POLITECNICO DI TORINO

Dipartimento di Energia

Corso di Laurea Magistrale

in Ingegneria Meccanica

Tesi di Laurea Magistrale

Produzione di idrogeno a partire da residui plastici rinforzati con fibre di carbonio a fine vita, provenienti dal settore dei trasporti



Relatore

Prof. Ezio Spessa

Candidato

Armando Basile

Settembre 2026

Indice

Indice figure VI

1 Introduzione 1

1.1 Innalzamento del consumo energetico globale 1

1.2 Fonti energetiche 3

1.2.1 Fonti energetiche non rinnovabili 4

1.2.2 Fonti energetiche rinnovabili 6

1.3 Vettore energetico 8

1.3.1 Idrogeno come vettore energetico 8

1.3.2 Principali metodi di produzione dell'idrogeno 10

1.4 La pirolisi 11

1.4.1 Tipologie di pirolisi 12

1.4.2 Influenza dei parametri di processo 12

1.4.3 La pirolisi a livello industriale 13

1.5 Materiali per la pirolisi: ruolo dei rifiuti plastici 14

1.5.1 Materiali plastici rinforzati con la fibra di carbonio 16

2 Obbiettivo 17

2.1 Idrogeno come combustibile 18

3 Analisi dei rischi 21

3.1 Misure generali di sicurezza in laboratorio 23

3.1.1 Dispositivi di protezione individuale (DPI) 24

3.1.2 Rischi da contaminazione e inalazione di composti 25

3.1.3 Bombole di gas pressurizzate 25

3.1.4 Perdite di gas 25

3.2 Gestione degli incidenti più comuni 26

3.3 Rischi legati alla metodologia sperimentale 26

3.3.1 Interruzione di corrente 26
3.3.2 Mancato rispetto delle procedure operative 27
3.3.3 Metodologia 5S e gestione del laboratorio 27
3.4 Rischi di progetto e impatti 27
4 Benefici 28
5 Metodologia sperimentale 29
5.1 Caratterizzazione del campione 29
5.1.1 Analisi immediata TGA 31
5.1.2 Analisi elementare 33
5.1.3 Determinazione del potere calorifico superiore 36
5.1.4 Analisi degli alogeni 38
5.1.5 Analisi mediante fluorescenza a raggi X (XRF) 40
5.1.6 Analisi dei gas mediante cromatografia a gas (GC) 42
5.2 Caratterizzazione dei catalizzatori utilizzati nella pirolisi 46
5.2.1 Tipologie di catalizzatori 46
5.2.2 Preparazione fisica dei catalizzatori 48
5.2.3 Attivazione delle zeoliti tramite calcinazione 50
5.2.4 Caratteristiche del forno e condizioni operative di calcinazione 50
5.3 Impianto sperimentale della pirolisi 51
5.3.1 Reattore di pirolisi a letto fisso (primo stadio) 52
5.3.2 Reattore tubulare di cracking termico e catalitico (secondo stadio) 53
5.3.3 Sistema di condensazione e separazione delle frazioni 56
5.3.4 Linea gas e analisi 56
5.3.5 Bilancio di massa e determinazione delle rese 56
5.3.6 Parametri di lavoro dell'impianto 57
6 Risultati sperimentali 60
6.1 Caratterizzazione del campione Prepreg fornito 61

6.1.1 Analisi elementare CHN 61
6.1.2 Analisi immediata TGA 62
6.1.3 Analisi mediante fluorescenza a raggi X (XRF) 64
6.1.4 Analisi degli alogeni 65
6.2 Caratterizzazione dei catalizzatori mediante XRF 66
6.2.1 Zeolite β 66
6.2.2 Zeolite γ 67
6.2.3 Zeolite ZSM-5-50 69
6.2.4 Zeolite ZSM-5-23 70
6.3 Prove di pirolisi effettuate 72
6.3.1 Prova di pirolisi effettuata con la zeolite β 72
6.3.2 Prova di pirolisi effettuata con la zeolite γ 74
6.3.3 Prova di pirolisi effettuata con la zeolite ZSM-23 76
6.3.4 Prova di pirolisi effettuata con la Zeolite ZSM-50 78
6.4 Comparazione dei risultati 80
6.4.1 Analisi comparativa delle rese delle frazioni di pirolisi 80
6.4.2 Analisi comparativa della composizione volumetrica del gas di pirolisi 82
6.4.3 Analisi comparativa della composizione massica del gas di pirolisi 84
6.5 Caratterizzazione del campione post pirolisi 87
6.5.1 Analisi immediata TGA del prepreg post-pirolisi 87
6.5.2 Analisi elementare CHN del Prepreg post-pirolisi 88
7 Analisi economica preliminare 89
7.1 Analisi economica del setup sperimentale 89
7.2 Confronto tra pirolisi convenzionale e pirolisi avanzata 91
7.3 Prospettive di industrializzazione del processo 93
8 Conclusioni 95
Bibliografia 98

Indice figure

Figura 1.1 Consumo globale di energia primaria per tipologia di fonte [5]. 2
Figura 1.2 Consumi energetici nel settore dei trasporti [7]. 3
Figura 1.3 Distribuzione delle principali fonti energetiche [9] 4
Figura 1.4 Il bilancio energetico della Terra (tutti i valori sono in W/m²) [16]. 5
Figura 1.5 Classificazione dei diversi tipi di idrogeno in base al metodo di produzione [17]. 10
Figura 1.6 Accumulo di rifiuti plastici in una discarica [26]. 15
Figura 1.7 Classificazione dei polimeri in base alla catena [29]. 16
Figura 1.8 Cimitero di aerei militari dismessi [33]. 17
Figura 2.1 Confronto tra combustibili in termini di potere calorifico inferiore e rapporto aria-combustibile stechiometrico [34]. 19
Figura 2.2 Confronto delle principali proprietà fisiche e di combustione tra idrogeno e combustibili convenzionali [34]. 20
Figura 2.3 Confronto tra l'efficienza di una fuel cell e la mappa di funzionamento di un motore a combustione interna [27]. 21
Figura 3.1 Doccia di emergenza con lavaocchi per la sicurezza in laboratorio. 24
Figura 4.1 I 17 Sustainable Development Goals SDGs delle Nazioni Unite [28]. 28
Figura 5.1 Rotolo di Prepreg fornito dall'impresa Gurit 30
Figura 5.2 Macchina utilizzata per l'analisi termogravimetrica 31
Figura 5.3 Macchina utilizzata per l'analisi elementare 34
Figura 5.4 Macchina utilizzata per l'analisi del potere calorifico superiore 36
Figura 5.5 e 5.6 A sinistra il calorimetro con il recipiente interno e il sistema di accensione, a destra la camera di combustione sigillata in acciaio. 37
Figura 5.7 Soluzione basica di idrossido di sodio 39
Figura 5.8 Macchina utilizzata per l'analisi a raggi X 41
Figura 5.9 Macchina utilizzata per l'analisi dei gas pirolitici 43
Figura 5.10 Zeoliti fornite sotto forma di polvere 47
Figura 5.11 Dispositivo di pressatura e pastiglia ricavata 48
Figura 5.12 Setacci, mortaio e pestello utilizzati per il processo 49
Figura 5.13 Forno utilizzato per la calcinazione 50
Figura 5.14 Schematizzazione della pianta di pirolisi durante le prove sperimentali 52
Figura 5.15 Materiale refrattario posto all'interno del reattore tubulare 53
Figura 5.16 Distribuzione della temperatura nel reattore tubulare 55

Figura 5.17 Installazione effettiva della pianta di pirolisi 57
Figura 5.18 Grafico che rappresenta le varie prove di pirolisi effettuate a diverse temperature con le rispettive frazioni ricavate 60
Figura 6.1 Grafico che rappresenta le varie prove di pirolisi effettuate con e senza catalizzatori con le rispettive frazioni ricavate 80
Figura 6.2 Grafico che rappresenta la comparazione della composizione volumetrica delle frazioni gassose ottenute con le diverse zeoliti utilizzate 82
Figura 6.3 Grafico che rappresenta la comparazione della composizione massica delle frazioni gassose ottenute con le diverse zeoliti utilizzate 85

Tabella 3.1 Matrice gravità-probabilità. 22
Tabella 5.1 Parametri tecnici dello strumento LECO TGA-500 33
Tabella 5.2 Specifiche tecniche della macchina LECO TruSpec CHNS 35
Tabella 5.3 Specifiche tecniche della LECO AC-500 38
Tabella 5.4 Caratteristiche del cromatografo ionico Dionex IC 3000 40
Tabella 5.5 Caratteristiche tecniche della macchina Rigaku 42
Tabella 5.6 Caratteristiche del cromatografo Agilent 7890A. 44
Tabella 5.7 Composizione della miscela di riferimento per la calibrazione 45
Tabella 5.8 Composizione dei gas in base alle temperature di lavoro 60
Tabella 6.1 Risultati dell'analisi elementare del Prepreg mediante CHN 61
Tabella 6.2 Risultati dell'analisi immediata del Prepreg mediante TGA 63
Tabella 6.3 Risultati dell'analisi mediante fluorescenza a raggi X del Prepreg 64
Tabella 6.4 Risultati della zeolite Beta mediante XRF 66
Tabella 6.5 Risultati della zeolite Gamma mediante XRF 68
Tabella 6.6 Risultati della zeolite ZSM-5-50 mediante XRF 69
Tabella 6.7 Risultati della zeolite ZSM-5-23 mediante XRF 70
Tabella 6.8 Resa dei prodotti di pirolisi ottenuti con la zeolite Beta 72
Tabella 6.9 Composizione della frazione gassosa ottenuta con zeolite Beta 73
Tabella 6.10 Resa dei prodotti di pirolisi ottenuti con la zeolite Gamma 74
Tabella 6.11 Composizione della frazione gassosa ottenuta con zeolite Gamma 75
Tabella 6.12 Resa dei prodotti di pirolisi ottenuti con la zeolite ZSM-23 76
Tabella 6.13 Composizione della frazione gassosa ottenuta con zeolite ZSM-23 77
Tabella 6.14 Resa dei prodotti di pirolisi ottenuti con la zeolite ZSM-50 78
Tabella 6.15 Composizione della frazione gassosa ottenuta con zeolite ZSM-50 79
Tabella 6.16 Risultati del Prepreg post pirolitico mediante analisi immediata TGA 87
Tabella 6.17 Risultati del Prepreg post pirolitico mediante analisi elementare CHN 88
Tabella 7.1 Analisi comparativa dei costi e dei prodotti ottenuti nei due processi di pirolisi [39]. 92

Abstract

La crescente diffusione dei materiali compositi rinforzati con fibra di carbonio (CFRP) nei settori dei trasporti, dell'aerospazio e della nautica ha determinato un incremento significativo dei rifiuti compositi a fine vita, difficilmente riciclabili mediante tecnologie convenzionali. Parallelamente, la necessità di ridurre le emissioni climalteranti e sviluppare combustibili alternativi sostenibili ha reso l'idrogeno uno dei vettori energetici più promettenti per la transizione energetica, grazie al suo potenziale impiego sia nelle celle a combustibile sia nei motori a combustione interna alimentati a idrogeno. In questo contesto, la pirolisi rappresenta una soluzione innovativa capace di combinare recupero materiale e valorizzazione energetica dei rifiuti compositi.

Il presente lavoro di tesi ha avuto come obiettivo lo studio sperimentale della produzione di idrogeno a partire da residui plastici rinforzati con fibre di carbonio provenienti dal settore dei trasporti, mediante un processo di pirolisi avanzata a due stadi. Il processo sviluppato prevede un primo reattore di pirolisi operante fino a 500 °C, destinato alla degradazione termica della matrice polimerica e al recupero delle fibre di carbonio, seguito da un secondo reattore operante fino a 900 °C, dedicato al trattamento termo-catalitico dei vapori di pirolisi al fine di incrementare la produzione di idrogeno e ridurre la formazione di CO_2.

Durante l'attività sperimentale sono state analizzate quattro differenti zeoliti come catalizzatori: β, γ, ZSM-5-23 e ZSM-5-50. Le prove sono state effettuate in triplicato per garantire ripetibilità e affidabilità dei risultati ottenuti. Per ciascun catalizzatore sono state determinate le rese delle frazioni solida, liquida e gassosa, oltre alla composizione volumetrica e massica della corrente gassosa mediante cromatografia.

I risultati sperimentali hanno evidenziato come l'impiego dei catalizzatori favorisca l'aumento della frazione gassosa rispetto alla pirolisi convenzionale, promuovendo fenomeni di cracking e reforming dei vapori di pirolisi. In particolare, la zeolite Beta ha mostrato le migliori prestazioni in termini di produzione di idrogeno, raggiungendo una concentrazione pari al 45,5 % in volume nella corrente gassosa, associata ad una riduzione della CO_2 rispetto alla condizione senza catalizzatore. La miscela gassosa ottenuta risulta costituita principalmente da H_2, CO e CH_4, composti valorizzabili come combustibili o come intermedi energetici e chimici.

Oltre alla valorizzazione energetica della frazione gassosa, il processo ha consentito il recupero della fibra di carbonio contenuta nel prepreg esausto, trasformando un rifiuto composito difficilmente smaltibile in una risorsa potenzialmente riutilizzabile. Tale aspetto rappresenta un vantaggio significativo sia dal punto di vista ambientale sia economico, poiché permette di ridurre il consumo di nuova fibra vergine, caratterizzata da elevati costi energetici di produzione.

Infine, è stata sviluppata un'analisi economica preliminare del setup sperimentale, confrontando la pirolisi convenzionale con il processo avanzato di trattamento dei vapori. Sebbene i costi specifici di produzione dell'idrogeno a scala laboratorio risultino elevati, i risultati ottenuti evidenziano il potenziale della tecnologia in prospettiva industriale, soprattutto grazie alle economie di scala, al recupero energetico dei gas prodotti e alla contemporanea riduzione delle emissioni di CO_2.

Nel complesso, il lavoro dimostra come la pirolisi avanzata a due stadi rappresenti una soluzione promettente per la gestione sostenibile dei rifiuti compositi in CFRP, integrando recupero materiale, produzione di idrogeno rinnovabile e riduzione dell'impatto ambientale.

1 Introduzione

1.1 Innalzamento del consumo energetico globale

Nel corso della storia, l'organizzazione della società e il rapporto dell'uomo con le risorse naturali sono profondamente cambiati. Centinaia di anni fa le comunità erano distribuite in piccoli nuclei abitati, caratterizzati da una bassa densità di popolazione e da un utilizzo limitato delle risorse e delle tecnologie. L'impatto ambientale risultava minimo e localizzato, e la natura era in grado di assimilare facilmente le modeste quantità di inquinanti generate. Con la Rivoluzione Industriale, questo equilibrio si è progressivamente trasformato: l'introduzione di nuove tecnologie, lo sviluppo dei sistemi produttivi e il miglioramento delle condizioni di vita hanno determinato un rapido aumento della popolazione mondiale e un crescente consumo di risorse.

Secondo le recenti previsioni delle Nazioni Unite, la popolazione globale oggi ammonta a circa 8,2 miliardi, e continuerà a crescere fino a raggiungere un picco di circa 10,3 miliardi a metà degli anni 2080, per poi diminuire leggermente fino a stabilizzarsi intorno ai 10,2 miliardi entro la fine del secolo [1]. Queste tendenze demografiche riflettono i progressi compiuti nei settori della salute, dell'igiene e dell'alimentazione, che hanno fortemente contribuito all'aumento dell'aspettativa di vita e alla riduzione della mortalità [2].

Parallelamente, l'innovazione tecnologica ha consentito un notevole incremento delle capacità estrattive e produttive, facilitando l'accesso a combustibili, materie prime ed energia. Tuttavia, questi vantaggi sono accompagnati da conseguenze negative, tra cui l'aumento incontrollato dei consumi e della pressione esercitata sugli ecosistemi.

Negli ultimi cinquant'anni questi fenomeni si sono intensificati in maniera evidente: la popolazione mondiale è quasi raddoppiata, l'estrazione di materie prime è aumentata di oltre tre volte rispetto ai valori iniziali [3]. Tale accelerazione nei processi di estrazione e trasformazione delle risorse naturali ha contribuito in modo sostanziale alla perdita di biodiversità, all'aumento dello stress idrico, e naturalmente in modo sostanziale al cambiamento climatico. A partire dagli anni '70, non si è mai osservata una fase di reale stabilizzazione del consumo: al contrario, la richiesta globale di materiali e di energia ha continuato a salire senza interruzioni [4]. Dagli anni 2000, come si evince dalla figura 1.1 il consumo mondiale complessivo è cresciuto a dismisura e le proiezioni indicano che

questa tendenza non andrà a diminuire certamente nel prossimo futuro. Ne consegue che, ogni anno, l'umanità utilizza più risorse di quante il pianeta sia in grado di rigenerare, consolidando un modello di sviluppo insostenibile.

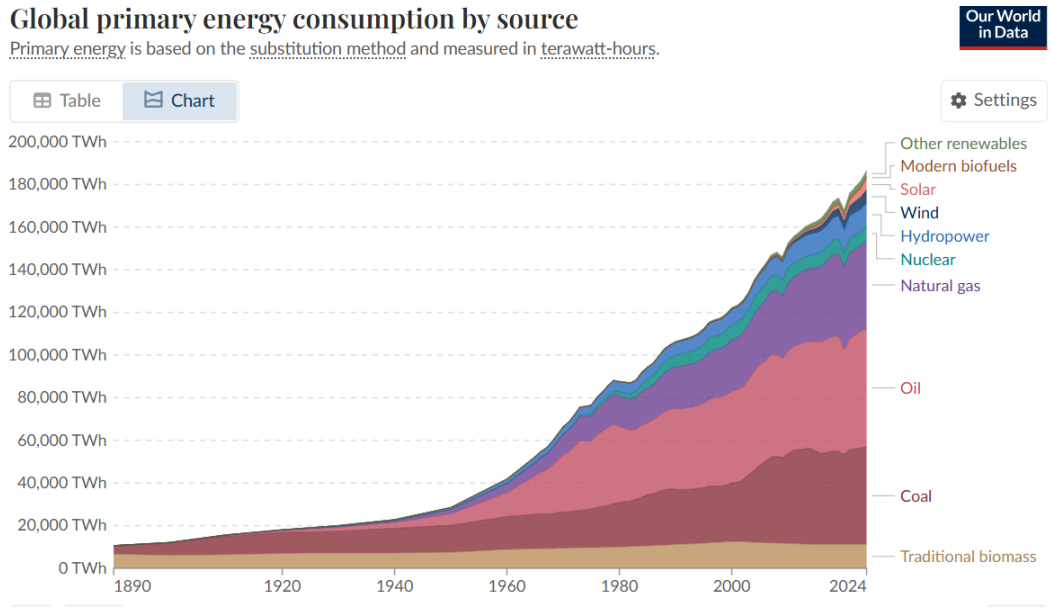


Figura 01.1 Consumo globale di energia primaria per tipologia di fonte [5].

