX differisce nei due punti evidenziati. In particolare, come si può leggere in **tabella 3.12**, le zone in chiaro presentano un contenuto di Al pari al 61,4%. Tale valore si abbassa notevolmente invece nelle zone ricche in carbonio (Al al 1,1% in **tabella 3.13**).

Tabella 3.12 Composizione elementare del carbonio pirolitico da Tetrapak® in zona ricca in Al.

| <i>Elemento</i> | <i>Frazione in peso (%)</i> |
|-----------------|-----------------------------|
| C | 24,5 |
| O | 12,3 |
| Al | 61,4 |
| Si | 0,2 |
| Ca | 0,2 |
| Fe | 1,3 |

Tabella 3.13 Composizione elementare del carbonio pirolitico in zone povere in Al.

| <i>Elemento</i> | <i>Frazione in peso (%)</i> |
|-----------------|-----------------------------|
| C | 60,4 |
| O | 27,9 |
| Na | 0,3 |
| Al | 1,1 |
| Si | 1,25 |
| S | 0,2 |
| Ca | 8,8 |

La composizione elementare varia ulteriormente dopo processo carbotermico. Come si può osservare in **tabella 3.14**, c'è un notevole aumento della frazione in peso di Fe (22%). La presenza di Al non ha perciò influito sulla formazione delle nanoparticelle.

Tabella 3.14 Composizione elementare del catalizzatore ottenuto da Tetrapak[®] dopo processo carbotermico.

| <i>Elemento</i> | <i>Frazione in peso (%)</i> |
|-----------------|-----------------------------|
| C | 64,5 |
| O | 5,7 |
| Na | 0,4 |
| Al | 4,4 |
| Si | 1,0 |
| Ca | 2,0 |
| Fe | 22,0 |

Dalle immagini FESEM in **figura 3.19** è possibile analizzare come la calcinazione abbia portato alla formazione di un interessante catalizzatore contenente sia Fe sia Al.

Tali immagini non solo mostrano nanoparticelle di Fe le cui dimensioni vanno da pochi nm a centinaia ma evidenziano una trasformazione della stessa superficie e struttura del carbonio. La morfologia del solido catalitico risulta modificata passando da agglomerati particellari nanometrici e micrometrici a strutture curvilinee su scale micrometriche su cui si sono depositate le nanoparticelle di Fe (materiale nanostrutturato).

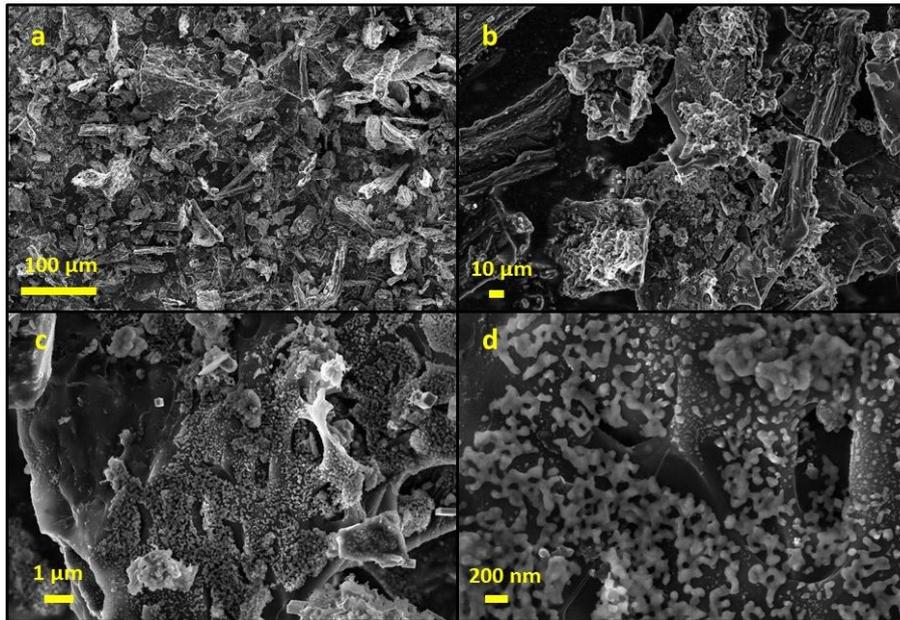


Figura 3.19 Immagini FESEM del carbonio pirolitico da Tetrapak® dopo processo carbotermico

Anche in questo caso, la deposizione delle nanoparticelle di Fe ha causato un aumento dell'area superficiale specifica del carbonio. Come si può constatare da **tabella 3.15**, l'area è passata da 8,3 a 42,4 m²/g.

Tabella 3.15 Area superficiale specifica del carbonio da materiale pirolitico ottenuto da Tetrapak® prima e dopo processo carbotermico

| | <i>Area superficiale specifica (m²/g)</i> |
|--------------------------------------|--|
| Carbonio prima processo carbotermico | 8,3 |
| Carbonio dopo processo carbotermico | 42,4 |

Le caratteristiche del carbonio ottenuto da pirolisi sono simili a quelle evidenziate per il materiale pirolitico da caffè esausto e copertone. Il carbonio è perciò caratterizzato da un buon grado di grafitizzazione con presenza di difetti puntuali.

La composizione e lo stato di ossidazione degli elementi presenti nella matrice carboniosa e nel catalizzatore sono stati invece analizzati attraverso analisi XPS la quale è stata effettuata prima e dopo processo carbotermico e infine dopo 3 cicli di desolfurazione.

Come si può osservare da **figura 3.20**, gli spettri XPS sono stati effettuati per tre elementi per quanto riguarda il carbonio pirolitico prima del processo carbotermico: Al, O e C.

Lo spettro del C in **figura 3.20a** è caratterizzato da 3 picchi: a 284,7, 285,8 e 288,7 eV. Il primo picco, il quale presenta il 68,2% dell'area totale, conferma la presenza di C sp² caratteristico di un materiale pirolitico con un buon grado di grafitizzazione. I seguenti due picchi a 285,8 e 288,7 eV con area del 26,9 e 4,9% sono invece associabili al legame C-OH e C=O rispettivamente. Non è invece osservabile il legame Al-C il quale è caratterizzato da un picco a 281-282 eV. Per questo motivo, l'interazione tra i fogli di Al e il materiale carbonioso è minima

e si ha una bassa adesione perciò alla superficie. La presenza di ossido di Al è però confermata dallo spettro di quest'ultimo in **figura 3.20b** il quale presenta un unico picco a 75,1 eV.

Infine, il segnale dello spettro dell'O è stato suddiviso in 3 diversi picchi. Il picco centrale a 532,4 eV e area del 87,6% è generato dalla presenza di ossido di Al (Al-O). Il picco del Al-OH è collocato a 530,5 eV e rappresenta il 5,7% dell'area. Il terzo e ultimo picco a 534,1 eV è invece identificabile con un carbonio legato all'atomo di O.

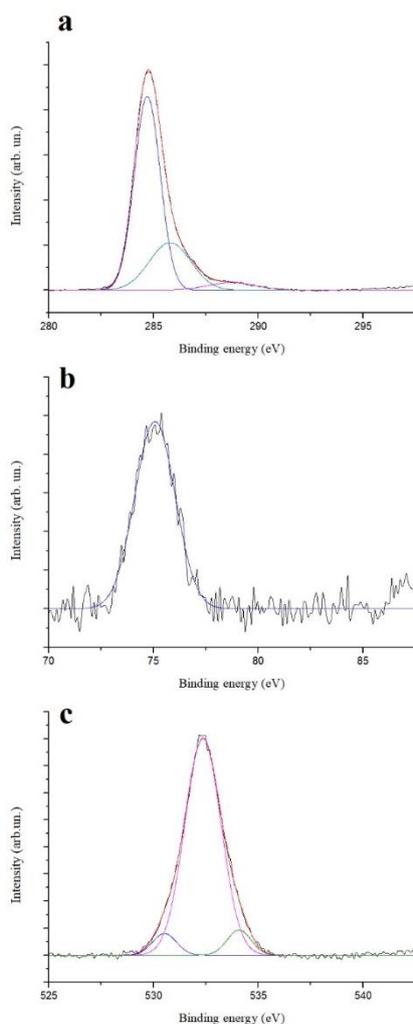


Figura 3.20 Spettri XPS del carbonio da materiale pirolitico ottenuto da Tetrapak[®]: C (a), Al (b) e O (c).

Gli spettri XPS, in **figura 3.21**, sono stati effettuati anche per il materiale pirolitico dopo processo carbotermico permettendo lo studio delle nanoparticelle di Fe su Tetrapak[®].