Attualmente, la potenza media pro capite richiesta a livello globale si colloca tra 2,5 e 3 kW per persona, valore che rappresenta la quantità di energia necessaria per sostenere, in media, le attività quotidiane, i servizi e le infrastrutture delle moderne società [5].

Nonostante l'Italia presenti un consumo pro capite inferiore rispetto ad altri Paesi europei con analogo livello di sviluppo, la domanda energetica nazionale rimane comunque elevata [6] e fortemente legata ai principali settori economici: industria, trasporti e usi domestici. Allo stesso tempo, il contributo delle fonti rinnovabili sta assumendo un ruolo sempre più significativo nel mix energetico italiano, pur non essendo ancora sufficiente a compensare la persistente dipendenza dai combustibili fossili [6]. Per quanto riguarda nello specifico il settore dei trasporti che rappresenta una componente rilevante della domanda energetica nazionale, secondo dati recenti, nel 2023 circa un terzo dei consumi finali di energia in Italia è attribuibile al settore dei trasporti, confermando il peso di questo comparto nell'utilizzo complessivo di energia nel Paese [7].

1.2 Fonti energetiche

L'energia utilizzata dalla società moderna può essere classificata in due grandi categorie: fonti rinnovabili e fonti non rinnovabili, distinte principalmente in base alla loro disponibilità nel tempo e al loro impatto ambientale. Le fonti rinnovabili derivano da processi naturali che si rigenerano continuamente, come l'irraggiamento solare, i venti, il ciclo dell'acqua o la crescita della biomassa. Esse sono virtualmente inesauribili e caratterizzate da emissioni di gas serra molto ridotte o nulle durante la fase di utilizzo. Le fonti non rinnovabili, al contrario, esistono in quantità finite sulla terra e richiedono tempi lunghissimi per rigenerarsi. Una volta esaurite, non sono sostituibili su scala umana.

In Italia il settore dei trasporti è fortemente dipendente da fonti energetiche non rinnovabili come per esempio i prodotti petroliferi, in particolare da benzina e gasolio [7]. Nel 2023 questi prodotti hanno rappresentato oltre il 90 % del consumo energetico totale del settore, mentre le fonti alternative come biocarburanti e elettricità coprono quote molto più ridotte, come si può osservare dalla figura 1.2.

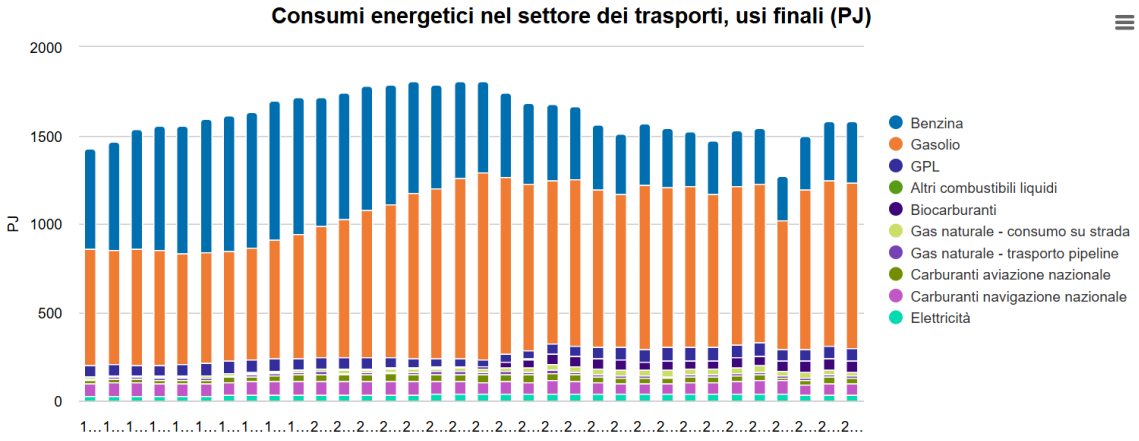


Figura 1.2 Consumi energetici nel settore dei trasporti [7].

1.2.1 Fonti energetiche non rinnovabili

Oltre all'energia nucleare, che sfrutta il processo di fissione atomica di elementi come l'uranio per produrre calore e, successivamente, energia elettrica, la maggior parte delle fonti di energia non rinnovabile si basano sui combustibili fossili, che sono fonti derivanti dalla decomposizione della materia organica di animali, piante e microrganismi; il loro processo di trasformazione richiede milioni di anni ed è per questo che si dice che sono esauribili, poiché la natura non può rigenerarli alla stessa velocità con cui vengono consumati. I principali combustibili fossili utilizzati sono petrolio, carbone e gas naturale.

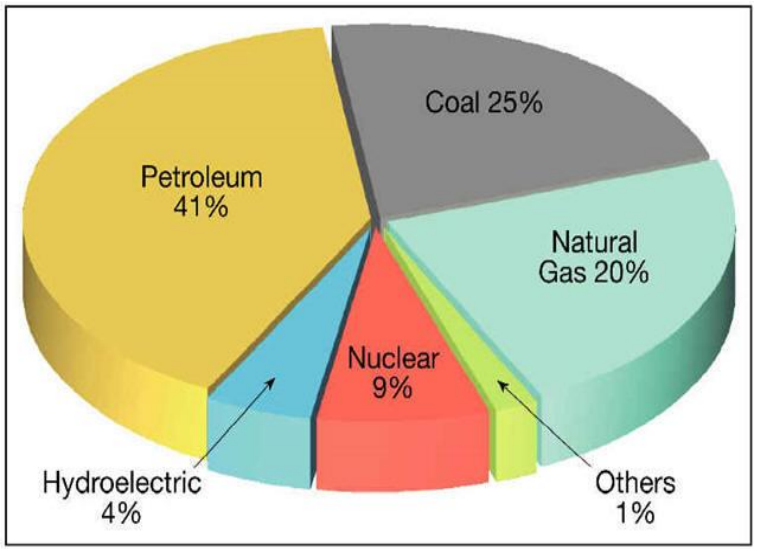


Figura 1.03 Distribuzione delle principali fonti energetiche [9]

La combustione di questi combustibili genera un enorme quantità di energia per unità di massa, che viene utilizzata nelle centrali termoelettriche, negli impianti di riscaldamento o nei motori a combustione interna. Questa elevata densità energetica, ovvero la capacità di fornire molta energia a partire da un volume o peso relativamente ridotto di materiale, ha rappresentato uno dei principali motivi della loro diffusione su larga scala.

Nonostante la loro storica importanza, i combustibili fossili presentano limiti significativi:

- Emissione gas serra e riscaldamento globale: La combustione dei combustibili fossili è la principale causa di formazione di gas serra che sono responsabili del cambiamento climatico. In particolare, l'anidride carbonica (CO_2) rilasciata durante la combustione intrappola calore nell'atmosfera, impedendo la dispersione nello spazio, contribuendo all'aumento della temperatura media globale. La CO_2 derivante dai combustibili fossili ha già portato i livelli di riscaldamento globale oltre la soglia di +1 °C rispetto all'epoca preindustriale, con significative conseguenze per il clima terrestre [8].

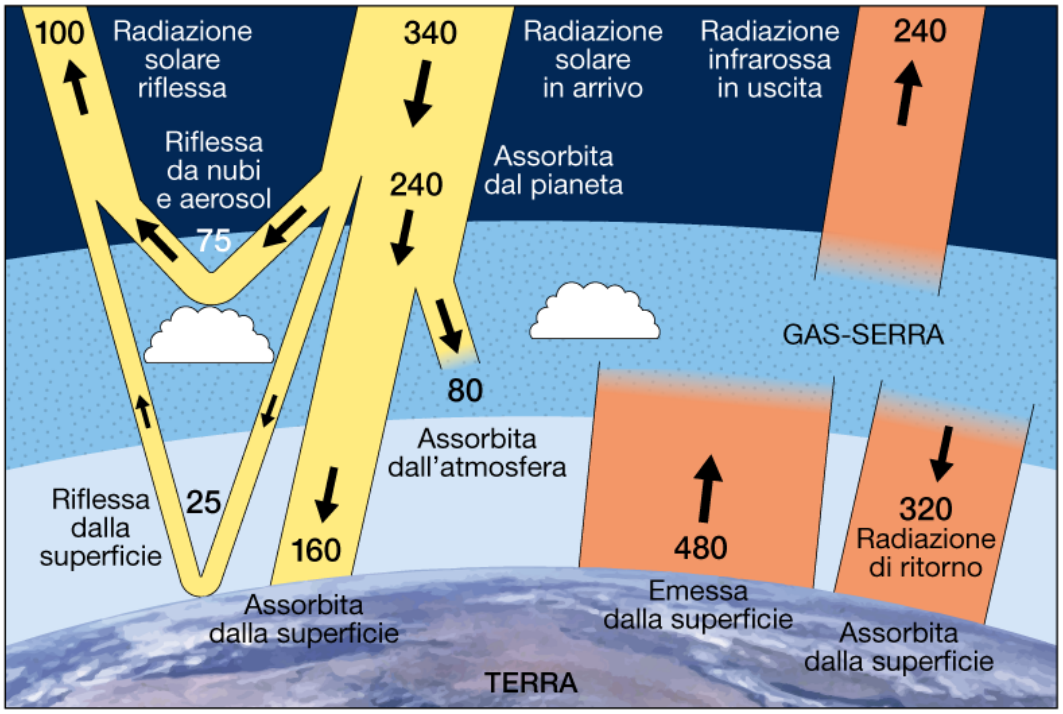


Figura 1.04 Il bilancio energetico della Terra (tutti i valori sono in W/m^2) [16].

- Inquinamento atmosferico e impatti sulla salute: Oltre alla CO_2, la combustione di combustibili fossili produce una varietà di inquinanti atmosferici dannosi, chiamati anche inquinanti primari, quali ossidi di azoto (NO_x), ossidi di zolfo (SO_x), particolato (PM) e composti organici volatili, che fanno parte della categoria degli

idrocarburi (HC), e naturalmente anche i monossidi di carbonio (CO), quando non avviene l'ossidazione completa. Questi inquinanti degradano la qualità dell'aria urbana e contribuiscono alla formazione di smog fotochimico e piogge acide; sono associati a numerose patologie respiratorie e cardiovascolari nell'uomo, inclusi asma, bronchiti croniche e cancro; possono interferire con ecosistemi terrestri e acquatici [9]. Secondo alcune stime, l'inquinamento da combustibili fossili è collegato a una quota significativa di decessi prematuri a livello globale, evidenziando l'importanza di strategie di mitigazione non solo climatiche ma anche sanitarie [10].

- Sicurezza energetica e dipendenze geopolitiche: la concentrazione delle riserve fossili in alcune regioni specifiche del mondo genera dipendenze geopolitiche significative. Paesi importatori devono fare i conti con fluttuazioni dei prezzi internazionali, instabilità politica nei paesi esportatori e rischi associati a tensioni diplomatiche o conflitti armati. Questo contesto limita la sicurezza energetica nazionale e può influenzare pesantemente i mercati energetici e l'economia globale [11].
- Esauribilità e disponibilità limitata: l'evidente discrepanza tra questi tempi di formazione e la rapidità con cui tali risorse vengono oggi estratte e consumate ne determina il carattere di risorse non rinnovabili e limitate. Di conseguenza, una volta sfruttate le riserve disponibili, non risulta possibile ripristinarle in tempi compatibili con le esigenze energetiche della società moderna. Questa forte dipendenza da risorse finite rappresenta un vincolo strutturale per il sistema energetico attuale e rafforza la necessità di individuare e sviluppare soluzioni energetiche alternative e più sostenibili.

1.2.2 Fonti energetiche rinnovabili

Le fonti energetiche rinnovabili sono risorse naturali che si rigenerano continuamente attraverso processi fisici, chimici o biologici e che, se sfruttate in modo sostenibile, non si esauriscono nel tempo. A differenza delle fonti non rinnovabili, esse presentano un impatto ambientale significativamente ridotto, in particolare in termini di emissioni di gas serra, e inquinanti primari, difatti rappresentano uno degli elementi chiave delle strategie di

transizione energetica adottate a livello globale [12]. Negli ultimi decenni, il contributo delle fonti rinnovabili al mix energetico mondiale è cresciuto in maniera significativa, sostenuto dai progressi tecnologici, dalla riduzione dei costi di installazione e dalle politiche di decarbonizzazione introdotte in numerosi Paesi. Secondo l'International Energy Agency (IEA), le fonti rinnovabili costituiscono oggi la principale fonte di nuova capacità installata nel settore elettrico globale, con una crescita particolarmente marcata per il solare fotovoltaico e l'eolico [13].

Le principali fonti energetiche rinnovabili possono essere così classificate:

- Energia solare, ottenuta dalla radiazione solare e convertita in energia elettrica mediante impianti fotovoltaici o in energia termica tramite collettori solari.
- Energia eolica, che sfrutta l'energia cinetica del vento per la produzione di elettricità tramite turbine eoliche, sia onshore che offshore, con un contributo crescente soprattutto nei Paesi europei e asiatici.
- Energia idroelettrica, basata sulla conversione dell'energia potenziale e cinetica dell'acqua in energia elettrica; rappresenta storicamente la fonte rinnovabile più utilizzata a livello globale.
- Energia geotermica, che utilizza il calore naturale proveniente dall'interno della Terra per applicazioni elettriche e termiche, con elevata affidabilità e continuità di funzionamento.
- Biomassa, comprendente materiali organici di origine vegetale o animale, utilizzabili per la produzione di energia termica, elettrica o di combustibili rinnovabili liquidi e gassosi.
- Energia marina, che include l'energia mareomotrice e quella derivante dal moto ondoso, attualmente in fase di sviluppo ma con un potenziale significativo nel lungo periodo.

Nonostante il crescente contributo delle fonti rinnovabili nel mix energetico globale, la loro integrazione su larga scala presenta ancora alcune criticità, legate in particolare alla variabilità temporale della produzione e alla difficoltà di immagazzinare grandi quantità di energia in modo efficiente. Questi limiti rendono necessario lo sviluppo di soluzioni complementari in grado di favorire l'accumulo, il trasporto e l'utilizzo dell'energia prodotta

da fonti rinnovabili. In questo contesto assume un ruolo centrale il concetto di vettore energetico, fondamentale per garantire flessibilità e continuità al sistema energetico.

1.3 Vettore energetico

Un vettore energetico è una sostanza o una forma di energia che non rappresenta una fonte primaria, ma che viene utilizzata per immagazzinare, trasportare e distribuire energia prodotta da una fonte primaria verso l'utilizzatore finale. A differenza delle fonti energetiche, che forniscono energia direttamente dalla natura (come sole, vento o combustibili fossili), i vettori energetici derivano da un processo di conversione e permettono di rendere l'energia disponibile nel luogo, nel momento e nella forma più adatta all'uso finale, in sintesi una maniera molto efficiente e semplificata di utilizzare l'energia ricavata dalle fonti precedentemente nominate. Esempi comuni di vettori energetici sono l'elettricità, i combustibili liquidi e gassosi e, in misura crescente, l'idrogeno. La scelta del vettore energetico influisce in modo significativo sull'efficienza complessiva del sistema, sull'impatto ambientale e sulla possibilità di integrare fonti rinnovabili non programmabili.

1.3.1 Idrogeno come vettore energetico

Tra i diversi vettori energetici disponibili, l'idrogeno si distingue per le sue caratteristiche uniche, che lo rendono particolarmente adatto a supportare la transizione verso sistemi energetici a basse emissioni di carbonio. Grazie alla sua elevata densità energetica per unità di massa, alla possibilità di essere prodotto a partire da diverse fonti e alla sua versatilità di impiego, l'idrogeno può essere utilizzato sia come combustibile nei motori a combustione interna opportunamente adattati sia come reagente nelle celle a combustibile per la produzione di energia elettrica senza emissioni locali di CO_2.

Inoltre, l'idrogeno può fungere da collegamento tra produzione energetica rinnovabile, accumulo di lungo periodo e settori difficilmente elettrificabili, come il trasporto pesante e alcune applicazioni industriali. Per tali ragioni, l'idrogeno è oggi considerato uno dei vettori energetici più promettenti per il futuro del sistema energetico globale.

L'idrogeno può essere prodotto attraverso diversi processi, ciascuno caratterizzato da differenti impatti ambientali, costi e livelli di maturità tecnologica. Per questo motivo, viene

comunemente classificato in base al metodo di produzione e alle emissioni di CO_2 associate, utilizzando una convenzione cromatica ampiamente adottata in ambito tecnico e scientifico.

- Idrogeno grigio: è prodotto principalmente mediante reforming del metano con vapore acqueo (Steam Methane Reforming, SMR). Questo processo è attualmente il più diffuso a livello industriale, grazie ai costi relativamente contenuti e alla maturità tecnologica. Tuttavia, è associato a significative emissioni di CO_2, rendendo l'idrogeno grigio non compatibile con gli obiettivi di decarbonizzazione.
- Idrogeno blu: l'idrogeno blu deriva dallo stesso processo dell'idrogeno grigio, ma prevede l'integrazione di sistemi di cattura e stoccaggio della CO_2 (CCS). Sebbene consenta una riduzione delle emissioni climalteranti rispetto all'idrogeno grigio, l'effettivo beneficio ambientale dipende dall'efficienza dei sistemi di cattura e dalla gestione a lungo termine della CO_2 sequestrata.
- Idrogeno verde: è prodotto tramite elettrolisi dell'acqua alimentata esclusivamente da fonti di energia rinnovabile. Questo processo non genera emissioni dirette di CO_2 ed è considerato la soluzione più sostenibile nel lungo periodo. Tuttavia, i costi elevati e la disponibilità limitata di energia rinnovabile dedicata ne ostacolano, ad oggi, una diffusione su larga scala.
- Idrogeno viola: è ottenuto mediante processi di pirolisi, nei quali materiali carboniosi vengono decomposti termicamente in assenza di ossigeno, producendo idrogeno e una frazione solida ricca di carbonio.

Oltre alle principali tipologie descritte, esistono ulteriori denominazioni dell'idrogeno basate sul tipo di fonte energetica impiegata per la sua produzione. Tra queste si annoverano, ad esempio, l'idrogeno rosa, prodotto mediante elettrolisi dell'acqua alimentata da energia nucleare, e l'idrogeno giallo, ottenuto tramite elettrolisi utilizzando elettricità proveniente dal mix elettrico nazionale o da fonti a basse emissioni.