Lo spettro del Fe conferma la deposizione e permette di spiegare come quest'elemento si sia unito con il materiale pirolitico in questione. Lo spettro del Fe in **figura 3.21b** è caratterizzato da 3 picchi di cui l'ultimo è la replica del primo segnale. I primi due a 712,1 e 712,8 eV sono riferiti al Fe metallico e Fe ossido, come precedentemente evidenziato anche per gli altri due

catalizzatori. Dallo spettro del Fe non è presente il picco del carburo di Fe il quale è però stato tracciato dallo spettro del C. La **figura 3.21d** mostra infatti 4 picchi a 284,0, 285,1, 286,9 e 290,5 eV. Il primo a 284 eV evidenzia la presenza del carburo di Fe. Per *binding energy* più elevate sono invece presenti il C sp², il legame C-O e infine il carbonio carbossidrico -COOH [41]. Analizzando quest'ultimo risultato ottenuto, si può perciò concludere che il Fe è ancorato al carbonio pirolitico attraverso la formazione del legame C-Fe, ma quest'ultimo non presenta nessuna interazione con l'Al. Per questo motivo i fogli di Al tenderanno a solubilizzarsi facilmente e a depositarsi attraverso dispersione sulla superficie disponibile. Lo spettro dell'Al in **figura 3.21c** conferma infatti l'assenza di un picco associato al legame C-Al.

L'O continua invece ad essere presente nel materiale carbonioso come ossido di Al, gruppo idrossilico con l'Al (Al-OH) e ossigeno di natura chinoidica.

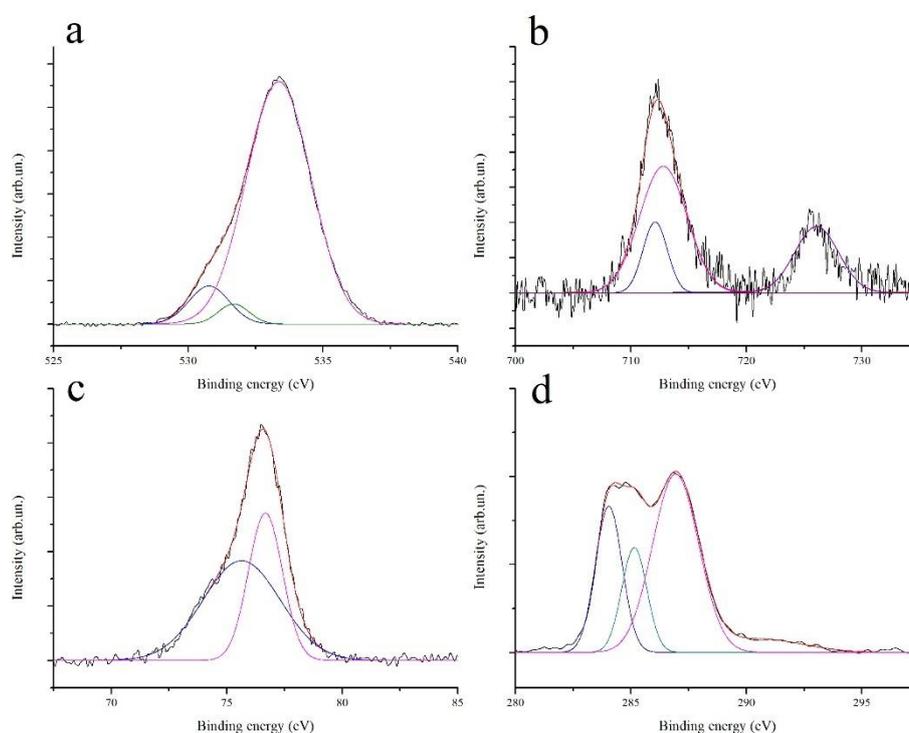


Figura 3.21 Spettri XPS del carbonio da materiale pirolitico ottenuto da Tetrapak[®] dopo processo carbotermico: O (a), Fe (b), Al (c) e C (d).

Da letteratura [42], tuttavia, è stato possibile descrivere un meccanismo di reazione diverso rispetto a quello descritto per il catalizzatore ottenuto da caffè e copertone. L'elevato contenuto di Al contribuisce infatti al processo di ossidazione operando da co-catalizzatore e svolgendo una attività pro-ossidativa.

Come si può osservare da **figura 3.22**, la decomposizione del H₂O₂ a radicale idrossile avviene attraverso una reazione Fenton che porta all'ossidazione dello ione ferroso. Poiché lo ione Fe²⁺ è meno stabile rispetto al Fe³⁺, la reattività del sistema catalitico è più spinta rispetto al meccanismo precedentemente descritto per il catalizzatore ottenuto da caffè e copertone. Tale

tipologia di Fenton avviene proprio grazie alla presenza di Al il quale ripristina la specie catalitica attraverso una reazione redox.

L'Al presenta normalmente stato di ossidazione 3+ ma, in presenza di ossigeno in ambiente ossidante (condizioni ottenute dalla stessa decomposizione del H₂O₂), si verifica la formazione del complesso superossido dell'Al²⁺ stabilizzato attraverso solvatazione. La solvatazione consiste nella formazione di 2 gusci di H₂O i quali interagiscono con il complesso e ne riducono l'instabilità.

Il superossido di Al funge perciò da agente riducente causando la rigenerazione dello ione ferroso e ritornando a Al³⁺.

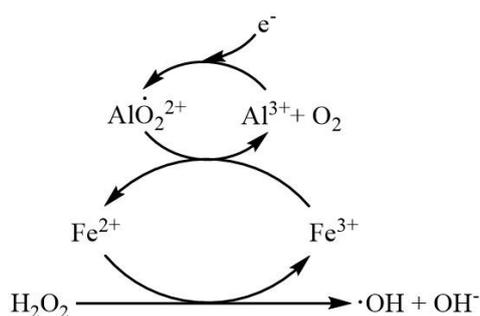


Figura 3.22 Meccanismo di reazione del sistema catalitico in presenza di un co-catalizzatore.

Una buona interazione del Fe e dell'Al è quindi un aspetto chiave da analizzare sia dal punto di vista catalitico sia per via dei processi di deattivazione.

L'evoluzione del catalizzatore è stata analizzata perciò attraverso le immagini FESEM e l'analisi EDX e XPS sul campione di specie catalitica dopo 3 cicli di desolfurazione.

Le immagini FESEM del catalizzatore ottenuto da Tetrapak[®] mostrano una notevole trasformazione della specie catalitica. Come si evince infatti dalle immagini in **figura 3.23**, sia la dimensione sia la distribuzione delle nanoparticelle sono state influenzate dal basso contenuto di C e dalla presenza dell'Al. Nonostante la formazione di carburo di Fe, la presenza di Al, poco interagente con il materiale carbonioso, ha portato alla formazione di strutture complesse costituite da carbonio con carburo di Fe e strati di Al venutisi a creare proprio a causa della riprecipitazione di quest'ultimo durante il ciclo di desolfurazione. Per tale motivo è molto più complesso riconoscere le nanoparticelle di Fe precedentemente osservate. Lo spaccettamento del carbonio è invece ostacolato dalla complessa integrazione di ossido di Al con la matrice carboniosa.

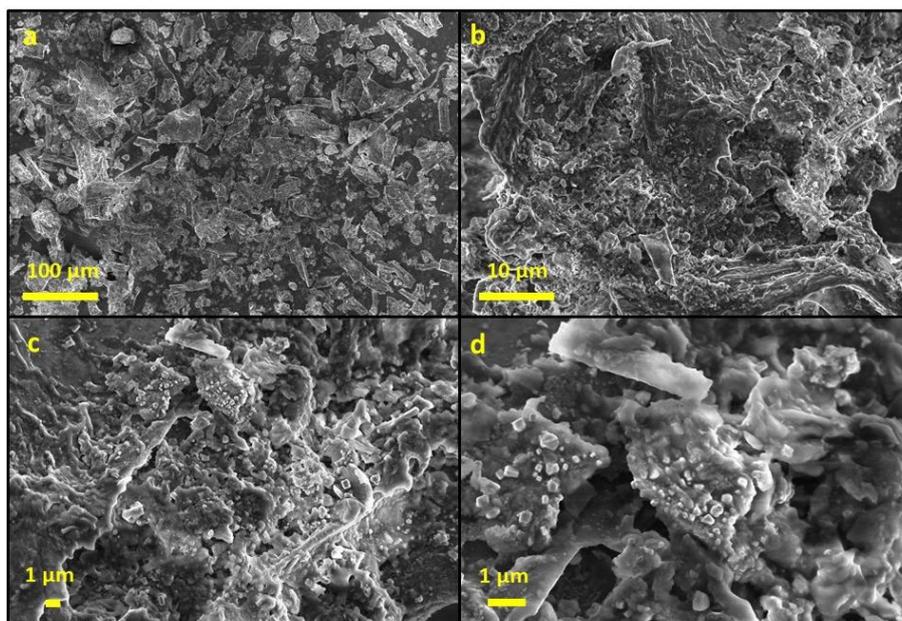


Figura 3.23 Immagini FESEM del catalizzatore ottenuto da Tetrapak[®] dopo tre cicli di desolforazione.