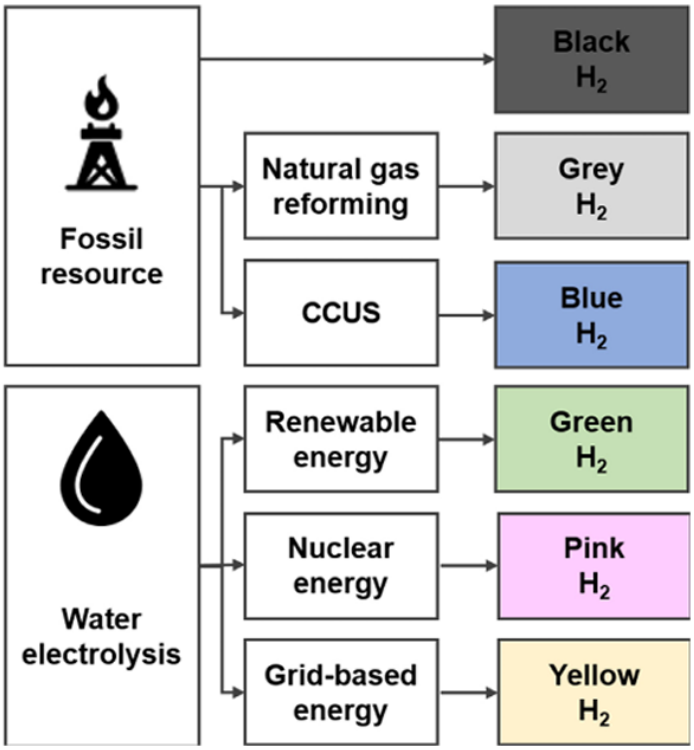


Figura 1.05 Classificazione dei diversi tipi di idrogeno in base al metodo di produzione [17].

1.3.2 Principali metodi di produzione dell'idrogeno

I processi di produzione dell'idrogeno possono essere suddivisi in tre grandi famiglie: processi chimici, elettrochimici e termochimici.

- Il reforming del metano con vapore acqueo (SMR) che rappresenta il metodo più utilizzato a livello industriale. In questo processo, il metano reagisce con il vapore ad alte temperature producendo idrogeno e monossido di carbonio, che viene successivamente convertito in CO_2 attraverso la reazione di water-gas shift.
- L'elettrolisi dell'acqua che consiste nella scissione dell'acqua in idrogeno e ossigeno mediante l'applicazione di energia elettrica. Se alimentata da fonti rinnovabili, consente la produzione di idrogeno a zero emissioni dirette. Le

principali tecnologie includono elettrolizzatori alcalini, PEM (Proton Exchange Membrane) e ad ossidi solidi.

- I processi termochimici che sfruttano elevate temperature per produrre idrogeno a partire da materiali carboniosi o da acqua, spesso attraverso cicli chimici complessi. Questi processi includono la gassificazione e la pirolisi, e risultano particolarmente interessanti quando applicati a biomasse o rifiuti, poiché consentono la valorizzazione energetica di materiali di scarto. Tra i processi termochimici, la pirolisi riveste un ruolo di particolare interesse nel contesto di questa tesi. Essa permette la produzione di idrogeno attraverso la decomposizione termica di materiali organici in assenza di ossigeno, generando, oltre all'idrogeno, frazioni solide e liquide potenzialmente valorizzabili. Quando applicata a rifiuti plastici e materiali compositi, la pirolisi offre una soluzione che coniuga produzione di idrogeno e riciclo dei materiali, rappresentando un approccio innovativo e sostenibile.

1.4 La pirolisi

La pirolisi è un processo di degradazione termica dei materiali organici che avviene in assenza di ossigeno o in atmosfera inerte, generalmente azoto (N_2), al fine di prevenire fenomeni di combustione o ossidazione. Il calore fornito al materiale induce la rottura dei legami chimici e la conseguente formazione di specie molecolari più semplici. In funzione delle condizioni operative e della natura del materiale trattato, i prodotti della pirolisi si distribuiscono in tre principali frazioni: solida, liquida e gassosa [14]. La scelta delle condizioni di processo, in particolare temperatura, gradiente di riscaldamento e tempo di residenza, dipende sia dal tipo di rifiuto trattato sia dalla frazione che si intende valorizzare. In generale, la temperatura di esercizio della pirolisi è compresa tra 300 e 900 °C, mentre le velocità di riscaldamento possono variare su diversi ordini di grandezza. In base a tali parametri, il processo può essere classificato in differenti tipologie [15].

1.4.1 Tipologie di pirolisi

1. Pirolisi instantanea: è caratterizzata da rampe di riscaldamento molto elevate (> 500 °C·s^{-1}) e tempi di residenza inferiori a un secondo. Le rese dei prodotti dipendono fortemente dalla temperatura di reazione: a circa 500 °C si possono ottenere fino al 75% in peso di prodotti liquidi, mentre l'aumento della temperatura favorisce la formazione della frazione gassosa a scapito di quella liquida [16].
2. Pirolisi rapida: in questo processo il materiale di alimentazione viene portato rapidamente a temperature comprese tra 450 e 650 °C, con tempi di residenza tipicamente inferiori a 2 s e rampe di riscaldamento dell'ordine di 100 °C·s^{-1}. Tali condizioni permettono di massimizzare la produzione di olio pirolitico, limitando le reazioni secondarie di cracking [16].
3. Pirolisi lenta: nella pirolisi lenta si utilizzano rampe di riscaldamento molto basse (0,1–1 °C·s^{-1}) e tempi di ritenzione prolungati, che possono durare da diversi minuti fino a ore. Queste condizioni favoriscono la produzione di una frazione solida di elevata qualità, rendendo il processo adatto alla massimizzazione del char [16].
4. Pirolisi catalitica: prevede l'impiego di catalizzatori in grado di indirizzare selettivamente le reazioni chimiche, promuovendo fenomeni quali cracking, isomerizzazione, oligomerizzazione e aromatizzazione, e riducendo la probabilità di reazioni indesiderate. L'uso di catalizzatori consente di migliorare la qualità dei prodotti e, in alcuni casi, di aumentare la resa in idrogeno [16].

1.4.2 Influenza dei parametri di processo

Il prodotto finale della pirolisi e la distribuzione tra fase solida, liquida e gassosa dipendono da diversi parametri operativi.

La temperatura è il parametro più rilevante, poiché fornisce l'energia necessaria alla decomposizione termica del materiale. La resa in liquidi aumenta con la temperatura fino a circa 500–550 °C, oltre la quale tende a diminuire. La produzione di solidi è massima a

temperature più basse, intorno ai 350 °C, mentre la resa in gas aumenta progressivamente con l'incremento della temperatura [17]. Questo comportamento è attribuibile alla presenza di reazioni primarie e secondarie: a basse temperature prevalgono le reazioni primarie, che producono gas e vapori condensabili; con l'aumentare della temperatura diventano predominanti le reazioni secondarie, che favoriscono ulteriormente la formazione di prodotti gassosi [17].

In secondo piano troviamo la Velocità di riscaldamento elevate e un rapido raffreddamento dei vapori riducono la probabilità di reazioni secondarie, favorendo la formazione della frazione liquida e limitando il cracking verso gas [17].

Dimensione delle particelle di alimentazione

Poiché la materia organica è generalmente un cattivo conduttore di calore, il trasferimento termico avviene principalmente per conduzione. Particelle di dimensioni ridotte presentano una maggiore superficie specifica, migliorando il trasferimento di calore e aumentando la produzione di vapori e gas [17].

Flusso di gas inerte (N_2)

Un basso flusso di gas inerte aumenta il tempo di permanenza dei vapori, favorendo le reazioni secondarie e incrementando la resa in gas. Al contrario, flussi più elevati riducono il tempo di contatto e favoriscono la condensazione dei vapori in prodotti liquidi [17].

In condizioni operative ottimali, tipicamente a temperature intermedie (~500 °C) e con rampe di riscaldamento moderate, è possibile massimizzare la produzione di olio pirolitico, mentre temperature più elevate e tempi di residenza maggiori portano a una crescita della frazione gassosa, costituita principalmente da H_2, CO, e idrocarburi leggeri [17].

1.4.3 La pirolisi a livello industriale

Sebbene la pirolisi sia ancora considerata, in molti contesti, una tecnologia in fase di sviluppo e ottimizzazione, esistono già diversi impianti operativi su scala industriale distribuiti a livello globale. Negli ultimi anni, l'interesse verso questa tecnologia è cresciuto in modo significativo, grazie alla sua capacità di trattare rifiuti complessi e di produrre combustibili e intermedi chimici a valore aggiunto [18]. Attualmente, uno dei più grandi

impianti di pirolisi a livello mondiale si trova in Irlanda, con una capacità di trattamento pari a circa 75.000 tonnellate di rifiuti all'anno [19].

La ricerca industriale nel settore non si è arrestata e numerosi progetti mirano a rendere gli impianti di pirolisi energeticamente autosufficienti, sfruttando l'energia contenuta nelle frazioni gassose prodotte dal processo per coprire il fabbisogno energetico dell'impianto stesso, includendo sia le fasi di pretrattamento del materiale sia il processo di pirolisi vero e proprio. Un esempio significativo è rappresentato da un impianto in fase di sviluppo nei Paesi Bassi, progettato per trattare 5 tonnellate di biomassa all'ora, con l'obiettivo di massimizzare l'auto sostenibilità energetica del sistema [20].

Una variante tecnologica di crescente interesse è rappresentata dalla co-pirolisi, che consiste nel trattamento simultaneo di biomassa e rifiuti plastici. Questa strategia consente di migliorare sia la quantità sia la qualità dei prodotti ottenuti. Studi recenti hanno mostrato che l'aggiunta di catalizzatori a base di platino riduce la resa della frazione solida e aumenta quella della frazione liquida. Allo stesso tempo, la presenza di biomassa contribuisce a ridurre il contenuto di ossigeno nei liquidi prodotti e a favorire la formazione di composti aromatici, migliorando le proprietà energetiche del prodotto finale [21].

1.5 Materiali per la pirolisi: ruolo dei rifiuti plastici

La rapida diffusione dei materiali plastici, favorita dalle loro eccellenti proprietà in termini di leggerezza, resistenza meccanica e durabilità, ha comportato negli ultimi decenni un aumento significativo dei rifiuti plastici a livello globale. Sebbene tali materiali siano fondamentali in numerosi settori industriali e civili, la loro gestione a fine vita rappresenta una delle principali criticità ambientali attuali. I metodi tradizionali di smaltimento, quali discarica e incenerimento, sono associati a impatti ambientali rilevanti, tra cui emissioni di gas climalteranti e perdita irreversibile di risorse materiali ed energetiche [22], [23]. Il riciclo meccanico, pur essendo ampiamente diffuso, risulta efficace solo per flussi di rifiuti relativamente omogenei e poco contaminati, mentre mostra forti limitazioni nel trattamento di materiali complessi o compositi [23].



Figura 1.06 Accumulo di rifiuti plastici in una discarica [26].

In questo contesto, la pirolisi si configura come una tecnologia di particolare interesse, in quanto consente di trattare feedstock plastici eterogenei, riducendo la necessità di una separazione preliminare spinta e permettendo la valorizzazione energetica e chimica dei rifiuti [22], [23]. Dal punto di vista chimico, le plastiche sono costituite prevalentemente da catene polimeriche a base di carbonio e idrogeno. Durante il processo di pirolisi, tali catene vengono scisse attraverso reazioni di cracking termico, generando una miscela di idrocarburi leggeri, oli pirolitici e gas combustibili. La distribuzione dei prodotti dipende fortemente dalla tipologia di polimero, dalle condizioni operative e dalla presenza di additivi o cariche di rinforzo [23].

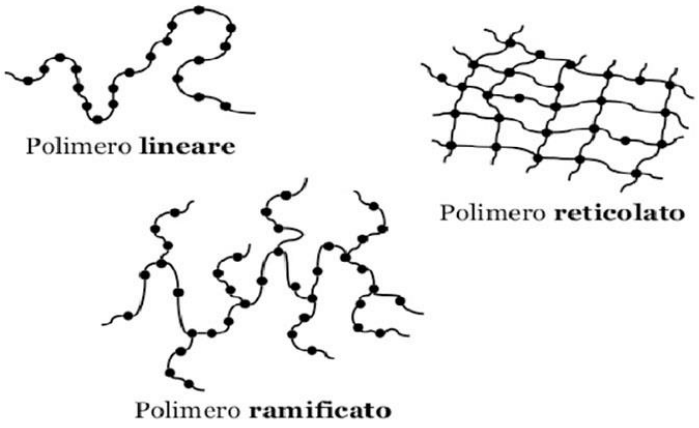


Figura 1.07 Classificazione dei polimeri in base alla catena [29].

1.5.1 Materiali plastici rinforzati con la fibra di carbonio

Tra le diverse categorie di rifiuti plastici, un'attenzione crescente è rivolta ai materiali compositi polimerici, in particolare ai materiali rinforzati con fibra di carbonio (Carbon Fiber Reinforced Polymers, CFRP). Tali materiali sono ampiamente utilizzati in settori ad alte prestazioni, come aerospazio, automotive e nautica, grazie alle loro elevate proprietà meccaniche e strutturali. Tuttavia, la loro struttura complessa, costituita da una matrice polimerica e da fibre di rinforzo ad alto valore, rende estremamente difficoltoso il riciclo mediante tecniche convenzionali [24], [25].

Numerosi studi evidenziano come la pirolisi rappresenti una delle soluzioni più promettenti per il riciclo dei CFRP, in quanto consente la degradazione della matrice polimerica e il recupero delle fibre di carbonio con proprietà residue confrontabili a quelle delle fibre vergini, rendendole potenzialmente riutilizzabili in nuovi materiali compositi [25], [26]. Parallelamente, la decomposizione della matrice polimerica porta alla formazione di frazioni liquide e gassose, contribuendo alla valorizzazione energetica del materiale di scarto.



Figura 1.08 Cimitero di aerei militari dismessi [33].

Nel contesto del presente lavoro, l'attenzione è focalizzata in particolare sulla frazione gassosa ottenuta dalla pirolisi dei materiali plastici rinforzati con fibra di carbonio, in quanto potenziale fonte di idrogeno utilizzabile come vettore energetico. Questo approccio consente di coniugare il riciclo dei materiali ad alto valore con la produzione di un combustibile a basse emissioni, rappresentando una soluzione integrata dal punto di vista ambientale ed energetico.

2 Obiettivo

Le tecnologie di pirolisi attualmente impiegate nelle industrie per il riciclo dei materiali plastici rinforzati con fibra di carbonio (CFRP) sono prevalentemente orientate al recupero delle fibre di carbonio, considerate il componente a maggior valore economico. In tali approcci industriali, la frazione volatile derivante dalla degradazione della matrice polimerica viene spesso ossidata o rilasciata in atmosfera, visto il suo basso rendimento, determinando la formazione di emissioni significative di anidride carbonica (CO_2). Di conseguenza, sebbene la pirolisi convenzionale consenta il recupero dei materiali, essa non

risolve pienamente le criticità ambientali legate alle emissioni climalteranti. Alla luce di questi limiti, il presente lavoro di tesi si pone l'obiettivo di sviluppare e analizzare un approccio alternativo alla pirolisi convenzionale dei CFRP, provenienti nel nostro caso dal settore dei trasporti, pezzi di aereo, automobili e barche, finalizzato non solo al recupero delle fibre di carbonio, ma soprattutto alla valorizzazione controllata della frazione volatile al fine di massimizzare la produzione di idrogeno, utilizzabile come combustibile, e minimizzare la formazione di CO_2.

In particolare, la tesi si concentra sullo studio sperimentale di un processo di pirolisi a due stadi, realizzato in ambiente di laboratorio, che prevede:

un primo reattore operante a temperature fino a 500 °C, destinato alla decomposizione termica del CFRP e alla separazione della matrice polimerica dalle fibre di carbonio, e un secondo reattore operante a temperature elevate, fino a 900 °C, nel quale vengono convogliate le frazioni volatili prodotte nel primo stadio, con l'obiettivo di favorire ulteriori reazioni di cracking termico e reforming, incrementando la resa dell'idrogeno. Ovviamente la pianta verrà descritta nei capitoli successivi in modo dettagliato.

2.1 Idrogeno come combustibile

L'idrogeno ricavato può essere utilizzato come combustibile di grande interesse per applicazioni nei motori a combustione interna (Internal Combustion Engine, ICE), grazie a una combinazione di proprietà fisiche e termo-chimiche uniche rispetto ai combustibili convenzionali, che si possono osservare nelle seguenti figure.

Fuel	Lower Heating Value LHV [MJ/kg]	Stoichiometric A/F ratio	Energy Parametre LHV / A/F [MJ/kg]
Gasoline	44,0	14,6	3,01
Diesel	42,5	14,5	2,93
Methanol	20,0	6,5	3,07
Ethanol	27,0	9,0	3,00
Natural gas	50,0	17,2	2,90
Hydrogen	120,0	34,3	3,50

Figura 2.01 Confronto tra combustibili in termini di potere calorifico inferiore e rapporto aria-combustibile stechiometrico [34].

Property	Hydrogen	CNG	Gasoline	Diesel
Carbon content (mass %)	0	75[e]	84	86
Lower heating value (MJ/kg)	119.7	45.8	44.8	42.5
Density[a,b] (kg/m³)	0.089	0.72	730–780	830
Volumetric energy content[a,b] (MJ/m³)	10.7	33.0	33×10^3	35×10^3
Molecular weight	2.016	16.043[e]	~110	~170
Boiling point[a] (K)	20	111[e]	298–488	453–633
Auto-ignition temperature (K)	858	813[e]	~623	~523
Minimum ignition energy in air[a,d] (mJ)	0.02	0.29	0.24	0.24
Stoichiometric air/fuel mass ratio	34.5	17.2[e]	14.7	14.5
Stoichiometric volume fraction in air (%)	29.53	9.48	~2[f]	–
Quenching distance[a,c,d] (mm)	0.64	2.1[e]	~2	–
Laminar flame speed in air[a,c,d] (m/s)	1.85	0.38	0.37–0.43	0.37–0.43[g]
Diffusion coefficient in air[a,b] (m²/s)	8.5×10^{-6}	1.9×10^{-6}	–	–
Flammability limits in air(vol%)	4–76	5.3–15	1–7.6	0.6–5.5
Adiabatic flame temperature[a,c,d] (K)	2480	2214	2580	~2300

Figura 2.02 Confronto delle principali proprietà fisiche e di combustione tra idrogeno e combustibili convenzionali [34].

Dal punto di vista energetico, esso è caratterizzato da un valore del potere calorifico inferiore (LHV) molto elevato su base massica, pari a circa 120 MJ/kg, nettamente superiore a quello di benzina e gasolio. Tuttavia, la sua bassissima densità allo stato gassoso comporta un contenuto energetico volumetrico significativamente inferiore, con implicazioni rilevanti in termini di stoccaggio e autonomia del veicolo [27].

Un aspetto particolarmente vantaggioso per l'impiego nei motori ICE è il rapporto tra il potere calorifico inferiore e il rapporto stechiometrico aria-combustibile, che risulta superiore rispetto a quello degli idrocarburi. Tale caratteristica può tradursi in un potenziale incremento dell'efficienza del ciclo motore. Inoltre, l'idrogeno presenta una velocità di combustione laminare molto elevata (circa 1,85 m/s), che favorisce una rapida propagazione del fronte di fiamma e consente di avvicinare il processo di combustione a una trasformazione quasi isocora. Questo comportamento permette di raggiungere elevate pressioni e temperature di picco, con benefici in termini di rendimento termodinamico [27].