Il basso ancoraggio delle nanoparticelle ha inoltre influito sul contenuto di Fe (in **tabella 3.16**) il quale risulta più segregato nella struttura interna del materiale.

Tabella 3.16 Composizione elementare del catalizzatore dopo il terzo ciclo di desolforazione.

| <i>Elemento</i> | <i>Frazione in peso (%)</i> |
|-----------------|-----------------------------|
| C | 71,7 |
| O | 7,0 |
| Na | 0,2 |
| Al | 1,7 |
| Si | 1,0 |
| Ca | 1,7 |
| Fe | 18,5 |

Al fine di comprendere meglio l'evoluzione del catalizzatore proprio a causa della riprecipitazione degli elementi presenti all'interno della struttura in questione, il catalizzatore è stato studiato attraverso gli spettri XPS del catalizzatore in **figura 3.24**. Partendo dallo spettro del Fe, il quale non è stato fittato a causa della elevata rumorosità, si può capire che il Fe tende a ridisporsi all'interno della materiale in profondità (ricoprimento del Fe ad almeno 100 nm). Nonostante la trasformazione del catalizzatore, il legame C-Fe continua a persistere a 284,3 eV accompagnato dal segnale del C sp². L'ossigeno permane invece come ossido di Al, Al-OH e C=O come evidenziato in precedenza dagli spettri XPS del Tetrapak[®]. Infine, nello spettro dell'Al in **figura 3.24d** è possibile riconoscere Al metallico e ossido di Al.

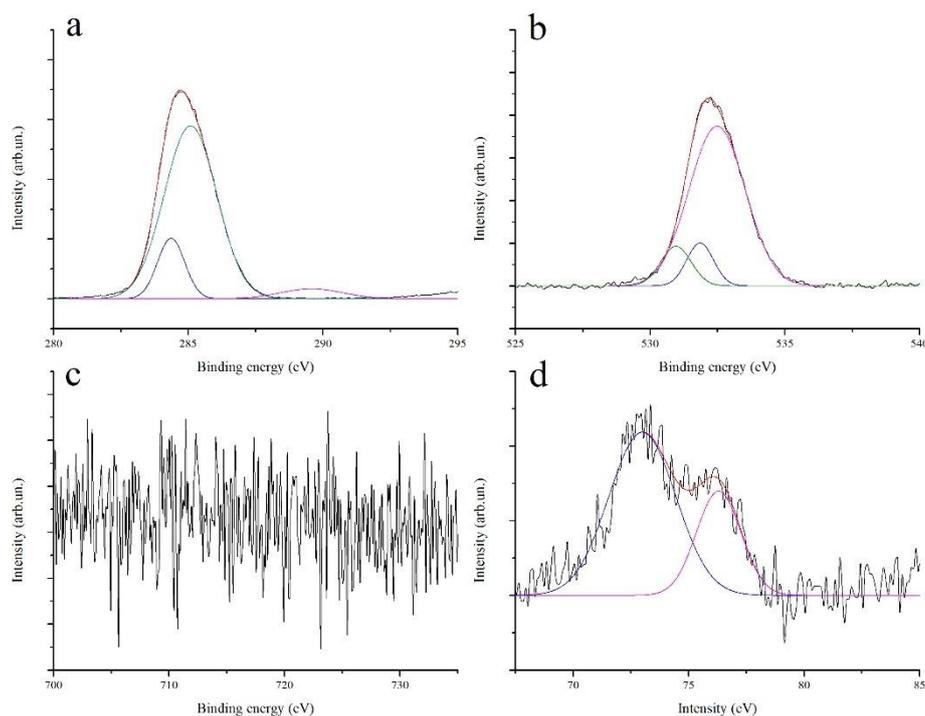


Figura 3.24 Spettri XPS del catalizzatore da Tetrapak® al terzo ciclo di desolfurazione: C (a), O (b), Fe (c) e Al (d).

3.3 Catalisi

La scopo del seguente paragrafo è indagare sulle ottimali condizioni operative e analizzare l'attività catalitica dei tre catalizzatori prodotti. Le condizioni operative esaminate sono: temperatura, tempo, quantità di Fe su peso di olio di pirolisi trattato e infine attività catalitica a diversi cicli di desolfurazione.

Ciascuna prova catalitica è stata eseguita adoperando 2 g di olio di pirolisi e aggiungendo 20 ml di H₂O₂ al 10% v/v. I valori del tenore di zolfo dopo catalisi ottenuti attraverso analisi ICP sono riportati in **appendice A**. L'olio di pirolisi tal quale presenta un tenore di zolfo pari a 7139 ppm.

Il primo confronto effettuato riguarda il tipo di catalizzatore. Comparando le efficienze di rimozione dei catalizzatori e del bianco a parità di condizioni operative (6h a 100°C con il 5% g Fe/g olio), è evidente che l'ossidazione dei DBT ha portato ad un aumento della rimozione di zolfo (**figura 3.25**). L'ossidazione ha permesso infatti di passare dal 42,5% di rimozione di zolfo (risultato per il bianco) a valori superiori al 47%. Per tale motivo, è possibile confermare che i prodotti ossidati dalla catalisi sono più facilmente estraibili rispetto ai composti refrattari di partenza.

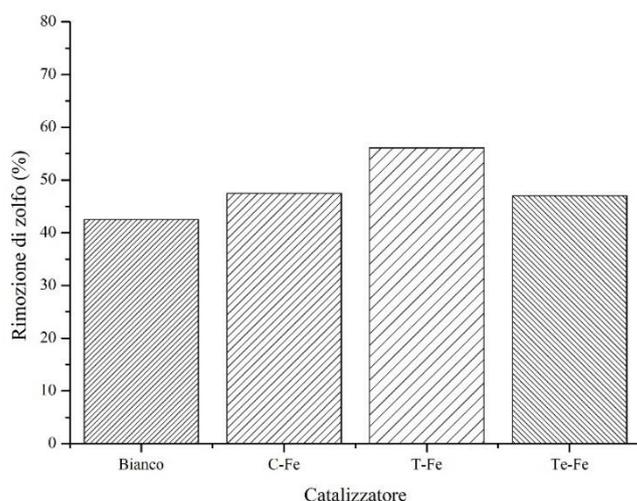


Figura 3.25 Rimozione di zolfo di tre catalizzatori e bianco a confronto su condizioni operative equivalenti

Tale aumento dell'efficienza di rimozione è però funzione del tipo di catalizzatore. Al fine di ottenere un confronto oggettivo, è necessario tener conto del Turnover Number (TON) dei singoli catalizzatori il quale considera la quantità di zolfo rimossa (in mmol di S) rispetto le reali moli di Fe agenti da specie catalitica. Parte del Fe è infatti presente come Fe metallico e poiché la specie catalitica è costituita dagli ossidi di Fe presenti sulla corona esterna, è necessario stimare tale quantità rispetto il contenuto di Fe ottenuto da EDX. I TON sono stati perciò stimati attraverso il rapporto tra segnale del Fe e dell'ossido dello spettro XPS e riportati in **tabella 3.17**.

Tabella 3.17 Turnover Number (TON) per i catalizzatori al primo ciclo di desolfurazione.

| | <i>Turnover Number (TON)</i> |
|-------|------------------------------|
| C-Fe | 219 |
| T-Fe | 276 |
| Te-Fe | 169 |

Effettuando confronto con tipici valori di TON per catalizzatori eterogenei e quelli ottenuti dal sistema catalitico testato, questi ultimi risultano essere abbastanza elevati. Il catalizzatore ottenuto è infatti caratterizzato da una particolare conformazione geometrica della corona esterna della semisfera di Fe.

Vista la geometria della nanoparticella e i vincoli geometrici imposti dalla struttura, i cationi di Fe, sottoforma di ossidi, presentano una elevata reattività dovuta all'insolita distribuzione elettronica. Mentre infatti, la specie attiva di catalizzatori eterogenei è depositata su superfici piane, l'elevata eccentricità delle semisfere costituite da Fe metallico è parte attiva del fenomeno precedentemente descritto.

Inoltre, la presenza di difetti generati dai gruppi -FeOOH aumentano le tensioni sul reticolo cristallino della corona circolare esterno incrementando ulteriormente la reattività.

Dai valori di TON, è possibile inoltre effettuare un confronto con le diverse matrici carboniose testate.

Il catalizzatore ottenuto da caffè, pur presentano un TON intermedio tra gli altri due testati è caratterizzato da uno delle rimozioni di zolfo più basse. Ciò può essere spiegato attraverso la morfologia della superficie del catalizzatore il quale è costituito da strutture spugnose potenzialmente collassate o occluse al passaggio dei reagenti dopo il processo carbotermico.

Le immagini FESEM, infatti, mostravano una chiusura dei pori dopo processo carbotermico e i risultati della catalisi non hanno fatto altro che confermare la parziale inaccessibilità dell'interna superficie del catalizzatore.

Il catalizzatore ottenuto da copertone, invece, è caratterizzato da elevate rimozioni di zolfo e perciò tali risultati denotano una specie catalitica molto attiva nonostante il più basso TON. Ciò significa che la nanoscala degli agglomerati carboniosi formati durante la pirolisi del copertone è ideale per la catalisi operata e garantiscono un ottimale trasferimento di fase per il sistema catalitico. I siti attivi, però risultano meno attivi a causa delle tensioni del reticolo cristallino sulla superficie molto irregolare del carbonio.

Per quanto riguarda invece il Tetrapak[®], quest'ultimo presenta il più basso TON e rimozione di zolfo molto probabilmente legati alla microstruttura del catalizzatore e alla presenza dell'Al debolmente adeso i quali hanno perciò un effetto negativo sul sistema catalitico.

L'influenza delle condizioni operative (tempo, temperatura, *loading* di catalizzatore e cicli) per ogni catalizzatore è discussa nella seguente sezione.

Da **figura 3.26**, si denota come le cinetiche risultano essere troppo brevi per poter rilevare un andamento in funzione del tempo nell'arco di 2, 4 e 6 ore. Per tale motivo, il grafico ottenuto presenta un plateau con fluttuazione della rimozione di zolfo legata alla precisione dello strumento. La scelta di effettuare catalisi a 6 ore ha però lo scopo di raggiungere la massimizzazione dei trasferimenti di fase su più lunghi tempi.

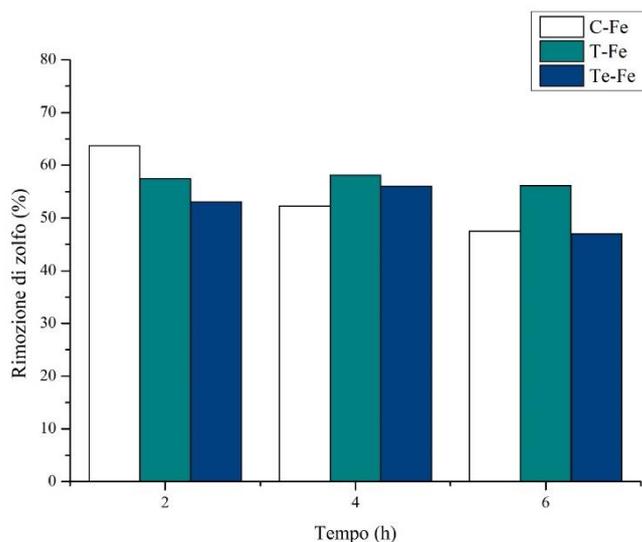


Figura 3.26 Rimozione di zolfo riscontrata variando il tempo di permanenza del sistema catalitico (2, 4 e 6 h).

Il raggiungimento del plateau è inoltre confermato dai valori del TON e TOF in **tabella 3.18**. Il TON è infatti costante mentre il TOF è inversamente proporzionale all'aumento del tempo confermando la massimizzazione dei fenomeni di trasferimento a tempi superiori alle 2 ore.

Tabella 3.18 TON e TOF dei diversi catalizzatori in funzione del tempo (2, 4 e 6 h).

| Tempo (h) | TON | | | TOF (s^{-1}) | | |
|-----------|------|------|-------|------------------|------|-------|
| | C-Fe | T-Fe | Te-Fe | C-Fe | T-Fe | Te-Fe |
| 2 | 293 | 283 | 191 | 0,04 | 0,04 | 0,03 |
| 4 | 241 | 286 | 202 | 0,02 | 0,02 | 0,01 |
| 6 | 219 | 276 | 169 | 0,01 | 0,01 | 0,01 |

Anche i risultati ottenuti da analisi ICP sui campioni a diverse temperature non hanno permesso di ottenere delle cinetiche chiare sull'influenza della temperatura. Esaminando i risultati in **figura 3.27** e **tabella 3.19**, si può notare un miglioramento in rimozione di zolfo ad elevate temperature (100°C) soprattutto per il catalizzatore ottenuto da copertone. Per tale catalizzatore, infatti, è evidente un salto di rimozione di zolfo da 36,1% a 80°C a 56,1% a 100°C.

Per quanto riguarda invece il catalizzatore da caffè esausto, il valore a 80°C potrebbe essere non in linea con gli altri due valori di efficienza a causa delle fluttuazioni di precisione dell'analisi ICP eliminabile effettuando più campioni per ogni condizione testate. Un andamento costante è invece presente per il catalizzatore ottenuto da Tetrapak® il quale, presentando un meccanismo di co-catalisi, è meno suscettibile alle condizioni di cinetica e più a processi di saturazione dei siti attivi agenti nel tempo. Anche, infatti, il TON risulta costante alle tre temperature testate.

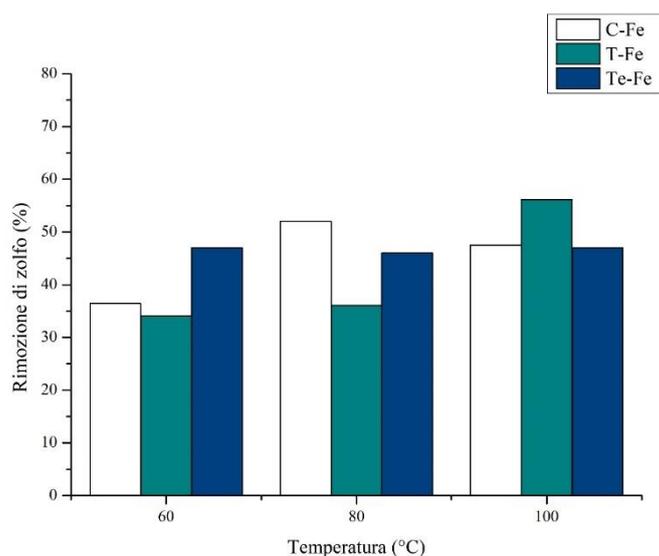


Figura 3.27 Rimozione di zolfo riscontrata variando la temperatura all'interno del forno (60, 80 e 100°C).

Tabella 3.19 TON dei diversi catalizzatori in funzione della temperatura (60, 80 e 100°C).

| Temperatura (°C) | TON | | |
|------------------|------|------|-------|
| | C-Fe | T-Fe | Te-Fe |
| 60 | 168 | 167 | 169 |
| 80 | 240 | 177 | 166 |
| 100 | 219 | 276 | 169 |

La terza condizione operativa esaminata è la quantità di Fe rispetto la quantità di olio trattata (in questo caso sono stati adoperati 2 g di olio di pirolisi). Tale quantità di Fe è stata stimata considerando che ogni catalizzatore presenta una frazione in peso di Fe di circa 20%. Sia il diagramma a barre in **figura 3.28** sia la **tabella 3.20** mostra un peggioramento della rimozione di zolfo ad elevate quantità di catalizzatore. Un aumento delle quantità di catalizzatore quindi causa un notevole peggioramento del rapporto tra le molecole convertite e il numero dei siti attivi di ossido di Fe. Questo fenomeno è legato alle problematiche di trasferimento di fase, tra acquosa e oleosa, il quale è perciò impedito da spinti *loading* di catalizzatore.