Un ulteriore elemento distintivo è l'ampiezza dei limiti di infiammabilità in aria, che si estendono approssimativamente dal 4% al 76% in volume. Questa caratteristica consente il funzionamento del motore con miscele estremamente magre, fino a rapporti di equivalenza dell'ordine di 0,2, senza incorrere in problemi di combustione incompleta. Il funzionamento

in condizioni di miscela magra permette di migliorare l'efficienza del ciclo grazie all'aumento del rapporto dei calori specifici del fluido di lavoro e alla riduzione dei fenomeni di dissociazione chimica, oltre a limitare le perdite di calore associate alla combustione [27].

Dal punto di vista del mixing aria-combustibile, l'elevato coefficiente di diffusione dell'idrogeno in aria, circa quattro volte superiore a quello del gas naturale, favorisce una rapida miscelazione all'interno del cilindro. Questo aspetto può contribuire a una combustione più omogenea e a una riduzione dei consumi specifici di combustibile. Inoltre, l'idrogeno rimane in fase gassosa fino a temperature estremamente basse (circa 20 K), riducendo i problemi di inefficienza associati all'avviamento a freddo, tipici dei combustibili liquidi [27].

Nonostante i numerosi vantaggi, l'impiego dell'idrogeno nei motori ICE presenta anche alcune criticità. L'elevata temperatura adiabatica di fiamma può favorire la formazione di ossidi di azoto (NOx), in particolare a carichi elevati. Tuttavia, la possibilità di operare con miscele magre o con elevati tassi di ricircolo dei gas di scarico (EGR), resa possibile dall'ampio intervallo di infiammabilità, consente di mitigare tali emissioni grazie all'effetto di diluizione e alla riduzione della temperatura dei gas combusti. Rimangono comunque sfide rilevanti nella gestione delle emissioni di NOx e della stabilità della combustione durante le condizioni transitorie del motore [27].

Dal punto di vista della resistenza al battito in testa, l'idrogeno presenta una temperatura di autoaccensione elevata e un numero di ottano molto alto (RON $\geq$ 130), rendendo teoricamente possibile l'adozione di rapporti di compressione elevati. Tuttavia, la bassissima energia minima di innesco, circa un ordine di grandezza inferiore rispetto a quella dei combustibili idrocarburici, rende il combustibile particolarmente sensibile all'accensione indesiderata in presenza di punti caldi all'interno della camera di combustione. Ciò può comportare una perdita di controllo della fase di combustione, fenomeni di detonazione e potenziali danni meccanici [27].

Infine, la ridotta distanza di quenching dell'idrogeno rispetto ai combustibili convenzionali implica che la fiamma possa propagarsi più vicino alle pareti del cilindro prima di estinguersi. Questo fenomeno comporta gradienti termici più elevati in prossimità delle superfici della camera di combustione e può determinare un incremento delle perdite di calore, con un impatto negativo sull'efficienza complessiva del motore [27].

Nel settore dei trasporti, abbiamo un'altra tipologia di propulsori che utilizzano l'idrogeno come combustibile: le celle a combustibile. I veicoli fuel cell emettono allo scarico solo vapore acqueo e hanno generalmente una maggiore efficienza rispetto ai motori a combustione interna. Tuttavia, il divario dell'efficienza si riduce ai carichi elevati.

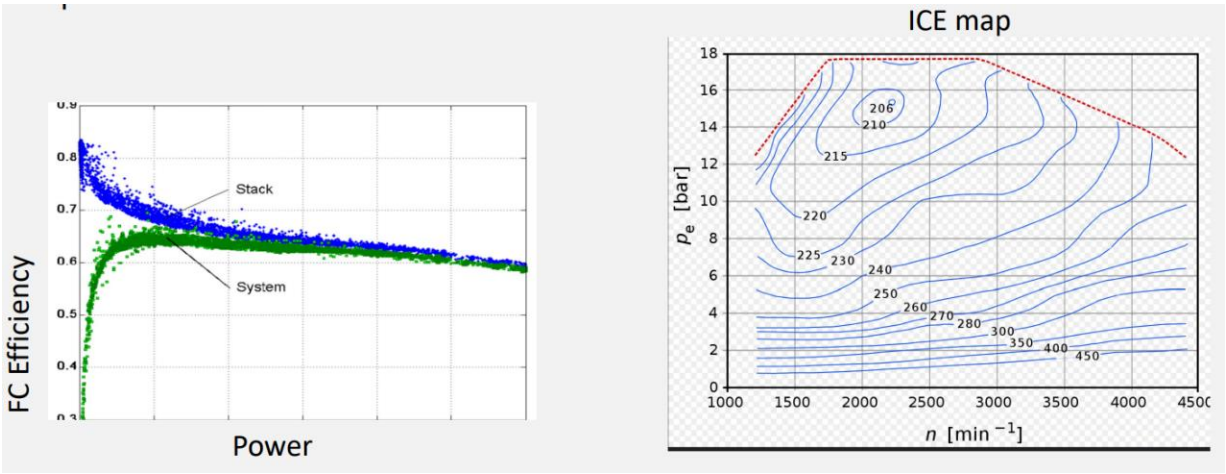


Figura 2.03 Confronto tra l'efficienza di una fuel cell e la mappa di funzionamento di un motore a combustione interna [27].

Si può osservare dalle due figure in comparazione, come la potenza nominale, sia lontana dalla massima efficienza, per i veicoli fuel cell, ed inoltre quest'ultima è caratterizzata da un andamento decrescente all'aumentare della potenza. Per quanto riguarda gli H2 ICE invece, vediamo che nonostante i carichi elevati, il rendimento sia alto. Per tanto, per applicazioni con fattore di carico elevato, il motore a combustione interna risulta la direzione migliore, dovuta anche ai ridotti costi di realizzazione rispetto ai veicoli FC. In aggiunta, la tecnologia H2 ICE può utilizzare impianti di produzione esistenti, senza il bisogno di effettuare importanti modifiche.

3 Analisi dei rischi

Poiché il progetto ha natura sperimentale, le attività di laboratorio possono comportare rischi legati sia all'impiego di apparecchiature ad alta temperatura e gas tecnici, sia alla manipolazione di materiali e prodotti potenzialmente nocivi. La presente sezione sintetizza

i principali rischi identificati, le possibili conseguenze su persone e ambiente e le misure di prevenzione e mitigazione adottabili. Una valutazione preventiva strutturata (ad esempio tramite matrice probabilità–gravità) consente di individuare criticità prima dell'avvio delle prove e di ridurre la probabilità di eventi indesiderati.

Tabella 3.1 Matrice gravità-probabilità.

Rischio	Possibilità	Gravità	PxG	Classe	Mitigazioni principali
Perdite da linee/bombole (N_2 o gas prodotti)	3	4	12	Alto	test perdite (acqua/sapone), cappe/ventilazione, serraggi, procedure cambio
Inalazione di gas nocivi (CO/composti volatili)	2	5	10	Alto	sensori/monitoraggio, cappe, evacuazione, DPI respiratori quando richiesti
Incendio da gas combustibili (H_2 / volatili)	2	5	10	Alto	sistemi chiusi, cappe, assenza inneschi, procedure emergenza, estintori
Ustioni da superfici calde (reattori/forni)	3	3	9	Medio	guanti termici, pinze, segnaletica caldo, procedure di raffreddamento
Ustioni chimiche (prodotti/condense)	2	4	8	Medio	guanti idonei, occhiali, lavaocchi, SDS, gestione reagenti
Blackout durante prova (perdita dati / danni strumentali)	2	4	8	Medio	salvataggi frequenti, UPS dove possibile, procedure di shutdown controllato
Rischio "qualità risultati" (alta deviazione / prove non valide)	3	2	6	Medio	ripetizioni, calibrazioni, controllo condizioni, tracciabilità
Errore procedurale (sequenze errate, manovre improprie)	3	3	9	Medio	checklist, training, supervisione, SOP

Scale

Probabilità (P)

1 = Rara ;2 = Improbabile ;3 = Possibile ;4 = Probabile ;5 = Molto probabile

Gravità (G)

1 = Trascurabile ;2 = Lieve ;3 = Moderata ;4 = Grave ;5 = Critica

Indice di rischio (R) = P × G (da 1 a 25)

Classi di rischio

- Basso (1–4): accettabile, mantenere controlli standard
- Medio (5–9): richiede misure operative e supervisione
- Alto (10–16): richiede mitigazioni specifiche e autorizzazione/controlli stringenti
- Critico (17–25): non accettabile senza riduzione del rischio

3.1 Misure generali di sicurezza in laboratorio

Le norme di comportamento in laboratorio costituiscono la prima barriera di prevenzione. È vietato mangiare, bere o fumare nelle aree di lavoro; l'utilizzo di cuffie o dispositivi che riducano l'attenzione all'ambiente circostante deve essere evitato. È inoltre opportuno non indossare bracciali, collane o altri oggetti che possano impigliarsi in componenti o organi in movimento. Tutti i laboratori devono essere dotati di dispositivi di emergenza (docce e lavaocchi) e il personale deve conoscerne ubicazione e modalità d'uso.



Figura 3.01 Doccia di emergenza con lavaocchi per la sicurezza in laboratorio.

3.1.1 Dispositivi di protezione individuale (DPI)

Durante le attività sperimentali è obbligatorio indossare abbigliamento idoneo: pantaloni lunghi, calzature chiuse e camice/grembiule correttamente allacciato. L'uso dei guanti deve essere coerente con il rischio specifico (termico, chimico, meccanico) e, ove richiesto, devono essere utilizzati occhiali di protezione e mascherina/respiratore. I capelli lunghi devono essere raccolti o coperti, per evitare contaminazioni delle prove e rischi di impigliamento.

3.1.2 Rischi da contaminazione e inalazione di composti

La produzione o la presenza di composti potenzialmente nocivi richiede il monitoraggio continuo degli ambienti. Dove previsto, devono essere impiegati misuratori (ad esempio sensori di CO o altri gas) con allarme acustico; al superamento delle soglie di sicurezza è necessario interrompere le attività, aumentare la ventilazione (aprendo finestre e attivando sistemi di aspirazione) ed evacuare se necessario.
Per contaminanti depositati su superfici, mani o indumenti, è essenziale l'uso corretto dei guanti e il lavaggio accurato delle mani. La rimozione dei guanti deve avvenire evitando il contatto della parte esterna con la pelle.

3.1.3 Bombole di gas pressurizzate

L'utilizzo di bombole comporta rischi meccanici (pressione) e chimici (tipo di gas). Prima dell'apertura di una bombola è necessario verificare l'integrità del sistema, la corretta installazione del regolatore e la stabilità della bombola (vincolata con catena o supporto). Durante l'apertura, è opportuno non posizionarsi frontalmente al regolatore di pressione. Le bombole non devono essere movimentate con regolatori collegati e in pressione. La sostituzione delle bombole deve essere gestita da personale autorizzato o dal responsabile di laboratorio.

3.1.4 Perdite di gas

Nel lavoro sperimentale con gas tecnici esiste la possibilità di perdite, soprattutto durante fasi di cambio componenti (ad esempio adsorbitori, linee, raccordi). Una procedura semplice ed efficace di controllo consiste nell'alimentare con gas inerte (es. N_2) e verificare eventuali fughe tramite soluzione acqua–sapone, evidenziando la formazione di bolle. In caso di perdita, la prova deve essere fermata e il sistema messo in sicurezza prima di riprendere le attività.

3.2 Gestione degli incidenti più comuni

Anche in caso di incidente lieve, è necessario intervenire con prontezza e seguire le procedure.

- Ustioni termiche (incluse da criogenici come azoto liquido): raffreddare immediatamente la zona interessata (tipicamente con acqua corrente per almeno 10 minuti), valutare l'estensione e applicare un trattamento idoneo secondo protocollo interno; contattare il personale responsabile in caso di lesioni estese.
- Ustioni chimiche (acidi o basi): rimuovere eventuali indumenti contaminati, lavare abbondantemente con acqua e utilizzare, se previsti, trattamenti specifici. In caso di contatto con gli occhi, usare immediatamente il lavaocchi e richiedere assistenza medica.

Per i rischi specifici associati a reagenti e prodotti (gas e composti generati), si rimanda alle Schede di Sicurezza (SDS) incluse nell'allegato dedicato, che riportano classificazione del pericolo, frasi H/P e misure di primo soccorso. Poiché si opera con gas, uno degli scenari più critici è l'inalazione, che può determinare effetti acuti o cronici a seconda della sostanza e della concentrazione.

3.3 Rischi legati alla metodologia sperimentale

3.3.1 Interruzione di corrente

Un blackout può compromettere la continuità delle prove e causare perdita di dati. Inoltre, alcune apparecchiature (ad esempio analizzatori elementari o sistemi con forno ad alta temperatura) richiedono temperature di mantenimento elevate; un raffreddamento rapido può danneggiare componenti interni e aumentare i tempi di ripristino. È quindi opportuno prevedere, ove possibile, procedure di salvataggio dati e protocolli di "shutdown" sicuro.

3.3.2 Mancato rispetto delle procedure operative

Il mancato rispetto delle procedure aumenta sensibilmente il rischio di incidenti (ustioni, contaminazione, rotture). Ad esempio, utensili e contenitori che operano ad alta temperatura (come crogioli o componenti di TGA) devono essere gestiti con pinze e guanti idonei e, se richiesto, sottoposti a pretrattamenti (muffola) secondo protocollo.

3.3.3 Metodologia 5S e gestione del laboratorio

L'adozione della metodologia 5S (Ordine, Pulizia, Standardizzazione, Selezione, Miglioramento) consente di ridurre il rischio operativo attraverso un ambiente di lavoro ordinato, procedure chiare e tracciabilità dei materiali. La disponibilità immediata degli strumenti e la corretta collocazione del materiale riducono errori, tempi improduttivi e probabilità di incidenti; la registrazione dei prelievi e spostamenti di attrezzature migliora il controllo e la responsabilità operativa.

3.4 Rischi di progetto e impatti

Oltre ai rischi strettamente operativi, esistono rischi connessi alla gestione del progetto sperimentale:

- Ritardi e aumento dei costi: guasti delle apparecchiature, indisponibilità di materiali o errori operativi possono generare ritardi e costi aggiuntivi (riparazioni, ripetizione prove).
- Qualità dei risultati: è possibile ottenere misure con elevata deviazione o non osservare le modifiche attese nei prodotti (ad esempio liquidi invariati o contenuto di alogeni non ridotto), rendendo necessaria una revisione del protocollo.
- Impatto ambientale: emissioni non controllate o gestione non corretta dei prodotti possono aumentare l'impatto ambientale complessivo; è quindi necessario prevedere sistemi di contenimento, trattamento e smaltimento secondo normativa.

Infine, l'impiego di una matrice di rischio (probabilità–gravità) e la revisione preventiva del piano sperimentale rappresentano strumenti utili per identificare criticità e ridurre l'insorgenza di problemi imprevisti prima dell'avvio delle attività.

4 Benefici

L'esigenza di promuovere una crescita economica che fosse al tempo stesso sostenibile e rispettosa dell'ambiente ha iniziato ad affermarsi nei primi anni Settanta, quando è emersa una crescente consapevolezza dei limiti del modello di sviluppo tradizionale. In quel periodo, la società ha compreso che un utilizzo indiscriminato delle risorse naturali avrebbe potuto condurre, nel lungo termine, a gravi conseguenze per l'equilibrio dell'ecosistema terrestre. Da tale presa di coscienza ha avuto origine il concetto di sostenibilità, che da allora è entrato stabilmente nel dibattito scientifico, politico ed economico [28].



Figura 4.01 I 17 Sustainable Developmente Goals SDGs delle Nazioni Unite [28].

In questo contesto si inserisce l'Agenda 2030 per lo Sviluppo Sostenibile, adottata il 25 settembre 2015 dall'Assemblea Generale delle Nazioni Unite e sottoscritta dai governi dei 193 Paesi membri. Tale agenda rappresenta un programma d'azione globale volto a promuovere il benessere delle persone, la salvaguardia del pianeta e una prosperità condivisa.

Elemento centrale dell'Agenda 2030 sono i 17 Obiettivi di Sviluppo Sostenibile (Sustainable Development Goals, SDGs), articolati in 169 traguardi specifici. Essi costituiscono un'evoluzione degli Obiettivi di Sviluppo del Millennio (Millennium Development Goals, MDGs), con l'intento di portare a compimento gli obiettivi che non erano stati pienamente raggiunti in precedenza [28].

Gli SDGs affrontano in maniera integrata alcune delle principali sfide globali, tra cui la riduzione della povertà, la sicurezza alimentare e la mitigazione dei cambiamenti climatici. Tali obiettivi hanno carattere universale, coinvolgendo tutti i Paesi e tutte le fasce della popolazione, con il principio fondamentale di non escludere nessuno dal percorso verso uno sviluppo sostenibile a scala globale.

5 Metodologia sperimentale

5.1 Caratterizzazione del campione

Il materiale oggetto del presente studio è costituito da rotoli di CFRP o più comunemente prepreg (Carbon Fiber Reinforced Polymer) forniti dall'azienda Gurit, produttore internazionale di materiali compositi avanzati per applicazioni industriali e strutturali. I campioni analizzati non sono materiali vergini, ma prepreg a fine vita utile, provenienti da scarti di produzione o da componenti dismessi utilizzati in settori ad alte prestazioni, quali l'aeronautica, il settore dei trasporti e delle macchine industriali. Il campione fornito si presenta sotto forma di rotoli di laminati in fibra di carbonio impregnati (66%) con resina termoindurente epoxi (34%), come mostrato in Figura 5.1. Tali materiali, una volta superata la vita utile o non più idonei all'impiego strutturale, rappresentano una frazione significativa dei rifiuti compositi difficilmente riciclabili mediante le tecnologie convenzionali.