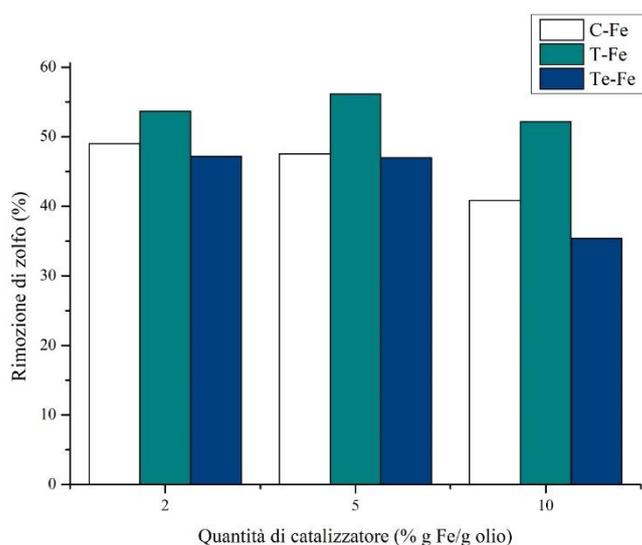


Figura 3.28 Rimozione di zolfo riscontrata variando la quantità di catalizzatore addizionata al sistema bifasico (2, 5 e 20% g Fe/g di olio).

Tabella 3.20 TON dei diversi catalizzatori in funzione della quantità di catalizzatore aggiunta al sistema (2, 5 e 10% g Fe /g di olio di pirolisi).

| Quantità di catalizzatore (% g Fe/g olio) | TON | | |
|---|------|------|-------|
| | C-Fe | T-Fe | Te-Fe |
| 2 | 565 | 660 | 425 |
| 5 | 219 | 276 | 169 |
| 10 | 94 | 128 | 64 |

L'andamento verso più basse efficienze di rimozione in funzione della quantità di catalizzatore differisce per il catalizzatore ottenuto da copertone. Come osservato precedentemente dalle immagini FESEM, il catalizzatore ottenuto da copertone è facilmente spaccettabile in nano-aggregati. Poiché quindi il catalizzatore è nanometrico nel sistema catalitico, gli effetti sul trasferimento di fase sono meno evidenti. I catalizzatori invece ottenuti da caffè e Tetrapak[®] sono nanostrutturati ma con elementi micrometrico quindi non è sufficiente per evitare le ripercussioni sul trasferimento di fase.

Poiché la quantità di catalizzatore influenza la rimozione di zolfo, una possibile soluzione è aumentare la quantità di Fe all'interno della composizione elementare permettendo di aggiungere meno fase solida al sistema catalitico e ottenere un ottimale trasferimento di fase.

Per una eventuale applicazione industriale, è importante valutare anche il comportamento del catalizzatore a più cicli di desolfurazione. Per tale motivo il catalizzatore è stato opportunamente lavato con acetone da un ciclo e l'altro e utilizzato fino a tre cicli di desolfurazione (due ricicli).

Come si può osservare da **figura 3.29** e **tabella 3.21**, una parte di attività catalitica del catalizzatore è persa dal primo ciclo di desolforazione al terzo. Come già detto infatti, i catalizzatori hanno distinti comportamenti spiegati dalle immagini XPS dopo tre cicli catalitici. Il catalizzatore ottenuto da caffè esausto è costituito da una matrice carboniosa la quale è caratterizzata da spaccettamento di particelle micrometriche privo di ricoprimento della superficie a fine ciclo catalitico. Tuttavia, gli spettri XPS hanno confermato una perdita di reattività legata al cambio di composizione sulla superficie del catalizzatore. L'ispessimento del reticolo cristallino dell'ossido di Fe riduce la tensione sullo stesso rilassando perciò gli orbitali. Il peggioramento delle efficienze di rimozione non è inoltre associabile a fenomeni di *leaching*.

Il materiale carbonioso da copertone è invece costituito da agglomerati nanometrici i quali a causa dello spaccettamento tendono a ricoprire le nanoparticelle con uno strato di C di almeno 100 nm. Per tale motivo, l'accessibilità dei siti attivi è sicuramente ridotta dalla presenza del C. L'EDX ha però confermato che il Fe e il Fe ossido vengono soltanto ricoperti mantenendo la stessa composizione elementare iniziale. Infine, un meccanismo molto complesso avviene nel catalizzatore da Tetrapak® il cui elevato contenuto di Al è sicuramente un elemento chiave nella descrizione dei fenomeni di deattivazione. A causa infatti della bassa adesione e interazione dei fogli di Al con il materiale carbonioso presente, tale elemento tende a solubilizzarsi e riprecipitarsi causando la deposizione sul carbonio e sulle nanoparticelle di Fe. Questo può aver permesso di ottenere un catalizzatore particolarmente eterogeneo sia sulla superficie sia al suo interno in cui sono stati segregati Fe e carbonio pirolitico. La segregazione è stata infatti confermata sia dalla elevata rumorosità dello spettro del Fe sia dalla diminuzione del contenuto di Fe. Tutto ciò ha perciò contribuito alla parziale deattivazione dei siti di ossido di Fe presenti.

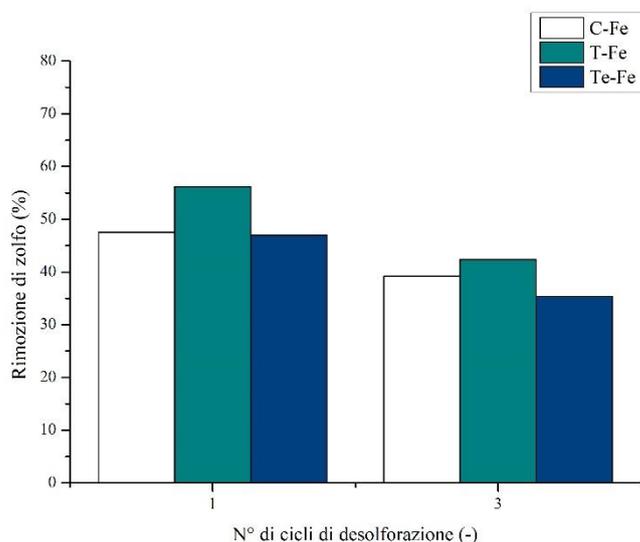


Figura 3.29 Rimozione di zolfo ottenuta effettuando uno e tre cicli di desolforazione.

Tabella 3.21 TON dei diversi catalizzatori in funzione del ciclo di desolfurazione.

| Ciclo di desolfurazione | TON | | |
|-------------------------|------|------|-------|
| | C-Fe | T-Fe | Te-Fe |
| Primo | 219 | 276 | 169 |
| Terzo | 181 | 208 | 127 |

3.3.1 Considerazioni sulla valutazione del TON

Come descritto in precedenza, il TON è stato valutato attraverso la seguente formula:

$$\text{Turnover number (TON)} = \frac{\text{Tenore di zolfo rimosso (mmol di S)}}{\text{Quantità di siti attivi di ossido di Fe (mmol di ossido di Fe)}}$$

L'aspetto più interessante da approfondire è la quantità di siti di ossido di Fe i quali sono posizionati sulla corona esterna delle nanoparticelle. Poiché le nanoparticelle presentano un diametro di circa 100 nm, è da stimare la quantità di Fe metallico presente nel cuore affinché sia possibile calcolare la quantità molare di ossido di Fe presente. Tale valutazione può essere effettuata attraverso due diverse strategie:

- **1^a strategia:** proporzione dell'area occupata da uno strato superficiale di molecole di ossido di Fe rispetto all'area del semicerchio dalla nanoparticella e valutazione della reale quantità di ossido di Fe attraverso la percentuale precedentemente ottenuta.
- **2^a strategia:** Attraverso i picchi di Fe e ossido di Fe negli spettri XPS, valutazione della percentuale di ossido di Fe e successiva stima delle moli di ossido (strategia adoperata nei valori di TON)

Nonostante le due strategie portano allo stesso risultato, presentano delle considerazioni chimico-fisiche differenti.

Poiché la nanoparticella non è perfettamente sferica, la rugosità di quest'ultima potrebbe causare una maggiore quantità di ossido di Fe attivo. La prima strategia è perciò una valutazione ideale che può essere utilizzata quando la rugosità della nanoparticella è circa uguale al diametro della particella e quindi lo strato attivo è solo il contorno del semicerchio. Attraverso questa considerazione, i TON sono nell'ordine di grandezza di 10^4 .

Se invece la rugosità risulta essere rilevante e quindi i reagenti riescono a raggiungere punti più interni al reticolo cristallino dell'ossido di Fe, allora una considerazione limite è proprio ottenuta dalla seconda strategia la quale valuta l'intera quantità di ossido di Fe come specie catalitica attiva. Poiché non è possibile conoscere quanto ossido di Fe è realmente attivo, si è deciso di porsi in questa condizione peggiorativa dei valori di TON i quali portano a valori di 10^2 .

3.3.2 Considerazioni sull'estrazione dei composti solforati

L'estrazione del solvente rappresenta una fase fondamentale per ottenere una ottima rimozione dello zolfo. La scelta del solvente deve tenere infatti conto della matrice oleosa da trattare.

Da letteratura, i solventi adottati per la rimozione di composti refrattari (ossidati e non) sono metanolo, DMF e acetonitrile. In questo caso, la complessa matrice (come si può anche osservare da TGA e DTG precedentemente descritte) richiede maggiore attenzione su questo aspetto. L'olio di pirolisi è infatti ricco sia di idrocarburi lineari sia di aromatici che possono complicare il trasferimento di fase dei reagenti e dei prodotti ossidati dalla fase oleosa alla fase acquosa. Un solvente molto affine a composti apolari potrebbe infatti rimuovere sia i composti ossidati sia gli idrocarburi ad essi affini.

Il metodo adoperato per effettuare la estrazione è stato perciò definito dopo una iniziale considerazione sulla semplice estrazione con acqua. Come si può leggere da **tabella 3.22**, l'olio di pirolisi estratto dal sistema chiuso privo di catalizzatore presenta il 33,2% in meno di zolfo utilizzando solo acqua durante la fase di lavaggio dell'olio. Effettuando invece tre lavaggi ad etanolo, si è potuto ottenere un valore di 42,5%.

Tabella 3.22 Rimozione di zolfo con diverse solventi di estrazione.

| | <i>Rimozione di zolfo (%)</i> |
|----------------------------------|-------------------------------|
| Bianco con estrazione ad acqua | 33,2 |
| Bianco con estrazione ad etanolo | 42,5 |

3.3.3 Considerazioni conclusive e stato dell'arte

I catalizzatori caratterizzati in questo lavoro presentano interessanti proprietà dal punto di vista sia morfologico sia catalitico. L'origine del substrato catalitico è sicuramente uno degli aspetti più di interesse, considerando le attuali e future norme vigenti in campo di rifiuti e smaltimento. Il lavoro svolto ha sicuramente dimostrato come da un rifiuto o prodotto secondario è possibile ottenere un elemento chiave per processi produttivi.

Come è stato evidenziato in precedenza, i catalizzatori proposti presentano elevate aree superficiali e una discreta distribuzione di nanoparticelle di Fe.

Al fine di valutare l'efficacia dei catalizzatori proposti, è stato effettuato un confronto con lo stato dell'arte attuale riguardante la desolforazione di miscele idrocarburi attraverso catalisi eterogenee.

Diversi articoli hanno dimostrato come la desolforazione ossidativa su diverse matrici idrocarburiche con catalizzatori eterogenei permette di ottenere rimozioni di zolfo molto spinte. In **tabella 3.23** sono presenti alcuni dei lavori pubblicati a riguardo.

Tabella 3.23 Condizioni operative e efficienze di rimozione di diversi articoli ottenuti.

| Codice | Catalizzatore | Matrice idrocarburica | Condizioni operative desolfurazione | Solvente per estrazione | Rimozione di zolfo | Rif. |
|--------|---------------------------------------|--|---|---|--------------------|------|
| A1 | Fe/AC | n-ottano | t=30 min, T=30°C, C _{cat.} =10 g L ⁻¹ , ossidante H ₂ O ₂ /S=10:1 | Acetonitrile/DMF (1:1 rapporto volumetrico) | 86% | [43] |
| A2 | Fe/AC-H ₂ | n-ottano | t=30 min, T=30°C, C _{cat.} =10 g L ⁻¹ , ossidante H ₂ O ₂ /S=10:1 | Acetonitrile/DMF (1:1 rapporto volumetrico) | 84% | [43] |
| B1 | Mo@COMOC-4 | 40% toluene e 60% n-ottano | t=5 h, T=70°C, 0,5g di catalizzatore in reattore a letto fisso di diametro 8 mm, ossidante TBHP O:S=12:1 | Acetonitrile | 85% | [44] |
| B2 | Mo@COMOC-4 | Miscela Diesel | t=5 h, T=70°C, 0,5g di catalizzatore in reattore a letto fisso di diametro 8 mm, ossidante TBHP O:S=12:1 | Acetonitrile | 74% | [44] |
| C | Acido fosfotungstenico su zeolite MWW | Decano | t=50 min, T=60°C, C _{cat.} =0,3g L ⁻¹ , ossidante H ₂ O ₂ O/S=4:1 | Acetonitrile | 99% | [45] |
| D1 | POM in liquido ionico | n-ottano | t=3h, T=25°C, ossidante H ₂ O ₂ O/S=3 | [Omim]PF ₄ | 99% | [43] |
| D2 | POM in liquido ionico | 90% n-ottano e 10% naftalene | t=3h, T=25°C, ossidante H ₂ O ₂ O/S=3 | [Omim]PF ₄ | 89% | [46] |
| D3 | POM in liquido ionico | Miscela Diesel | t=3h, T=25°C, ossidante H ₂ O ₂ O/S=3 | [Omim]PF ₄ | 96% | [46] |
| E | | Olio di pirolisi ottenuto da copertone | t=8 min con bagno ad ultrasuoni, T=90°C, miscela acido formico:perossido di idrogeno=14:6 | Metanolo | 53% | [47] |
| F | S-ZrO ₂ /SBA-15 | Olio di pirolisi ottenuto da copertone | t=60 min, T=70°C, loading 1,0% in peso, ossidante H ₂ O ₂ O:S=10, | Acetonitrile | 59% | [48] |

Da una attenta lettura della tabella riportata, la tecnica di desolforazione ossidativa permette di ottenere buone efficienze di rimozioni. Su campioni di idrocarburi alifatici, le efficienze superano l'80% di rimozione. Le rese ottenute sono tuttavia funzione della complessità della miscela idrocarburica testata.

Come si può osservare dagli esempi D e B in tabella, uno stesso catalizzatore adoperato su un singolo idrocarburo lineare e su una miscela più complessa (Diesel) ottiene rese suscettibili al campione.

Come si evince dagli esempi D1 e D2, aggiungendo un 10% in peso di naftalene all'interno di un campione contenente un idrocarburo lineare (n-ottano) si ha un peggioramento del 10% in rimozione di zolfo. Lo stesso vale per la miscela Diesel il quale presenta una resa del 96%.

La matrice idrocarburica dell'olio di pirolisi è ulteriormente più complessa poiché costituita da composti ciclici alifatici sia aromatici di diverso peso molecolare. La complessità della matrice in questione è quindi un elemento da considerare quando si vuole effettuare un confronto con altre tecniche di desolforazione. Gli esempi E ed F sono infatti la conferma che i valori ottenuti in questo lavoro sono in linea con i riferimenti bibliografici riportati. Entrambi gli esempi presentano rimozioni inferiori al 60% nonostante l'utilizzo di solventi più apolari i quali potrebbero causare l'asportazione di parte della frazione idrocarburica.

Il più promettente catalizzatore è perciò quello ottenuto dalla frazione solida del copertone il quale ho permesso la rimozione dello zolfo al 56,1% nelle seguenti condizioni operative: 6h, 100°C con il 5% in peso di Fe su olio. Anche le cinetiche a diverse condizioni operative hanno confermato una buona applicabilità del sistema catalitico ottenuto da copertone.

C'è inoltre da aggiungere che, il tenore di zolfo in partenza era pari a 7100 ppm mentre i lavori precedentemente citati operano non soltanto con idrocarburi lineari ma anche con l'aggiunta di composti solforati refrattari presenti in concentrazioni nettamente inferiori (intorno ai 500 ppm). Questo aspetto è molto rilevante poiché concentrazioni più elevate richiedono sicuramente più lavoro al sistema catalitico e influenzano i fenomeni di trasferimento dal bulk dei reagenti alla superficie del catalizzatore e viceversa.

4 Conclusione

In questo lavoro, è stato mostrato come sia possibile la valorizzazione di diversi prodotti di scarto in diversi ambiti da cui è stata individuata una nuova generazione di combustibili alternativi. La pirolisi del copertone a fine vita ha permesso la formazione di un olio combustibile ad alto tenore di zolfo rendendolo inutilizzabile secondo la direttiva vigente (EU 2016/802). Per ovviare a questo problema, sono stati sviluppati tre catalizzatori per effettuare la desolforazione ossidativa a matrice carboniosa ottenuti da pirolisi di materiali di scarto sui quali sono state depositate delle nanoparticelle di Fe. La desolforazione, la quale avviene all'interno di un sistema catalitico bifasico, ha permesso di valutare il comportamento dei singoli catalizzatori a diverse condizioni operative.