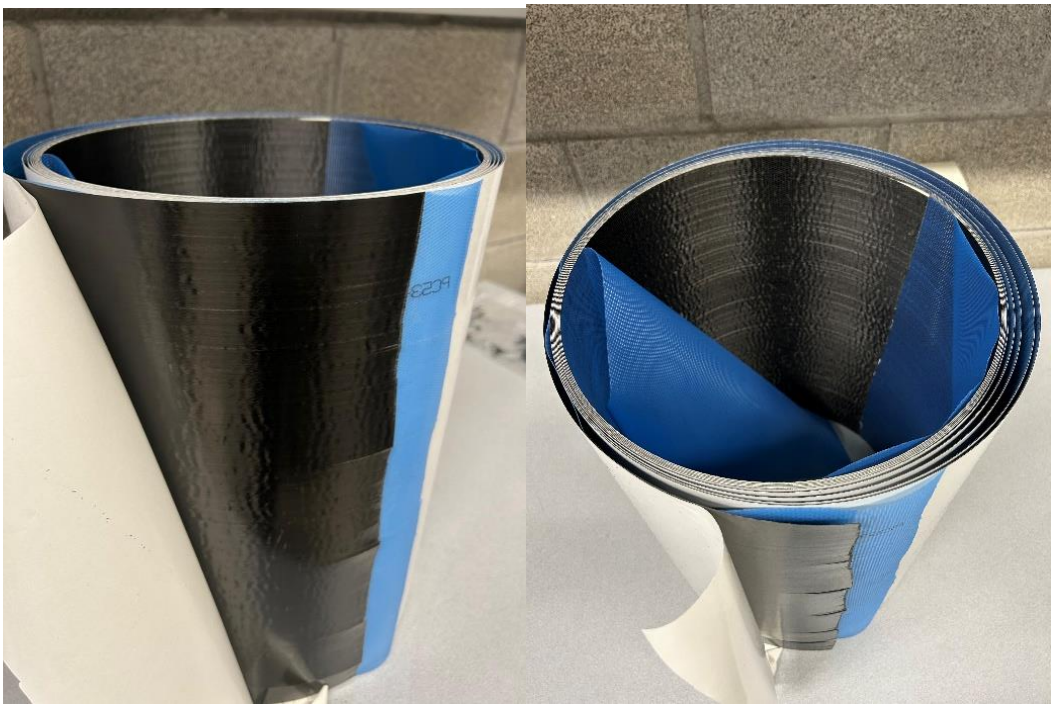


Figura 5.01 Rotolo di prepreg fornito dall'impresa Gurit

La caratterizzazione del campione rappresenta una fase preliminare fondamentale per l'interpretazione dei risultati sperimentali del processo di pirolisi a due stadi. Attraverso un insieme di analisi chimico-fisiche è possibile determinare la composizione del materiale di partenza, stimare le rese teoriche dei prodotti di pirolisi e valutare il contenuto energetico dei prodotti solidi, liquidi, e gassosi ottenuti. In questo capitolo vengono descritte le metodologie adottate per la caratterizzazione del campione di prepreg, comprendenti varie tipologie di analisi. Al fine di garantire l'affidabilità e la riproducibilità dei risultati ottenuti, ciascuna tipologia di prova sperimentale eseguita sul campione di prepreg è stata effettuata in triplicato. L'esecuzione di tre repliche per ogni analisi, cioè TGA, CHN, XRF, determinazione del potere calorifico e analisi degli alogeni, ha consentito di verificare la coerenza dei dati, ridurre l'incertezza sperimentale e valutare la dispersione delle misure attraverso il calcolo della deviazione standard. Tale approccio metodologico risulta fondamentale in ambito sperimentale, in quanto permette di confermare la stabilità dei risultati e di assicurare che le conclusioni tratte in merito al comportamento del materiale

durante la pirolisi siano basate su dati statisticamente consistenti e rappresentativi del campione analizzato.

5.1.1 Analisi immediata TGA

L'analisi immediata è stata condotta mediante analisi termogravimetrica (TGA), utilizzando uno strumento LECO TGA 500, dotato di una bilancia ad alta precisione. Durante il test, il campione viene sottoposto a un incremento controllato della temperatura nel tempo, in un'atmosfera definita di aria o azoto, mentre la variazione di massa viene registrata in funzione della temperatura.



Figura 5.02 Macchina utilizzata per l'analisi termogravimetrica

Questa analisi consente di determinare le principali frazioni costituenti del campione, ovvero:

I. Umidità: il campione viene riscaldato dalla temperatura ambiente fino a 105 °C in atmosfera di aria. La perdita di massa registrata in questo intervallo consente di calcolare il contenuto di umidità del materiale.

II. Materia volatile: successivamente, il campione viene riscaldato da 105 °C fino a 900 °C in atmosfera inerte di azoto. La perdita di massa in questa fase è associata alla decomposizione termica della matrice polimerica e alla formazione di composti volatili.

III. Ceneri: la determinazione del contenuto di ceneri viene effettuata a 700 °C in atmosfera ossidante. Il residuo finale rappresenta la frazione inorganica del campione.

IV. Carbonio fisso: il contenuto di carbonio fisso viene calcolato per differenza, sottraendo dalla massa iniziale le frazioni di umidità, materia volatile e ceneri.

L'analisi immediata fornisce una stima preliminare delle rese ottenibili nel processo di pirolisi. In particolare, la somma di umidità e materia volatile può essere considerata indicativa della frazione di prodotti gassosi e condensabili,

mentre la somma di carbonio fisso e ceneri rappresenta una stima approssimativa del residuo solido finale (char). Le prove sono state eseguite in conformità allo standard ASTM D7582-10, utilizzando campioni con massa compresa tra 0,5 e 5 g. Le principali specifiche tecniche dello strumento sono riportate nella seguente tabella.

Tabella 5.1 Parametri tecnici dello strumento LECO TGA-500

LECO TGA-500	
Dimensione del campione	0,5-5 g
Intervallo	0%-100%
Precisione	± % 0.5
Accuratezza	± % 0.5
Risoluzione	0,05% per un campione da 1 grammo

5.1.2 Analisi elementare

L'analisi elementare è stata impiegata per determinare il contenuto di carbonio (C), idrogeno (H), azoto (N) e zolfo (S) del campione. Questa tecnica è particolarmente rilevante per la caratterizzazione di materiali polimerici eterogenei, come il CFRP, in quanto consente di valutare la distribuzione degli elementi principali coinvolti nei processi di decomposizione termica e formazione dei prodotti di pirolisi. Il campione, prelevato e inserito in una capsula di stagno, viene introdotto in un forno di combustione e ossidato in atmosfera di ossigeno a una temperatura di circa 950 °C. I gas prodotti dalla combustione (CO_2, H_2O, NO_x e SO_2) vengono successivamente analizzati mediante spettrometria a infrarossi, utilizzando rivelatori specifici per ciascun componente, operanti a diverse lunghezze d'onda.

Prima dell'esecuzione delle misure, vengono effettuati test preliminari a vuoto (blank) per verificare le condizioni operative dell'apparecchiatura. I test blank vengono ripetuti tre volte e, qualora la deviazione standard dei valori di carbonio, idrogeno e azoto risulti inferiore a 0,003, i risultati vengono considerati validi come riferimento di base. La calibrazione dello strumento viene eseguita utilizzando un campione standard di acido etilendiamminotetraacetico (EDTA), caratterizzato da una composizione elementare nota.



Figura 5.03 Macchina utilizzata per l'analisi elementare

Le analisi sono state condotte mediante un analizzatore automatico LECO TruSpec CHNS, conforme allo standard ASTM D573-16, dotato di rivelatori a infrarossi. Le temperature di combustione primaria e secondaria sono rispettivamente pari a 950 °C e 1350 °C. Le principali specifiche tecniche dello strumento sono riportate in Tabella 5.2

Misuratore elementare				
Dimensione minima del campione	8 mg			
Tempo di analisi				
CHN	10 minuti			
CHNS	3 minuti			
Forno di combustione	Resistenza			
	Carbonio	Idrogeno	Azoto	Zolfo
Precisione	0,5% RSD (25 ppm)	1.0 RSD (100 ppm)	0,5 RSD (40 ppm)	< 1% RSD (0,02 ppm)
Intervallo	0,005-50% (50 ppm)	0,02-50% (200 ppm)	0,008-100% (80 ppm)	0,04-65% (400 ppm)
Temperature di combustione primaria e secondaria				
CHN				
CHNS				
Gas necessari				
Gas vettore	He (purezza 99,99%)			
Gas necessario per la combustione	Ossigeno (99,99%)			
Gas per pneumatico	Aria compressa			

Tabella 5.2 Specifiche tecniche della macchina LECO TruSpec CHNS

5.1.3 Determinazione del potere calorifico superiore

Il potere calorifico superiore (PCS) rappresenta la quantità di calore rilasciata dalla combustione completa di un chilogrammo di campione a 25 °C, assumendo che l'acqua prodotta sia presente in fase liquida. Tale parametro fornisce un'indicazione diretta del contenuto energetico del materiale ed è stato determinato sia per il campione iniziale sia per i prodotti solidi e liquidi ottenuti dagli esperimenti di pirolisi. Le misure sono state effettuate mediante un calorimetro automatico LECO AC-500, in conformità alla norma ASTM D3286-96. Durante il test, una massa pari a circa 1 g di campione viene collocata in un crogiolo metallico e inserita in una bomba calorimetrica, che viene successivamente riempita con ossigeno fino a una pressione di 20 bar, al fine di garantire una combustione completa.

L'energia termica rilasciata viene trasferita all'acqua che circonda la bomba e la variazione di temperatura viene misurata mediante un sistema di termocoppie ad alta precisione.



Figura 5.04 Macchina utilizzata per l'analisi del potere calorifico superiore




Figura 5.05 e 5.6 a sinistra il calorimetro con il recipiente interno e il sistema di accensione, a destra la camera di combustione sigillata in acciaio, progettata per operare ad alta pressione e temperatura.

Prima dell'esecuzione delle prove, viene effettuata una misura preliminare utilizzando un campione standard (gasolio), al fine di verificare il corretto funzionamento dell'apparecchiatura. Le principali specifiche operative del calorimetro sono riportate in Tabella 5.3.

Tabella 5.3 Specifiche tecniche della LECO AC-500

Pompa di calore automatica	
Metodo	Metodo 1
Dimensione del campione	0,5-1 g
Intervallo	Da 6000 a 15000 BTU/lb (per un campione da 1 g)
Precisione	0,05% RSD (1 g di acido benzoico)
Risoluzione	1 BTU/libbra = 1 J/g
Tempo di analisi	
Modalità di precisione	8 minuti
Modalità di anteprima	4,5-7 minuti
Temperatura	
Risoluzione di misura	0,00025 °C
Temperatura ambiente	13-23 °C
Gas richiesto	Ossigeno (purezza 99,9%)
Quantità d'acqua richiesta	16 L di acqua distillata

5.1.4 Analisi degli alogeni

Poiché il campione iniziale può contenere elementi alogenati, quali cloro, fluoro e bromo, potenzialmente dannosi per l'ambiente e per i processi industriali, è stata condotta un'analisi specifica per la determinazione del contenuto di alogeni. Tali elementi, infatti, possono generare specie altamente corrosive e tossiche durante i trattamenti termici e la combustione.

L'analisi è stata effettuata utilizzando i gas prodotti durante le prove calorimetriche. Dopo la determinazione del PCS, i gas di combustione vengono convogliati attraverso una

soluzione basica di idrossido di sodio (NaOH) 10 M, in grado di assorbire efficacemente gli alogenuri gassosi.

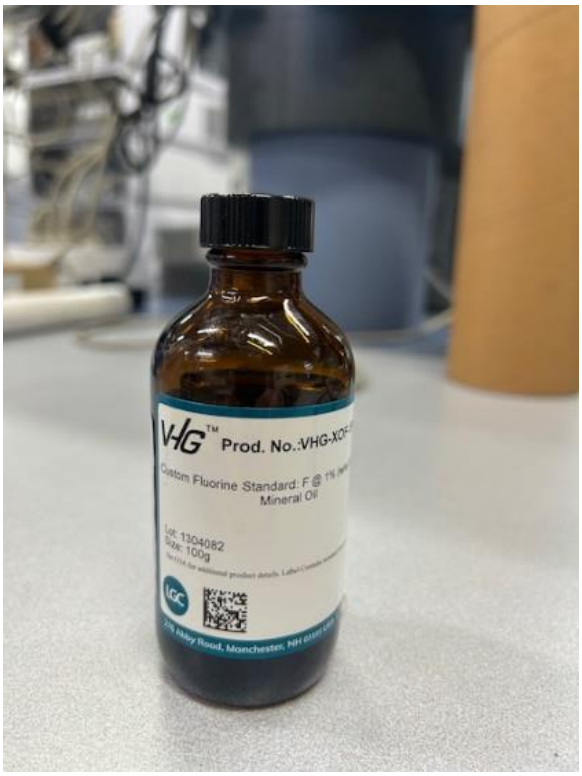


Figura 5.7 Soluzione basica di idrossido di sodio

La soluzione contenente gli alogenuri assorbiti viene successivamente analizzata mediante cromatografia ionica, utilizzando un cromatografo ionico Dionex ICS 3000, per la separazione e la quantificazione delle specie presenti.

Nel presente lavoro, l'analisi è stata focalizzata in particolare sulla determinazione del fluoro. Il sistema cromatografico è stato calibrato utilizzando standard con concentrazioni comprese tra 2,5 ppm e 2500 ppm. L'efficienza del processo di assorbimento è stata verificata mediante l'impiego di standard derivati dal petrolio con contenuto noto di fluoro pari all'1%, sottoposti allo stesso ciclo di combustione e analisi. Per ciascun ciclo analitico è stata determinata la percentuale di alogeni rilevata.

Tabella 5.4 Caratteristiche del cromatografo ionico Dionex IC 3000

Metro	Thermal conductivity detector (TCD)
Misuratore della temperatura	35 °C
Colonna anteriore	Ion Pac AG19 (4x50 mm)
Colonna	Ion Pac AS19 (4x250 mm)
Effluente	20 nM NaOH
Dispositivo di rimozione	Thermo Scientific Dionex AERS 500e (50 mA)

5.1.5 Analisi mediante fluorescenza a raggi X (XRF)

Al fine di determinare in modo non distruttivo la composizione elementare del campione, in particolare per quanto riguarda la presenza di elementi inorganici e di possibili contaminanti (metalli, alogeni, cariche minerali, residui catalitici), è stata effettuata un'analisi mediante spettrometria a fluorescenza a raggi X (X-Ray Fluorescence, XRF). Le misure sono state eseguite utilizzando uno spettrometro Rigaku NEX DE, strumento da laboratorio basato sull'eccitazione del campione mediante raggi X primari e sulla successiva rivelazione della radiazione fluorescente emessa dagli atomi eccitati. Ogni elemento chimico emette infatti fotoni X a energie caratteristiche, consentendo l'identificazione qualitativa e, previa calibrazione, la quantificazione degli elementi presenti nel campione.

La tecnica XRF presenta il vantaggio di essere non distruttiva, rapida e di non richiedere particolari pretrattamenti chimici del materiale, risultando particolarmente adatta all'analisi preliminare di materiali compositi e residui di pirolisi. Nel caso dei CFRP, essa consente di rilevare la presenza di elementi quali Si, Al, Ca, Fe, Na, K, Cl, Br e altri, associati a cariche inorganiche, additivi, fibre o contaminazioni di processo.

Per la calibrazione e la verifica dell'accuratezza strumentale è stato utilizzato un materiale di riferimento certificato (CRM), in particolare un campione di polietilene ad alta densità

(ERM-EC681m), fornito dalla Commissione Europea, caratterizzato da concentrazioni note di diversi elementi in traccia.

L'impiego di standard certificati consente di valutare la risposta strumentale, la ripetibilità delle misure e l'affidabilità dei risultati quantitativi. Le analisi sono state condotte in condizioni ambientali controllate, posizionando il campione solido direttamente nel portacampioni dello strumento. I dati acquisiti sono stati elaborati tramite il software proprietario Rigaku, che consente l'identificazione automatica dei picchi caratteristici e la stima delle concentrazioni elementari mediante curve di calibrazione.



Figura 5.7 Macchina utilizzata per l'analisi a raggi X

Tabella 5.5 Caratteristiche tecniche della macchina Rigaku

Numero di campioni	Fino a 6-10 campioni
Modalità operative	Automatico programmabile
Movimento	Torretta rotante motorizzata
Rotazione campione	Fino a 120 rpm
Diametro massimo	~24 mm
tipo di campione	Polveri, film sottili, liquidi e solidi

5.1.6 Analisi dei gas mediante cromatografia a gas (GC)

L'identificazione e la quantificazione dei prodotti volatili generati dal processo di pirolisi sono state effettuate mediante cromatografia gas (GC), utilizzando un cromatografo Agilent 7890A.

Il principio di funzionamento si basa sull'iniezione di un campione gassoso in una colonna cromatografica attraversata da un gas vettore (elio), all'interno della quale i diversi componenti vengono separati in funzione delle loro proprietà fisico-chimiche (polarità, peso molecolare, coefficiente di diffusione). I singoli composti eluiscono dalla colonna a tempi caratteristici (tempi di ritenzione) e vengono rivelati dai sensori, generando segnali proporzionali alla loro concentrazione.



Figura 5.9 Macchina utilizzata per l'analisi dei gas pirolitici

Lo strumento è equipaggiato con due differenti rivelatori: un rivelatore a conducibilità termica (TCD), impiegato per la determinazione dei gas permanenti (H_2, N_2, CO, CO_2), e un rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID), particolarmente sensibile ai composti idrocarburici (CH_4, C_2H_4, C_2H_6, ecc.).

Il sistema cromatografico è dotato di una colonna capillare HP-PLOT/Q (60 m × 320 µm × 0,0 µm), idonea alla separazione dei principali componenti gassosi prodotti in pirolisi. Il gas di trasporto utilizzato è elio ad elevata purezza (99,99%), con una pressione di esercizio pari a 0,390 MPa, una temperatura di 150 °C e una portata di 30 mL/min.

Il programma di temperatura del forno è stato impostato come segue: mantenimento iniziale a 40 °C per 9,5 minuti, incremento a 20 °C/min fino a 100 °C con mantenimento di 2,5 minuti, successivo aumento a 10 °C/min fino a 180 °C senza sosta isoterma, e infine incremento a 20 °C/min fino a 200 °C con mantenimento di 4 minuti. Il tempo totale di analisi per ciascuna iniezione risulta pari a 27,5 minuti.

Per quanto riguarda i rivelatori, il FID opera a una temperatura di 300 °C con portata di idrogeno pari a 45 mL/min, aria a 350 mL/min e azoto a 5 mL/min. Il TCD è mantenuto a 250 °C, con un flusso di riferimento di 10 mL/min e una portata di azoto pari a 5 mL/min.

Tabella 5.6 Caratteristiche del cromatografo Agilent 7890A.

Cromatografo dei Gas	
Programmazione del reattore	40° C per 9,5 minuti
	20°C/min fino al raggiungimento di 100°C
	10°C/min fino al raggiungimento di 180°C
	20°C/min fino al raggiungimento di 200°C
Tempo di esecuzione	27,5 minuti
Gas portatore	He (purezza 99,99%)
	Pressione 0,390 Mpa
	Temperatura 150°C
	Portata 30 ml/min
Colonna	HP-PLOT/QHP-PLOT-Q
	60 m x 320 µm x 0 µm
Rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID)	Temperatura 300°C
	Portata 45 ml/min
	Portata aria 350 ml/min
	Porata azoto 5 ml/min
Rivelatore a conducibilità termica (TCD)	Temperatura 250°C
	Portata di riferimento 10 ml /min
	Porata azoto 5 ml/min

Prima di ogni campagna di misura è stata eseguita la calibrazione del cromatografo mediante l'iniezione di una miscela standard di gas a concentrazione nota, con composizione simile a quella attesa nei prodotti di pirolisi.

La miscela di riferimento (Tabella 5.7) è costituita da CO_2 (15%), CO (25%), CH_4 (10%), C_2H_6 (2%), C_2H_4 (2%), N_2 (2%) e H_2 (44%), con un'incertezza relativa del 2% per ciascun componente. Tale calibrazione consente di determinare i fattori di risposta dei rivelatori e di garantire l'accuratezza della quantificazione.