I risultati mostrano che, il catalizzatore ottenuto dalla frazione solida dello stesso copertone a fine vita, da cui è stato ottenuto anche l'olio combustibile, mostra nelle sue condizioni migliori una rimozione di zolfo del 56%. Per quanto riguarda i catalizzatori ottenuti da caffè esausto e Tetrapak[®], la rimozione di zolfo è stata pari, rispettivamente, al 47,5 e 47%. Da questi risultati, sono state ottenute alcune informazioni di interesse riguardanti la tecnica di calcinazione e meccanismi di reazione.

In particolare, il processo carbotermico ha permesso la formazione di nanoparticelle di configurazione geometrica semisferica la cui corona esterna è costituita da ossido di Fe. L'eccentricità della geometria descritta, la quale causa elevate tensioni sul reticolo cristallino, ha permesso di ottenere spinte reattività dei sistemi catalitici. I TON hanno infatti confermato tale risultato ottenuto e hanno evidenziato le problematiche delle diverse matrici carboniose.

Il catalizzatore ottenuto dalla frazione solida della pirolisi del copertone si presta molto bene a sistemi catalitici bifasici poiché costituito da particelle carboniose nanometriche le quali, durante il fenomeno dello spaccettamento, non limitano il trasferimento di fase. Le particelle spaccettate, a fine ciclo, si depositano sulla superficie del catalizzatore ricoprendo le nanoparticelle di Fe. Gli altri due catalizzatori, pur essendo nanostrutturati, presentano alcune limitazioni. Il materiale pirolitico da caffè esausto tende a collassare riducendo il numero di siti accessibili; mentre il catalizzatore ottenuto da Tetrapak[®] presenta un basso ancoraggio sulla struttura carboniosa contenente Al il quale non interagisce con il carbonio. Parte degli atomi di Fe ancorati al materiale carbonioso vengono inglobati e segregati in zone più interne della struttura carboniosa limitando perciò l'attività catalitica dei siti superficiali precedentemente presenti.

Ciononostante, i risultati ottenuti per tutti e tre i catalizzatori sono in linea con lo stato dell'arte attuale e dimostrano come sia possibile adoperare prodotti di scarto per produrre substrati catalitici con interessanti caratteristiche. L'elevata reattività ha inoltre garantito il raggiungimento di buone rese di rimozione anche su una matrice idrocarburica complessa come quella ottenuta da olio di pirolisi da copertone.

APPENDICE A

Tenore di zolfo dell'olio di pirolisi prima della catalisi ed estrazione: 7139 ppm.

Tenore di zolfo dell'olio di pirolisi adoperato come bianco: 4106 ppm.

Tabella A.1 Tenore di zolfo in funzione della temperatura (60, 80 e 100°C); Condizioni operative: 6h, 5% g Fe/g olio, primo ciclo catalitico.

| Catalizzatore | C-Fe | | T-Fe | | Te-Fe | |
|------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|
| Temperatura (°C) | Tenore di zolfo (ppm) | Rimozione di zolfo (%) | Tenore di zolfo (ppm) | Rimozione di zolfo (%) | Tenore di zolfo (ppm) | Rimozione di zolfo (%) |
| 60 | 4540 | 36,4 | 4709 | 34,0 | 3784 | 47,0 |
| 80 | 3425 | 52,0 | 4563 | 36,1 | 3854 | 46,0 |
| 100 | 3747 | 47,5 | 3131 | 56,1 | 3785 | 47,0 |

Tabella A.2 Tenore di zolfo in funzione del tempo (2,4 e 6h); Condizioni operative: 100°C, 5% g Fe/g olio, primo ciclo catalitico.

| Catalizzatore | C-Fe | | T-Fe | | Te-Fe | |
|---------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|
| Tempo (h) | Tenore di zolfo (ppm) | Rimozione di zolfo (%) | Tenore di zolfo (ppm) | Rimozione di zolfo (%) | Tenore di zolfo (ppm) | Rimozione di zolfo (%) |
| 2 | 2592 | 63,7 | 3036 | 57,5 | 3348 | 53,1 |
| 4 | 3406 | 52,3 | 2989 | 58,1 | 3138 | 56,0 |
| 6 | 3747 | 47,5 | 3131 | 56,1 | 3785 | 47,0 |

Tabella A.3 Tenore di zolfo in funzione della quantità di catalizzatore aggiunta (2, 5 e 10% g Fe/g olio); Condizioni operative: 100°C, 6 h, primo ciclo catalitico.

| Catalizzatore | C-Fe | | T-Fe | | Te-Fe | |
|--|-----------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|
| Quantità di catalizzatore (% in g Fe/g olio) | Tenore di zolfo (ppm) | Rimozione di zolfo (%) | Tenore di zolfo (ppm) | Rimozione di zolfo (%) | Tenore di zolfo (ppm) | Rimozione di zolfo (%) |
| 2 | 3639 | 49,0 | 3305 | 53,7 | 3768 | 47,2 |
| 5 | 3747 | 47,5 | 3131 | 56,1 | 3785 | 47,0 |
| 10 | 4223 | 40,8 | 3415 | 52,2 | 4611 | 35,4 |

Tabella A.4 Tenore e rimozione di zolfo in funzione del ciclo di desolforazione del catalizzatore;
 Condizioni operative: 6h, 100°C, 5% g Fe/g di olio.

| Catalizzatore | C-Fe | | T-Fe | | Te-Fe | |
|-------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|
| Ciclo di catalisi | Tenore di zolfo (ppm) | Rimozione di zolfo (%) | Tenore di zolfo (ppm) | Rimozione di zolfo (%) | Tenore di zolfo (ppm) | Rimozione di zolfo (%) |
| Terzo | 4341 | 39,2 | 4116 | 42,3 | 4615 | 35,4 |
| Primo | 3747 | 47,5 | 3131 | 56,1 | 3785 | 47,0 |

Bibliografia

- [1] M.F. Othman, A. Adam, G. Najafi, R. Mamat, Green fuel as alternative fuel for diesel engine: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 80 (2017) 694–709. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.140>.
- [2] Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC Special Report-Global warming of 1.5°C.(n.d.).https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/sites/2/2019/06/SR15_Full_Report_Low_Res.pdf.
- [3] International Energy Outlook 2013, (2013) 312.
- [4] P. Linares, I.J. Pérez-Arriaga, A sustainable framework for biofuels in Europe, *Energy Policy.* 52 (2013) 166–169. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2012.10.008>.
- [5] N. Balasubramanian, K.F. Steward, Biodiesel: History of Plant Based Oil Usage and Modern Innovations, (n.d.) 15.
- [6] G. Knothe, History of Vegetable Oil-Based Diesel Fuels, in: *Biodiesel Handb.*, Elsevier, 2010: pp. 5–19. <https://doi.org/10.1016/B978-1-893997-62-2.50007-3>.
- [7] K. Dutta, A. Daverey, J.-G. Lin, Evolution retrospective for alternative fuels: First to fourth generation, *Renew. Energy.* 69 (2014) 114–122. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2014.02.044>.
- [8] OECD, From 1st to 2nd generation biofuel technologies, (n.d.). http://environmentportal.in/files/2nd_Biofuel_Gen.pdf.
- [9] Y. Chisti, Biodiesel from microalgae, *Biotechnol. Adv.* 25 (2007) 294–306. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2007.02.001>.
- [10] EUR-Lex - 52018DC0028 - EN - EUR-Lex, (n.d.). <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:52018DC0028> (accessed February 26, 2020).
- [11] S.M. Al-Salem, A. Antelava, A. Constantinou, G. Manos, A. Dutta, A review on thermal and catalytic pyrolysis of plastic solid waste (PSW), *J. Environ. Manage.* 197 (2017) 177–198. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.03.084>.
- [12] World Business Council for Sustainable Development, Managing End-of-Life Tires-Report, (n.d.). https://docs.wbcsd.org/2018/02/TIP/End_of_Life_Tires-Full-Report.pdf.
- [13] B. Rodgers, W. Waddell, Tire Engineering, in: *Sci. Technol. Rubber*, Elsevier, 2013: pp. 653–695. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-394584-6.00014-5>.
- [14] Circular Economy, ETRMA. (n.d.). <https://www.etrma.org/key-topics/circular-economy/> (accessed February 26, 2020).

- [15] European Commission, Study to assess the possibility of granting a derogation given to specific types of plastics and rubber waste in the EU waste list, (n.d.). <https://ec.europa.eu/docsroom/documents/36202?locale=en> (accessed February 26, 2020).
- [16] P. Pipilikaki, M. Katsioti, D. Papageorgiou, D. Fragoulis, E. Chaniotakis, Use of tire derived fuel in clinker burning, *Cem. Concr. Compos.* 27 (2005) 843–847. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2005.03.009>.
- [17] M. Sienkiewicz, J. Kucinska-Lipka, H. Janik, A. Balas, Progress in used tyres management in the European Union: A review, *Waste Manag.* 32 (2012) 1742–1751. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.05.010>.
- [18] J.D. Martínez, N. Puy, R. Murillo, T. García, M.V. Navarro, A.M. Mastral, Waste tyre pyrolysis – A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 23 (2013) 179–213. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.02.038>.
- [19] P.T. Williams, Pyrolysis of waste tyres: A review, *Waste Manag.* 33 (2013) 1714–1728. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.05.003>.
- [20] Rotary Kiln Pyrolysis / Thermolysis, (n.d.). <http://www.dgengineering.de/> (accessed March 10, 2020).
- [21] S. Ecosystems, Splainex Ecosystems: industrial pyrolysis plants, (n.d.). <https://splainex.com/waste-pyrolysis.html> (accessed March 10, 2020).
- [22] PYReco | Effective Re-Use Of Waste Materials, (n.d.). <http://www.pyreco.com/> (accessed March 10, 2020).
- [23] No-Waste-Technology: Anlagenbau von Recyclinganlagen, Reifen Pyrolyse, (n.d.). <https://www.no-waste-technology.com/> (accessed March 10, 2020).
- [24] Tyrebirth - Un nuovo inizio per chi ha fatto tanta strada, (n.d.). <https://www.tyrebirth.com/it/> (accessed March 10, 2020).
- [25] P.T. Williams, A.J. Brindle, Aromatic chemicals from the catalytic pyrolysis of scrap tyres, *J Anal Appl Pyrolysis.* (2003) 22.
- [26] S. Frigo, M. Seggiani, M. Puccini, S. Vitolo, Liquid fuel production from waste tyre pyrolysis and its utilisation in a Diesel engine, *Fuel.* 116 (2014) 399–408. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.08.044>.
- [27] M. Arabiourrutia, G. Lopez, G. Elordi, M. Olazar, R. Aguado, J. Bilbao, Product distribution obtained in the pyrolysis of tyres in a conical spouted bed reactor, *Chem. Eng. Sci.* 62 (2007) 5271–5275. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2006.12.026>.
- [28] E. Kwon, M.J. Castaldi, Fundamental Understanding of the Thermal Degradation Mechanisms of Waste Tires and Their Air Pollutant Generation in a N₂ Atmosphere, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 5996–6002. <https://doi.org/10.1021/es900564b>.

- [29] A.M. Cunliffe, P.T. Williams, Composition of oils derived from the batch pyrolysis of tyres, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 44 (1998) 131–152. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(97\)00085-5](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(97)00085-5).
- [30] EUR-Lex - 32016L0802 - EN - EUR-Lex, (n.d.). <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2016/802/oj> (accessed March 11, 2020).
- [31] I.V. Babich, J.A. Moulijn, Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a reviewq, (2003) 25.
- [32] R. Serefentse, W. Ruwona, G. Danha, E. Muzenda, A review of the desulphurization methods used for pyrolysis oil, *Procedia Manuf.* 35 (2019) 762–768. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2019.07.013>.
- [33] A. Rajendran, T. Cui, H. Fan, Z. Yang, J. Feng, W. Li, A comprehensive review on oxidative desulfurization catalysts targeting clean energy and environment, *J. Mater. Chem. A*. 8 (2020) 2246–2285. <https://doi.org/10.1039/C9TA12555H>.
- [34] S. Wei, H. He, Y. Cheng, C. Yang, G. Zeng, L. Qiu, Performances, kinetics and mechanisms of catalytic oxidative desulfurization from oils, *RSC Adv.* 6 (2016) 103253–103269. <https://doi.org/10.1039/C6RA22358C>.
- [35] S. Houda, C. Lancelot, P. Blanchard, L. Poinel, C. Lamonier, Oxidative Desulfurization of Heavy Oils with High Sulfur Content: A Review, *Catalysts*. 8 (2018) 344. <https://doi.org/10.3390/catal8090344>.
- [36] J.M. Campos-Martin, M.C. Capel-Sanchez, P. Perez-Presas, J.L.G. Fierro, Oxidative processes of desulfurization of liquid fuels, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 85 (2010) 879–890. <https://doi.org/10.1002/jctb.2371>.
- [37] A.D. Bokare, W. Choi, Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes, *J. Hazard. Mater.* 275 (2014) 121–135. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.04.054>.
- [38] A. Dhakshinamoorthy, S. Navalon, M. Alvaro, H. Garcia, Metal Nanoparticles as Heterogeneous Fenton Catalysts, *ChemSusChem*. 5 (2012) 46–64. <https://doi.org/10.1002/cssc.201100517>.
- [39] M.C. Pereira, L.C.A. Oliveira, E. Murad, Iron oxide catalysts: Fenton and Fentonlike reactions – a review, *Clay Miner.* 47 (2012) 285–302. <https://doi.org/10.1180/claymin.2012.047.3.01>.
- [40] Y. Shen, Carbothermal synthesis of metal-functionalized nanostructures for energy and environmental applications, *J. Mater. Chem. A*. 3 (2015) 13114–13188. <https://doi.org/10.1039/C5TA01228G>.
- [41] V. Davydov, A. Rakhmanina, I. Kireev, I. Alieva, O. Zhironkina, O. Strelkova, V. Dianova, T.D. Samani, K. Mireles, L. 'Hocine Yahia, R. Uzbekov, V. Agafonov, V. Khabashesku, Solid state synthesis of carbon-encapsulated iron carbide nanoparticles and

- their interaction with living cells, *J Mater Chem B*. 2 (2014) 4250–4261. <https://doi.org/10.1039/C3TB21599G>.
- [42] F. Ruipérez, J.I. Mujika, J.M. Ugalde, C. Exley, X. Lopez, Pro-oxidant activity of aluminum: Promoting the Fenton reaction by reducing Fe(III) to Fe(II), *J. Inorg. Biochem.* 117 (2012) 118–123. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2012.09.008>.
- [43] J. Zhang, G. Wang, L. Zhang, X. Fu, Y. Liu, Catalytic oxidative desulfurization of benzothiophene with hydrogen peroxide catalyzed by Fenton-like catalysts, *React. Kinet. Mech. Catal.* 113 (2014) 347–360. <https://doi.org/10.1007/s11144-014-0750-y>.
- [44] Y.-Y. Liu, K. Leus, Z. Sun, X. Li, H. Depauw, A. Wang, J. Zhang, P. Van Der Voort, Catalytic oxidative desulfurization of model and real diesel over a molybdenum anchored metal-organic framework, *Microporous Mesoporous Mater.* 277 (2019) 245–252. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.11.004>.
- [45] H. Wang, I. Jibrin, X. Zeng, Catalytic oxidative desulfurization of gasoline using phosphotungstic acid supported on MWW zeolite, *Front. Chem. Sci. Eng.* 14 (2020) 546–560. <https://doi.org/10.1007/s11705-019-1842-z>.
- [46] L. Hao, L. Sun, T. Su, D. Hao, W. Liao, C. Deng, W. Ren, Y. Zhang, H. Lü, Polyoxometalate-based ionic liquid catalyst with unprecedented activity and selectivity for oxidative desulfurization of diesel in [Omim]BF₄, *Chem. Eng. J.* 358 (2019) 419–426. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.10.006>.
- [47] A.-M. Al-Lal, D. Bolonio, A. Llamas, M. Lapuerta, L. Canoira, Desulfurization of pyrolysis fuels obtained from waste: Lube oils, tires and plastics, *Fuel*. 150 (2015) 208–216. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.02.034>.
- [48] M.N. Hossain, M.K. Choi, H.C. Park, H.S. Choi, Purifying of Waste Tire Pyrolysis Oil Using an S-ZrO₂/SBA-15-H₂O₂ Catalytic Oxidation Method, *Catalysts*. 10 (2020) 368. <https://doi.org/10.3390/catal10040368>.