Tabella 5.7 Composizione della miscela di riferimento per la calibrazione

Componente	**Concentrazione (peso in %)**	**Incertezza relativa (peso in %)**
CO_2	15	2
CO	25	2
CH_4	10	2
C_2H_6	2	2
C_2H_4	2	2
N_2	2	2
H_2	44	2

Prima di ogni analisi viene inoltre effettuata una prova in bianco, senza iniezione di gas, al fine di verificare l'assenza di contaminazioni e il corretto funzionamento del sistema cromatografico. Le concentrazioni dei singoli componenti presenti nei gas di pirolisi sono ricavate a partire dalle aree dei picchi nei cromatogrammi, rapportate ai fattori di calibrazione e al volume di gas iniettato.

A partire dalla composizione volumetrica dei gas, viene infine calcolato il potere calorifico superiore (PCS) della miscela, ottenuto come somma dei contributi energetici dei singoli componenti combustibili, ponderati sulle rispettive frazioni molari.

I dati ottenuti mediante cromatografia a gas costituiscono la base per il calcolo delle rese specifiche di idrogeno, per il bilancio di massa del processo e per il confronto tra pirolisi termica e pirolisi catalitica.

5.2 Caratterizzazione dei catalizzatori utilizzati nella pirolisi

Per migliorare l'efficienza del processo di pirolisi e favorire le reazioni di cracking e di formazione di idrogeno dai vapori termici generati, nel presente lavoro sono stati impiegati diversi catalizzatori a base di zeoliti, dove naturalmente anch'essi vengono analizzati per capire al meglio l'impiego, limitando l'analisi al solo utilizzo della apparecchiatura XRF. Le zeoliti sono materiali microporosi appartenenti alla famiglia degli alluminosilicati sintetici con struttura cristallina regolare e porosità ben definita, che conferisce loro una elevata area superficiale specifica, capacità di scambio ionico e siti acidi di Brønsted e Lewis, rendendoli particolarmente adatti come catalizzatori o supporti catalitici in una vasta gamma di reazioni di conversione dei composti organici [29].

5.2.1 Tipologie di catalizzatori

I catalizzatori selezionati per gli esperimenti di pirolisi del Prepreg includono:

- Zeolite γ: è una zeolite di tipo mesoporosa con elevata area superficiale e buona stabilità termica, frequentemente usata come supporto catalitico per reazioni di cracking, idrogenazione e reforming. Le zeoliti γ favoriscono l'accessibilità di molecole più pesanti ai siti attivi grazie alla maggiore porosità rispetto alle zeoliti totalmente microporose [30].
- Zeolite β: è un materiale zeolitico con struttura tridimensionale altamente aperta e un ampio network di pori, caratterizzato da un bilanciamento tra siti acidi forti e moderati. La zeolite Beta è ampiamente impiegata nella pirolisi catalitica di biomasse e di residui organici per promuovere reazioni di deossigenazione, cracking e aromatizzazione [31].

- Zeolite ZSM5 con rapporto SiO_2/Al_2O_3 = 50: la zeolite ZSM-5, nome derivante da “Zeolite Socony Mobil-5”, è un aluminosilicato con struttura tipo MFI caratterizzata da canali microporosi interconnessi. Questo reticolo favorisce la shape-selectivity e la formazione di prodotti leggeri dalle reazioni di cracking, rendendo ZSM-5 uno dei catalizzatori più utilizzati nel cracking catalitico e nella pirolisi catalitica [32].
- Zeolite ZSM5 con rapporto Si/Al = 23: la versione della zeolite ZSM-5 con un rapporto Si/Al più basso presenta un maggiore numero di siti acidi, il che può aumentare l’attività catalitica per reazioni di deossigenazione e cracking rispetto alle varianti ad alto silicio. Gli effetti dell’acidità e della porosità sulla performance catalitica di ZSM5 sono ben documentati in letteratura, con evidenze che legano la struttura dei siti attivi alla selettività verso diverse specie di prodotti [33].



Figura 5.10 Zeoliti fornite sotto forma di polvere

Tutte le zeoliti sopra descritte sono state fornite in forma di polvere fine, come tipico per materiali sintetici di elevata superficie specifica.

5.2.2 Preparazione fisica dei catalizzatori

Le polveri di zeolite così come fornite non potevano essere impiegate direttamente nel reattore tubolare a causa di problemi di fluidodinamica e di pressione. Polveri fini tendono infatti a comprimersi, ostruire il letto catalitico e causare cadute di pressione elevate. Per questo motivo, è stata adottata una procedura di formazione meccanica delle polveri al fine di ottenere granulati di dimensione controllata idonei al reattore.

Il processo di preparazione ha previsto le seguenti fasi:

1. Compattazione delle polveri: le zeoliti in polvere sono state trasformate in pastiglie compatte utilizzando una pressa manuale. Questa operazione aumenta la densità apparente del materiale e ne facilita la manipolazione.



Figura 5.11 Dispositivo di pressatura e pastiglia ricavata

Nell'immagine è visibile il dispositivo di pressatura, costituito da un telaio metallico con vite di compressione e piano d'appoggio per il materiale, e la rispettiva pastiglia ricavata.

2. Frantumazione e macinazione: le pastiglie così ottenute sono state successivamente ridotte in frammenti mediante un mortaio e pestello. Questo trattamento ha permesso di rompere le pastiglie in pezzi più piccoli, mantenendo al contempo un certo grado di integrità strutturale.

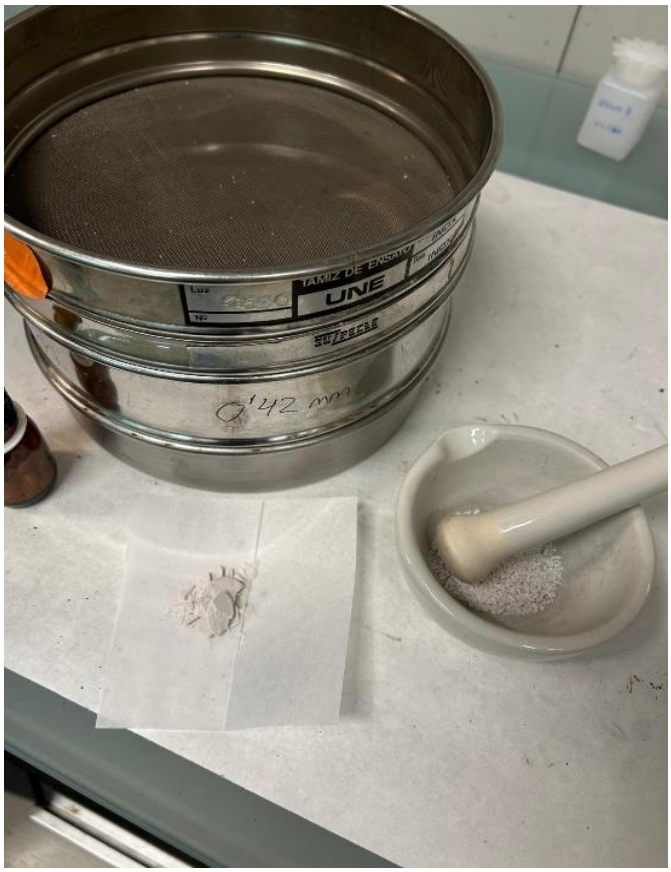


Figura 5.12 Setacci, mortaio e pestello utilizzati

Il grado di setacciatura è stato scelto per garantire un equilibrio tra area superficiale attiva e caduta di pressione accettabile all'interno del reattore catalitico. Il controllo granulometrico è inoltre fondamentale per assicurare una distribuzione uniforme del catalizzatore nel letto fisso e una riproducibilità degli esperimenti.

5.2.3 Attivazione delle zeoliti tramite calcinazione

Al fine di rendere i catalizzatori zeolitici attivi per le reazioni di cracking e reforming, le zeoliti utilizzate nel presente lavoro vengono sottoposte a un trattamento termico di calcinazione. Tale procedura è necessaria per convertire le zeoliti dalla forma precursore (generalmente in forma ammonica) alla forma acida, che rappresenta quella cataliticamente più efficace. In particolare, le zeoliti β, ZSM5-23 e ZSM5-50, fornite in forma NH_4^+, vengono riscaldate in muffola in atmosfera ossidante (aria) così da favorire la decomposizione termica degli ioni ammonio presenti nei canali della struttura microporosa. Durante questo processo, l'NH_4^+ si trasforma rilasciando ammoniaca (NH_3), lasciando disponibili i corrispondenti siti protonici H^+, responsabili dell'acidità di Brønsted e quindi dell'attività catalitica. L'ottenimento della forma protonica (H-zeolite) risulta fondamentale per incrementare la capacità del materiale di promuovere reazioni di cracking e reforming delle specie volatili generate durante la pirolisi.

5.2.4 Caratteristiche del forno e condizioni operative di calcinazione

La calcinazione delle zeoliti viene effettuata mediante un forno a muffola da laboratorio, mostrato in Figura 5.13, dotato di camera di riscaldamento interna rivestita con materiale refrattario isolante e resistenze elettriche laterali, in grado di garantire un riscaldamento uniforme del campione. Il sistema è equipaggiato con un controllo digitale della temperatura, che consente l'impostazione programmata del profilo termico, includendo rampa di riscaldamento e tempo di mantenimento in isoterma. Il catalizzatore viene posizionato all'interno della camera su un supporto refrattario, in modo da favorire un'esposizione omogenea al flusso d'aria e alla temperatura. Il trattamento termico viene condotto in atmosfera ossidante (aria) con una rampa di riscaldamento pari a 10 °C/min,

fino al raggiungimento della temperatura finale di 650 °C. Una volta raggiunta tale temperatura, il campione viene mantenuto in condizioni isoterme per 3 ore, così da garantire la completa decomposizione degli ioni ammonio e la conversione totale alla forma protonica della zeolite. Al termine del trattamento, il forno viene spento e il campione viene lasciato raffreddare naturalmente all'interno della muffola fino a circa 60 °C, evitando shock termici e preservando l'integrità strutturale del materiale zeolitico.



Figura 5.13 Forno utilizzato per la calcinazione

5.3 Impianto sperimentale della pirolisi

L'impianto sperimentale utilizzato per la pirolisi del prepreg e per la successiva produzione di idrogeno è configurato come un sistema a due stadi termici collegati in serie, seguito da una sezione di raffreddamento e analisi dei prodotti gassosi, come schematizzato in Figura 5.14. L'obiettivo di tale configurazione è quello di separare il processo di decomposizione

primaria del materiale polimerico dal trattamento termico e/o catalitico dei vapori prodotti, al fine di massimizzare la conversione verso specie gassose leggere, in particolare H_2.

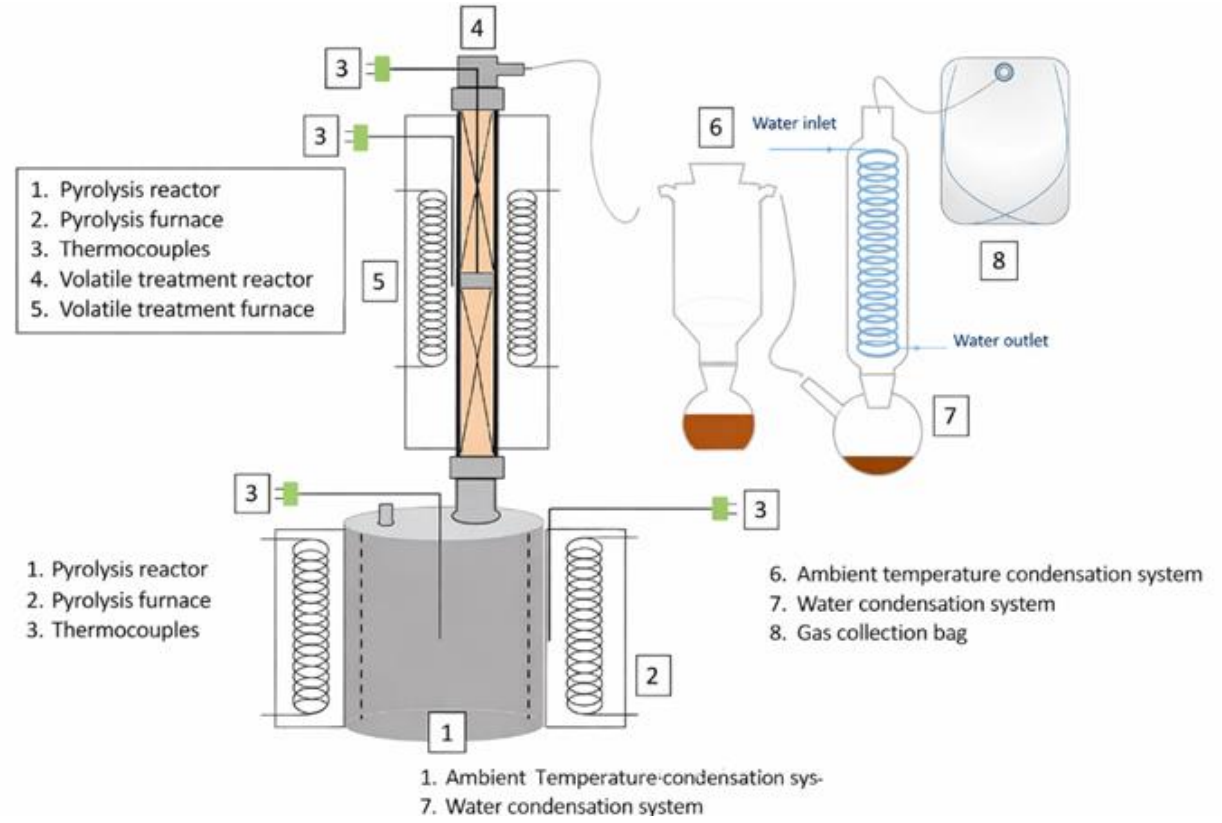


Figura 5.15 Schematizzazione della pianta di pirolisi durante le prove sperimentali

5.3.1 Reattore di pirolisi a letto fisso (primo stadio)

Il primo stadio dell'impianto è costituito da un reattore di pirolisi a letto fisso con volume utile pari a circa 3,5 L, inserito all'interno di un forno elettrico a controllo programmabile. In questo reattore viene caricato il campione di CFRP, precisamente 100 g di prepreg a fine vita, che viene riscaldato in atmosfera inerte per prevenire fenomeni di ossidazione e combustione.

Il campione è disposto in modo da garantire un buon contatto termico con le pareti del reattore e una distribuzione omogenea della temperatura all'interno del letto. Durante il riscaldamento, la matrice polimerica subisce processi di decomposizione termica, generando una miscela di vapori organici, gas leggeri e un residuo solido costituito principalmente da fibre di carbonio.

Il profilo termico del primo stadio è caratterizzato da una rampa di riscaldamento pari a 3 °C/min, fino al raggiungimento della temperatura di pirolisi (500 °C). Una volta raggiunto tale valore, il sistema viene mantenuto in condizioni isoterme per 15 minuti, al fine di garantire il completamento della volatilizzazione della matrice polimerica e la stabilizzazione del residuo solido. La temperatura viene monitorata mediante una termocoppia inserita direttamente nel letto di materiale e una seconda termocoppia posizionata sulla parete del forno, collegate a un controllore PID che regola la potenza elettrica fornita.

5.3.2 Reattore tubulare di cracking termico e catalitico (secondo stadio)

I vapori prodotti nel primo stadio vengono convogliati, senza raffreddamento intermedio, in un reattore tubulare riscaldato elettricamente, disposto in serie al reattore di pirolisi. Questo secondo stadio è progettato per sottoporre i prodotti volatili a temperature più elevate, al fine di promuovere reazioni di cracking, reforming e conversione verso gas leggeri ricchi in idrogeno. Precisamente questo reattore opera con una rampa di riscaldamento più elevata, pari a 10 °C/min, fino al raggiungimento della temperatura massima di esercizio di 900 °C nelle prove di cracking termico. Anche in questo caso, una volta raggiunta la temperatura impostata, il sistema viene mantenuto in regime isotermo per 15 minuti, così da assicurare un tempo di residenza termico sufficiente per le reazioni. All'interno del reattore tubulare è presente un letto di granuli ceramici inerti che vanno da 1,0 mm a 1,5 mm di diametro. Questo materiale ci veniva fornito in varie misure, difatti è stato effettuato anche in questo caso un setacciamento di questi granuli per ricavare la dimensione richiesta. Questi granuli di ceramica hanno il compito di aumentare il tempo di contatto gas-solido, migliorare lo scambio termico ed infine fungono da supporto per il collocamento dei catalizzatori zeolitici.



Figura 5.15 Materiale refrattario posto all'interno del reattore tubulare

Inoltre, viene effettuata la calcinazione come per le zeoliti, ma in questo caso, non ha lo scopo di attivare il materiale dal punto di vista catalitico, bensì di rigenerarlo dopo le prove di pirolisi, rimuovendo eventuali residui carboniosi (char/coke) depositati sulla superficie e rendendolo nuovamente riutilizzabile in successive sperimentazioni. La rigenerazione viene effettuata in muffola in atmosfera ossidante (aria), mediante riscaldamento controllato con una rampa di 4 °C/min fino al raggiungimento di 950 °C. Una volta raggiunta la temperatura finale, il materiale viene mantenuto in condizioni isoterme per 5 ore, così da garantire la completa combustione dei depositi organici e la pulizia del letto ceramico. Al termine del trattamento, il forno viene spento e il campione viene lasciato raffreddare naturalmente.

In configurazione catalitica, le zeoliti precedentemente descritte (Gamma, Beta, ZSM-5) vengono posizionate in una zona specifica del reattore tubulare, selezionata sulla base del profilo di temperatura assiale. Una termocoppia inserita lungo l'asse del tubo consente di individuare con precisione la regione in cui la temperatura raggiunge valori dell'ordine di 650 °C, ritenuti ottimali per l'inserimento del letto catalitico. In tale configurazione, il letto catalitico è costituito da 7 g di zeolite, miscelati con 14 g di carburo di silicio (SiC), utilizzato come materiale inerte con funzione di diluente termico e strutturale, al fine di migliorare l'uniformità di distribuzione del calore e ridurre eventuali gradienti di temperatura localizzati. Il letto catalitico così preparato viene inoltre separato dal letto di granuli ceramici inerti mediante uno strato di lana, impiegata come materiale isolante, così da evitare la miscelazione tra i due letti e garantire una corretta delimitazione della zona catalitica all'interno del reattore.

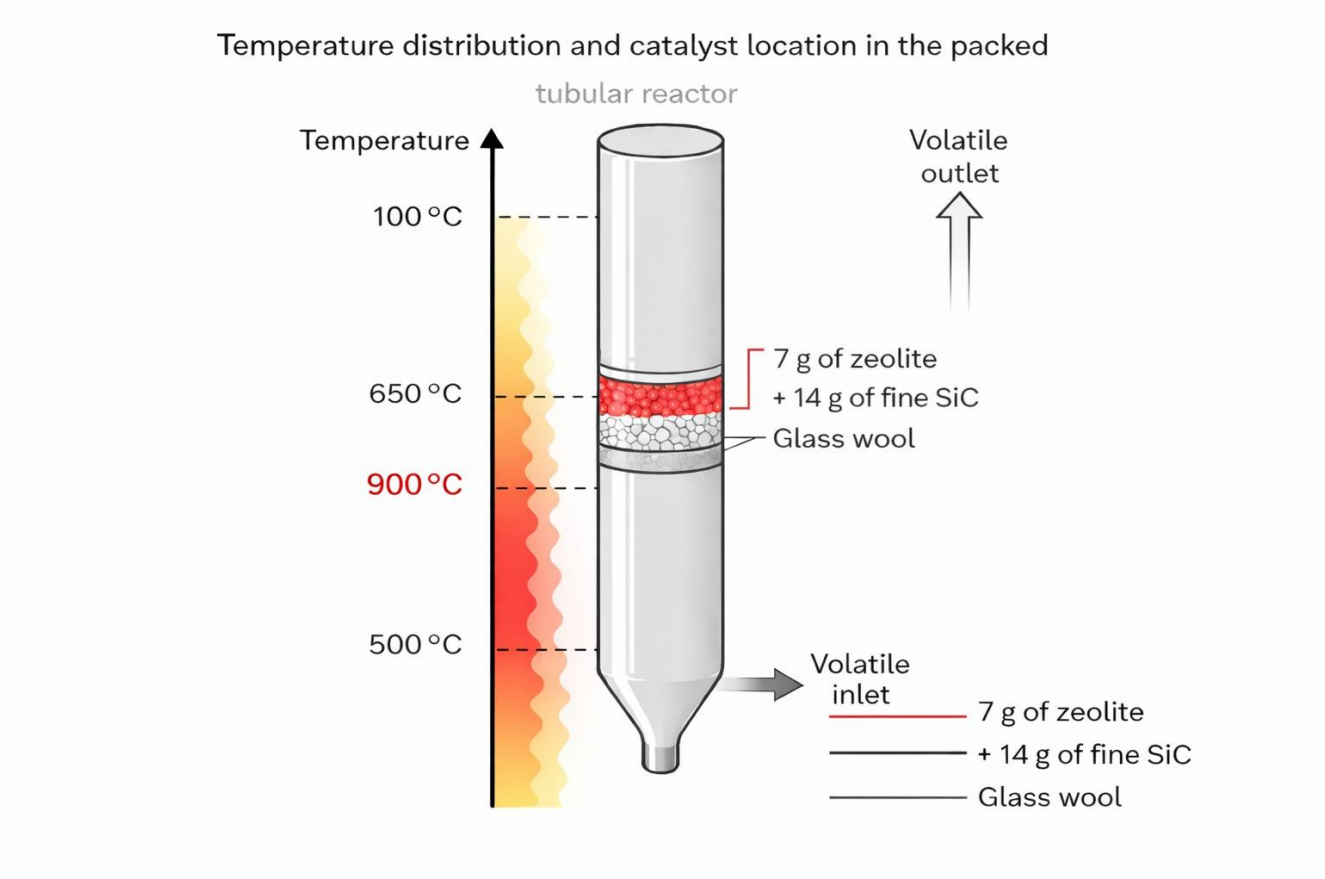


Figura 5.16 Distribuzione della temperatura nel reattore tubulare

5.3.3 Sistema di condensazione e separazione delle frazioni

A valle del reattore tubulare, la corrente di prodotti viene inviata a una batteria di condensatori in serie. Il primo condensatore opera a temperatura ambiente ed è destinato alla rimozione delle frazioni più pesanti. I successivi condensatori sono raffreddati mediante ricircolo continuo di acqua, permettendo una condensazione progressiva degli oli di pirolisi e dei catrami. Questa configurazione consente la separazione della fase liquida dalla fase gassosa, riducendo il carico di composti condensabili che potrebbero interferire con l'analisi cromatografica e con le linee di trasporto del gas.

5.3.4 Linea gas e analisi

I gas non condensabili, costituiti principalmente da H_2, CO, CO_2, CH_4 e altri idrocarburi leggeri, vengono convogliati verso il cromatografo a gas Agilent 7890A, dotato di rivelatori TCD e FID, per la determinazione quantitativa della composizione. Il flusso di azoto di processo è regolato mediante rotametro, garantendo condizioni di portata costanti e riproducibili. L'intero sistema opera in leggera sovrapressione rispetto all'ambiente, al fine di evitare ingressi di aria e garantire condizioni di sicurezza.

5.3.5 Bilancio di massa e determinazione delle rese

Prima di ciascuna prova di pirolisi viene effettuata una pesata accurata di tutti i componenti coinvolti nel processo, comprendenti i reattori, le linee di collegamento, il sistema di condensazione e i matracci di raccolta, oltre al campione di CFRP caricato nel reattore a letto fisso. Al termine dell'esperimento, dopo il raffreddamento dell'impianto in atmosfera inerte, gli stessi elementi vengono nuovamente pesati. Il confronto tra le masse iniziali e finali consente di determinare direttamente la quantità di residuo solido costituito da fibre di carbonio e char, nonché la massa delle frazioni liquide condensate nei diversi stadi di raffreddamento. La resa della fase gassosa viene quindi calcolata per differenza mediante il bilancio di massa complessivo, sottraendo alla massa iniziale del campione le masse delle

frazioni solide e liquide recuperate. Questa procedura permette di quantificare in modo affidabile la distribuzione dei prodotti della pirolisi e di valutare l'influenza delle condizioni operative e della presenza dei catalizzatori sulla produzione di idrogeno e di altri gas leggeri.

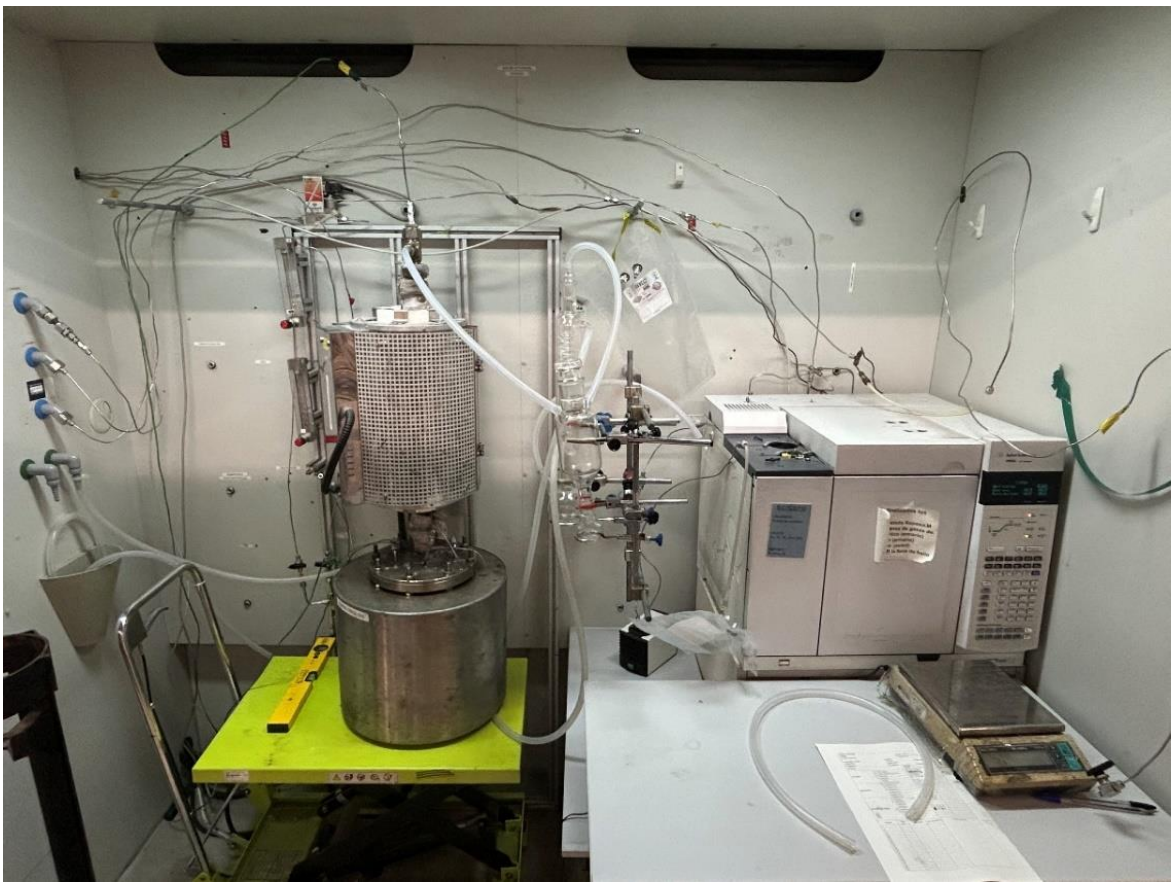
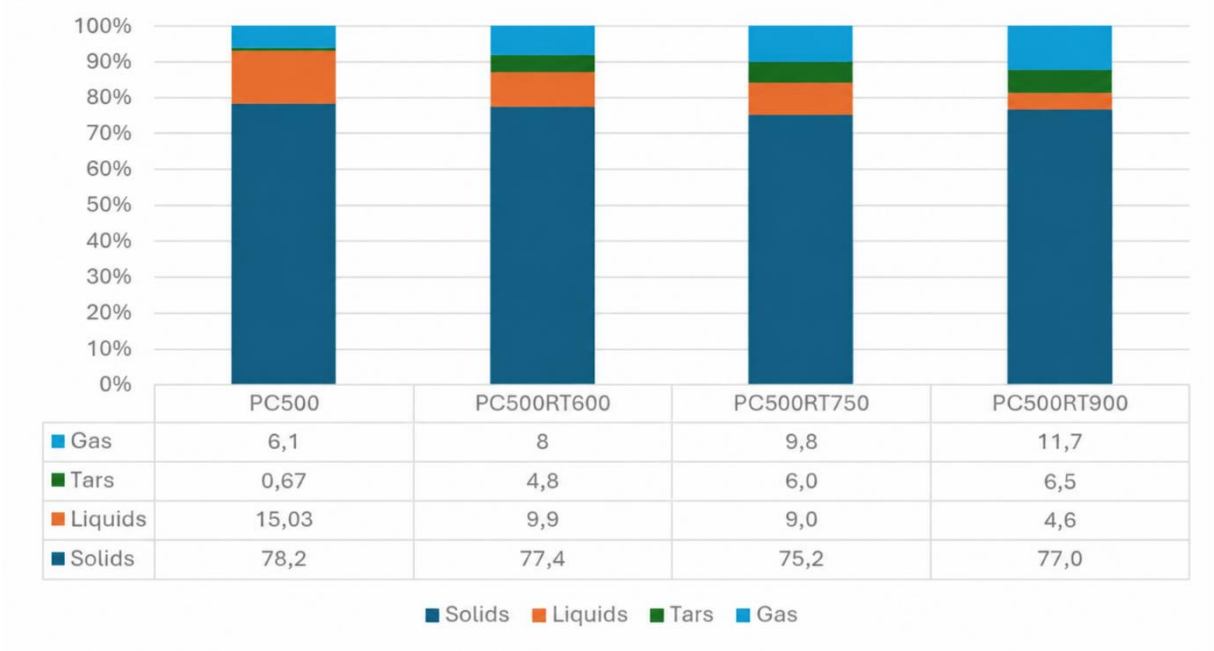


Figura 5.17 Installazione effettiva della pianta di pirolisi

5.3.6 Parametri di lavoro dell'impianto

La definizione dei parametri di lavoro dell'impianto di pirolisi è stata il risultato di un'attività sperimentale progressiva condotta nel corso dei primi due anni di sviluppo del progetto, finalizzata all'individuazione delle condizioni termiche più idonee a massimizzare la resa in fase gassosa. In particolare, sono state eseguite diverse campagne di prova variando la temperatura del secondo stadio (reattore tubulare), mantenendo costante la temperatura del primo reattore a letto fisso. I risultati, sintetizzati in Figura 5.18, mostrano

come l'incremento della temperatura nel reattore tubulare comporti un aumento progressivo della frazione gassosa prodotta, passando da circa 6,1% nel caso di pirolisi a 500 °C senza trattamento successivo, fino a raggiungere circa 12% nel caso in cui i vapori vengano ulteriormente trattati a 900 °C. Parallelamente si osserva una riduzione significativa della frazione liquida condensabile, indicativa del fatto che temperature più elevate nel secondo stadio favoriscono reazioni di cracking termico e conversione di composti pesanti in gas leggeri. L'aumento della produzione di tar alle temperature intermedie evidenzia inoltre la complessità dei meccanismi di degradazione termica e la presenza di una finestra operativa in cui si formano composti aromatici e condensabili, successivamente convertibili in gas tramite ulteriori incrementi di temperatura. Sulla base di tali evidenze sperimentali, è stata quindi selezionata come configurazione ottimale quella con il primo stadio impostato a 500 °C, per garantire una volatilizzazione efficace del prepreg, e il secondo stadio impostato a 900 °C, condizione che ha mostrato la migliore conversione dei vapori verso prodotti gassosi e quindi la massima resa complessiva in gas.



	PC500	PC500RT600	PC500RT750	PC500RT900
Gas	6,1	8	9,8	11,7
Tars	0,67	4,8	6,0	6,5
Liquids	15,03	9,9	9,0	4,6
Solids	78,2	77,4	75,2	77,0

Figura 5.18 Grafico che rappresenta le varie prove di pirolisi effettuate a diverse temperature con le rispettive frazioni ricavate

Ancora una volta nei primi due anni di investigazione a seguito dell'individuazione della configurazione termica più efficace per massimizzare la resa complessiva in fase gassosa, è stato necessario analizzare non solo la quantità di gas prodotti, ma anche la loro composizione chimica. In particolare, hanno riscontrato che la variazione della temperatura del secondo stadio può influenzare significativamente la distribuzione delle specie gassose, favorendo la conversione dei composti condensabili in gas permanenti di interesse energetico, quali H_2 e CO. Pertanto, nel paragrafo successivo viene presentata un'analisi dettagliata della composizione dei gas raccolti al termine di ciascun esperimento, con l'obiettivo di valutare l'effetto dell'innalzamento della temperatura nel reattore tubulare.

Dai risultati riportati in Tabella 5.8 emerge che, nel caso PC500, in cui la pirolisi è stata eseguita a 500 °C nel reattore batch senza ulteriori trattamenti dei volatili prodotti, la composizione della fase gassosa risulta dominata da CO_2 (47,7% in peso), CO (20,7% in peso) e CH_4 (18,1% in peso). L'idrogeno è presente soltanto in quantità limitata (0,7% in peso), mentre gli idrocarburi compresi tra C_2 e C_4 risultano minoritari. Tale distribuzione è coerente con quanto riportato in letteratura per la pirolisi di CFRP a matrice epossidica, in cui la degradazione di gruppi funzionali ossigenati e la frammentazione dei prodotti derivati dalla resina favoriscono la produzione di CO e CO_2, mentre la formazione di H_2 rimane contenuta in assenza di condizioni di cracking sufficientemente severe [34] [35].

L'introduzione del reattore tubulare operato a 600 °C (PC500RT600) determina una prima variazione apprezzabile nella composizione del gas. Pur rimanendo la CO_2 la specie prevalente (42,5% in peso), si osserva un incremento della frazione di idrogeno fino a 0,8% in peso e una lieve diminuzione del monossido di carbonio (20,2% in peso). Parallelamente, aumenta la presenza di idrocarburi leggeri, in particolare quelli appartenenti alla famiglia C_2, indicando l'avvio di processi di cracking dei composti condensabili. Un'evoluzione più significativa si verifica aumentando la temperatura del reattore tubulare a 750 °C (PC500RT750). In tali condizioni la concentrazione di CO_2 diminuisce ulteriormente (37,5% in peso), mentre il CO aumenta in modo rilevante fino a 24,5% in peso. Contestualmente, l'idrogeno cresce fino a 1,9% in peso e il metano diventa la specie idrocarburica dominante (23,9% in peso). Questi risultati suggeriscono che, a temperature più elevate, le reazioni di cracking termico dei vapori organici risultano più intense, portando a una maggiore formazione di molecole leggere e all'attivazione di percorsi secondari di conversione anche in assenza di catalizzatori.

La variazione più marcata nella composizione del gas è stata osservata nel caso PC500RT900, con reattore tubulare operante a 900 °C. In questo scenario, la miscela gassosa assume caratteristiche più simili a un syngas, con un contenuto di CO pari a 32,8% in peso e un incremento significativo dell'idrogeno fino a 4,7% in peso, mentre la CO_2 si mantiene su valori elevati (38,4% in peso). Il metano rimane presente in quantità consistente (20,2% in peso), mentre gli idrocarburi C_2–C_3 risultano fortemente ridotti, evidenziando un cracking più profondo delle specie idrocarburiche pesanti verso molecole più semplici. Tale comportamento è coerente con quanto osservato in studi precedenti, nei quali il trattamento dei vapori di pirolisi ad alte temperature favorisce la conversione delle frazioni condensabili e la produzione di gas permanenti, a discapito della fase liquida [36] [37].

Tabella 5.8 Composizione dei gas in base alle temperature di lavoro

% wt average	PC500	PC500RT600	PC500RT750	PC500RT900
CO2	47,67	42.5	37.5	38.4
H2	0,73	0.8	1.9	4.7
CO	20,73	20.2	24.5	32.8
C2H4	2,83	3.6	5.5	3.7
C2H6	3,97	6.1	3	0.3
CH4	18,07	19.2	23.9	20.2
C3H6	3,80	5.4	2.8	0.1
C3H8	1,60	1.6	0.6	0
C4	0,57	0.7	0.5	0
C5	0	0.1	0.1	0

6 Risultati sperimentali

In questo capitolo vengono presentati e discussi i principali risultati ottenuti nel corso dell'attività sperimentale. In una prima fase vengono riportati i risultati relativi alla caratterizzazione del campione di prepreg in CFRP fornito da Gurit, attraverso le analisi

chimico-fisiche eseguite mediante TGA (analisi termogravimetrica), XRF (fluorescenza a raggi X), analisi elementare CHN, determinazione del potere calorifico mediante bomba calorimetrica, e determinazione degli alogeni utilizzando i gas combusti di quest'ultima prova. Insieme al prepreg vengono riportati anche i risultati della caratterizzazione dei 4 catalizzatori utilizzati, dove però ci si limita alla sola analisi mediante fluorescenza a raggi X. Successivamente vengono illustrati i risultati delle prove di pirolisi a due stadi condotte sull'impianto sperimentale, con particolare attenzione alla distribuzione dei prodotti ottenuti (frazione solida, liquida e gassosa) e alla composizione della fase gassosa. Infine, sono riportati i risultati del campione post pirolitico che verrà messo a confronto con il campione a fine vita utile.

6.1 Caratterizzazione del campione prepreg fornito

6.1.1 Analisi elementare CHN

In questo paragrafo sono riportati e discussi i risultati dell'analisi elementare CHN effettuata sul campione fornito dall'impresa Gurit, espressi in peso percentuale.

Tabella 6.1 risultati dell'analisi elementare del prepreg mediante CHN

Prepreg consegnato dall'impresa Gurit		
Analisi elementare CHN (% in peso)		
	Valore medio	**Deviazione Standard**
C	86,80	0,50
H	2,50	0,05
N	1,10	0,05
Altri	9,60	

Il campione presenta un contenuto di carbonio pari a 86,80 %, valore elevato e coerente con la natura fortemente carboniosa del materiale, attribuibile sia alla presenza delle fibre di carbonio sia alla matrice polimerica termoindurente. Il contenuto di idrogeno risulta pari a 2,50 %, mentre l'azoto è presente in quantità limitata, pari a 1,10 %, probabilmente legato alla composizione chimica della resina o ad eventuali componenti che fungono da additivi.

Dal punto di vista del processo di pirolisi, l'elevata frazione di carbonio suggerisce una marcata predisposizione alla formazione di residuo solido e prodotti carboniosi stabili, mentre la bassa percentuale di idrogeno evidenzia che la produzione di H_2 dipenderà principalmente dalle reazioni di cracking e conversione dei composti volatili generati durante la degradazione termica della matrice. È inoltre presente una quota significativa pari a 9,60 wt%, indicata come "altri", che comprende elementi o composti non rilevabili tramite la sola analisi CHN, come ad esempio ossigeno e possibili componenti inorganici presenti sotto forma di additivi, cariche o contaminanti di processo. La natura di questi elementi è stata approfondita mediante l'analisi XRF, che ha consentito di individuare e quantificare la presenza di specie inorganiche nel campione, fornendo quindi un quadro più completo della composizione del prepreg.

6.1.2 Analisi immediata TGA

In questo paragrafo sono riportati e discussi i risultati dell'analisi immediata eseguita tramite TGA sul campione fornito.

Tabella 6.2 Risultati dell'analisi immediata del prepreg mediante TGA

Prepreg consegnato dall'impresa Gurit		
Analisi immediata TGA (% in peso)		
	Valore medio	**Deviazione Standard**
Materia volatile	31,90	0,40
ceneri	0	0,20
Carbonio fisso	67,40	0,30
Umidità	0,70	0,05

I risultati mostrano che il campione è caratterizzato da un contenuto di materia volatile pari al 31,90 %, associabile principalmente alla decomposizione termica della matrice polimerica e dei componenti organici presenti nel prepreg. Tale valore risulta particolarmente rilevante ai fini della pirolisi, poiché rappresenta la frazione potenzialmente convertibile in vapori e gas durante il riscaldamento nel primo stadio del processo. Il contenuto di carbonio fisso risulta invece pari a 67,40 %, indicando una quota predominante di materiale stabile ad alte temperature. Questa frazione è riconducibile principalmente alle fibre di carbonio e al residuo carbonioso (char) generato dalla degradazione della resina. Tale dato conferma che, anche dopo la pirolisi, è attesa una significativa quantità di prodotto solido, coerente con l'elevato contenuto di carbonio rilevato dall'analisi elementare. L'umidità risulta molto bassa, pari a 0,70 %, suggerendo che il campione presenta un contenuto d'acqua trascurabile e che quindi non sono attesi effetti significativi legati all'evaporazione dell'umidità durante le fasi iniziali del trattamento termico. Infine, la frazione di ceneri risulta pari a 0 %, indicando un contenuto inorganico non rilevante secondo la metodologia dell'analisi immediata.

6.1.3 Analisi mediante fluorescenza a raggi X (XRF)

In questo paragrafo sono riportati e discussi i risultati ottenuti con l'analisi mediante fluorescenza a raggi X con l'apparecchiatura XRF eseguita sul prepreg.

Tabella 6.3 Risultati dell'analisi mediante fluorescenza a raggi X del prepreg

Prepreg fornito dall'impresa Gurit		
Analisi mediante fluorescenza a raggi X		
Elementi (peso in %)	**Valore medio**	**Deviazione standard**
Si	0,1529	0,0228
Mg	0,1077	0,0039
Zn	0,0769	0,0049
Cl	0,0748	0,0096
Al	0,0505	0,0056
Polietilene	99,4739	

L'analisi evidenzia che il materiale è costituito quasi interamente da una componente organica riconducibile al polietilene, presente in una percentuale pari a circa 99,47% in peso, confermando che la frazione predominante del campione è di natura polimerica.

Nonostante ciò, l'XRF ha permesso di identificare anche la presenza di una serie di elementi inorganici in tracce, riconducibili con elevata probabilità ad additivi di formulazione, residui di produzione o contaminazioni industriali. Tra gli elementi più significativi si osservano silicio (Si, 0,1529%) e magnesio (Mg, 0,1077%), seguiti da zinco (Zn, 0,0769%), cloro (Cl, 0,0748%) e alluminio (Al, 0,0505%). La presenza di tali elementi può essere associata a cariche minerali, stabilizzanti, pigmenti o agenti ritardanti di fiamma comunemente impiegati nei materiali compositi e nei prepreg industriali.

Dal punto di vista del processo di pirolisi, questi elementi risultano particolarmente rilevanti poiché possono influenzare il comportamento termico del materiale e contribuire alla formazione di residui solidi inorganici o ceneri. In particolare, la presenza di cloro, sebbene limitata, è un aspetto importante poiché può essere associata alla formazione di composti potenzialmente corrosivi o inquinanti (ad esempio HCl) durante la degradazione termica, influenzando la qualità dei gas prodotti e la gestione dei prodotti di processo. Oltre agli elementi principali riportati in tabella, sono stati rilevati anche altri elementi in concentrazioni molto basse (due ordini di grandezza inferiore), come fosforo e zolfo, oltre a metalli in tracce. Tuttavia, il loro contributo complessivo può essere considerato trascurabile ai fini del bilancio di massa globale.

Questi risultati risultano inoltre coerenti con quanto emerso dall'analisi elementare CHN, nella quale una frazione pari a circa 9,6% in peso veniva attribuita a componenti non quantificabili tramite tale tecnica (principalmente ossigeno e specie inorganiche). L'analisi XRF consente quindi di chiarire parzialmente l'origine di tale quota, confermando la presenza nel prepreg di elementi tipicamente associati ad additivi o cariche industriali.

6.1.4 Analisi degli alogeni

In questo paragrafo si discute la presenza di composti alogenati nel prepreg e la possibile formazione di specie potenzialmente corrosive o pericolose durante il processo di pirolisi, precisamente per quanto riguarda il fluoro. I risultati ottenuti indicano che la concentrazione di fluoro nel campione risulta estremamente bassa, con valori inferiori a 1 ppm, e può quindi essere considerata trascurabile ai fini del presente studio. Questo risultato è particolarmente rilevante dal punto di vista operativo e ambientale, poiché concentrazioni significative di fluoro nei materiali polimerici possono portare, durante il trattamento termico, alla formazione di composti altamente tossici e corrosivi come acido fluoridrico, con conseguenti problematiche di sicurezza, degrado delle apparecchiature e necessità di sistemi avanzati di abbattimento e neutralizzazione. Pertanto, la presenza di fluoro al di sotto della soglia di rilevanza conferma che il prepreg analizzato non presenta criticità significative legate agli alogeni e risulta idoneo per l'impiego nel processo di pirolisi sperimentale senza rischi aggiuntivi associati a emissioni alogenate.

6.2 Caratterizzazione dei catalizzatori mediante XRF

6.2.1 Zeolite β

Il paragrafo discute e riporta i risultati dell'analisi mediante fluorescenza a raggi X (XRF) effettuata sulla zeolite β impiegata nelle prove di pirolisi.

Tabella 6.4 Risultati della zeolite Beta mediante XRF

Zeolite β		
Analisi mediante fluorescenza a raggi X		
Elementi (peso in %)	**Valore medio**	**Deviazione standard**
MgO	0,33	0,02
P2O5	0,20	0,01
SO3	0,16	0,01
SiO2	93,6	0,00
Al2O3	5,61	0,02

Il catalizzatore risulta costituito principalmente da una matrice aluminosilicatica, con un contenuto di SiO_2 pari al 93,6% in peso e Al_2O_3 pari al 5,61% in peso, confermando la tipica composizione delle zeoliti ad elevato contenuto di silice. La presenza di alluminio nella struttura cristallina è un elemento fondamentale poiché determina la formazione di siti acidi (principalmente Brønsted), che rappresentano i centri attivi responsabili delle reazioni di cracking e trasformazione dei vapori di pirolisi. In un processo di pirolisi a due stadi, come quello adottato in questo lavoro, l'impiego della zeolite β nel reattore tubulare può favorire la conversione delle frazioni pesanti e condensabili (oli e tar) in specie gassose più leggere,

come l'idrogeno. Ciò avviene attraverso meccanismi di cracking catalitico, isomerizzazione e aromatizzazione, che contribuiscono alla riduzione dei prodotti liquidi e alla formazione di idrocarburi a basso peso molecolare. In particolare, la zeolite β, grazie alla sua struttura microporosa e alla presenza di siti acidi, è nota per essere efficace nel promuovere la rottura di catene organiche e la trasformazione di composti ossigenati derivanti dalla degradazione della matrice polimerica. Tuttavia, la forte attività acida può anche comportare fenomeni indesiderati tipici del cracking catalitico, come la formazione di coke e depositi carboniosi, dovuti a reazioni di polimerizzazione e condensazione aromatica dei vapori. Questo aspetto è particolarmente rilevante nella pirolisi di materiali termoindurenti come il CFRP, poiché i prodotti di degradazione della resina epossidica possono includere specie aromatiche che tendono a formare tar e residui carboniosi. Oltre ai componenti principali, sono presenti piccole quantità di MgO (0,33%), P_2O_5 (0,20%) e SO_3 (0,16%), riconducibili a impurità residue o tracce derivanti dai processi di sintesi e trattamento. Sebbene tali concentrazioni siano limitate, la loro presenza è comunque significativa poiché specie contenenti fosforo e zolfo possono interagire con i siti acidi e influenzare l'attività catalitica, ad esempio riducendo parzialmente la forza acida o modificando la stabilità del materiale durante il trattamento ad alta temperatura.

6.2.2 Zeolite γ

Il seguente paragrafo riporta i risultati dell'analisi mediante fluorescenza a raggi X (XRF) effettuata sulla zeolite γ impiegata come catalizzatore nelle prove di pirolisi.

Tabella 6.5 Risultati della zeolite Gamma mediante XRF

Zeolite γ		
Analisi mediante fluorescenza a raggi X		
Elementi (peso in %)	**Valore medio**	**Deviazione standard**
MgO	0,28	0,03
P2O5	0,18	0,01
SO3	0,14	0,00
SiO2	96,73	0,04
Al2O3	2,61	0,01

Il materiale risulta costituito prevalentemente da silice, con un contenuto di SiO_2 pari al 96,73% in peso, mentre la frazione di allumina (Al_2O_3) risulta pari a 2,61% in peso. Questa composizione conferma la natura aluminosilicatica tipica delle zeoliti, ma evidenzia un contenuto di alluminio significativamente inferiore rispetto ad altri catalizzatori analizzati. Dal punto di vista catalitico, la ridotta quantità di Al_2O_3 suggerisce una minore densità di siti acidi nella struttura, aspetto che può tradursi in un'attività di cracking meno intensa. Nel processo di pirolisi, ciò può comportare una minore conversione delle frazioni pesanti (tar e oli condensabili) in gas permanenti rispetto a catalizzatori con maggiore contenuto di alluminio, ma allo stesso tempo può contribuire a ridurre fenomeni indesiderati come la formazione di coke e la rapida disattivazione del catalizzatore. Questo equilibrio risulta particolarmente rilevante nella pirolisi di materiali termoindurenti come il CFRP, in cui la matrice epossidica tende a generare specie aromatiche ad alta tendenza alla condensazione. L'analisi XRF evidenzia inoltre la presenza di impurità in concentrazioni limitate, come MgO (0,28%), P_2O_5 (0,18%) e SO_3 (0,14%), attribuibili a residui del processo di sintesi o a contaminazioni minori.

6.2.3 Zeolite ZSM5-50

Il seguente paragrafo discute e riporta i risultati dell'analisi mediante fluorescenza a raggi X (XRF) effettuata sulla zeolite ZSM5 con rapporto nominale SiO_2/Al_2O_3 pari a 50.

Tabella 6.6 Risultati della zeolite ZSM-5-50 mediante XRF

Zeolite ZSM5-50		
Analisi mediante fluorescenza a raggi X		
Elementi (peso in %)	**Valore medio**	**Deviazione standard**
MgO	0,31	0,02
P2O5	0,22	0,01
SO3	0,16	0,00
SiO2	96,33	0,04
Al2O3	2,87	0,00

La composizione evidenzia una prevalenza della fase silicea, con un contenuto di SiO_2 pari al 96,33% in peso, mentre l'allumina (Al_2O_3) risulta pari a 2,87% in peso. Tale distribuzione conferma la natura aluminosilicatica della zeolite e risulta coerente con un catalizzatore caratterizzato da un elevato contenuto di silicio, tipico delle ZSM5 ad alta stabilità termica. Nel contesto della pirolisi con trattamento dei vapori, la zeolite ZSM5-50 rappresenta uno dei catalizzatori più utilizzati grazie alla sua elevata selettività verso reazioni di cracking e aromatizzazione. La struttura microporosa tipica della ZSM5 e la presenza di siti acidi associati all'alluminio strutturale favoriscono infatti la conversione di composti condensabili e di idrocarburi più pesanti in specie leggere, contribuendo alla riduzione della frazione liquida e alla formazione di gas permanenti. In particolare, l'attività della ZSM5 risulta spesso associata alla produzione di idrocarburi leggeri (come CH_4 e C_2–C_3) e alla

trasformazione di molecole ossigenate derivanti dalla resina in composti più stabili, con potenziale incremento della resa in fase gassosa.

Il contenuto relativamente contenuto di Al_2O_3 rispetto ad altre zeoliti più "acide" suggerisce una densità di siti acidi moderata, che può rappresentare un vantaggio operativo. Infatti, pur mantenendo capacità di cracking significativa, una minore acidità può limitare la formazione eccessiva di coke e rallentare la disattivazione catalitica, fenomeno particolarmente critico nel trattamento dei vapori derivanti dalla pirolisi di resine termoindurenti, spesso ricchi di specie aromatiche e ad alta tendenza alla condensazione. Oltre ai componenti principali, l'analisi XRF rileva la presenza di piccole quantità di MgO (0,31%), P_2O_5 (0,22%) e SO_3 (0,16%), attribuibili a impurità residue o a tracce legate alla sintesi e alla lavorazione del catalizzatore.

6.2.4 Zeolite ZSM5-23

Il seguente paragrafo discute e riporta i risultati dell'analisi mediante fluorescenza a raggi X (XRF) effettuata sull'ultima zeolite ZSM5 con rapporto nominale SiO_2/Al_2O_3 pari a 23.

Tabella 6.7 Risultati della zeolite ZSM-5-23 mediante XRF

Zeolite ZSM5-23		
Analisi mediante fluorescenza a raggi X		
Elementi (peso in %)	**Valore medio**	**Deviazione standard**
MgO	0,30	0,03
P2O5	0,19	0,00
SO3	0,14	0,00
Al2O3	6,36	0,02
SiO2	92,93	0,04

La composizione evidenzia un contenuto di SiO_2 pari al 92,93% in peso e una percentuale di Al_2O_3 pari al 6,36% in peso, confermando la natura aluminosilicatica del materiale e indicando una concentrazione di alluminio strutturale significativamente superiore rispetto agli altri catalizzatori caratterizzati. Questo aspetto risulta particolarmente importante dal punto di vista catalitico, poiché l'alluminio inserito nella struttura della zeolite è responsabile della formazione di siti acidi (principalmente Brønsted), fondamentali per promuovere reazioni di cracking e conversione dei vapori organici prodotti durante la pirolisi. In questo caso, l'impiego di una ZSM5 con rapporto SiO_2/Al_2O_3 più basso implica generalmente una maggiore acidità e quindi una maggiore capacità di trasformare le frazioni pesanti e condensabili (oli e tar) in composti a basso peso molecolare. Di conseguenza, questa zeolite tende favorire in modo più marcato la formazione di gas permanenti e la riduzione della frazione liquida, contribuendo potenzialmente ad aumentare la resa complessiva in gas e la produzione di specie di interesse energetico, come idrogeno e monossido di carbonio. Di conseguenza però, un'elevata densità di siti acidi può anche accentuare fenomeni indesiderati tipici del cracking catalitico, come la formazione di coke. Nel caso della pirolisi di CFRP a matrice epossidica, i vapori prodotti contengono spesso specie aromatiche e ossigenate che possono subire reazioni di condensazione e polimerizzazione sulla superficie del catalizzatore, portando a depositi carboniosi e progressiva disattivazione. Pertanto, rispetto a catalizzatori più silicei (come la ZSM5 con rapporto 50), la ZSM5-23 potrebbe presentare una maggiore attività iniziale ma anche una maggiore tendenza alla perdita di prestazioni nel tempo. L'analisi XRF evidenzia inoltre la presenza di impurità in quantità limitate, quali MgO (0,30%), P_2O_5 (0,19%) e SO_3 (0,14%), riconducibili a residui di sintesi o contaminazioni minori.

6.3 Prove di pirolisi effettuate

6.3.1 Prova di pirolisi effettuata con la zeolite β

L'impiego della zeolite β nella pirolisi del prepreg Gurit ha mostrato una distribuzione dei prodotti differente rispetto alla prova effettuata in assenza di catalizzatore. È importante sottolineare che la prova sperimentale è stata ripetuta tre volte, al fine di garantire la ripetibilità del processo e l'affidabilità dei risultati ottenuti.

Tabella 6.8 Resa dei prodotti di pirolisi ottenuti con la zeolite β

	Prepreg Gurit
Rendimento della pirolisi con la Zeolite β	
	peso in %
Solido	73
Liquido	4,9
Tar	7
Gas	15,1

Nel processo non catalitico la frazione solida rappresentava il 77% in peso, mentre con l'utilizzo della zeolite β essa diminuisce fino al 73%, evidenziando una maggiore conversione del materiale organico durante il trattamento termico. Anche la frazione liquida rimane sostanzialmente stabile, passando dal 4,6% al 4,9% in peso, mentre la produzione di tar aumenta leggermente dal 6,7% al 7%. L'effetto più evidente riguarda però la frazione gassosa, che cresce dall'11,7% al 15,1% in peso, indicando che la presenza della zeolite favorisce le reazioni di cracking e reforming responsabili della formazione di composti gassosi leggeri.

Tabella 6.9 Composizione della frazione gassosa ottenuta con zeolite β

Zeolite β		
	Volume	massa
CO2	8,40%	24,20%
H2S	0,00%	0,00%
H2	45,50%	5,90%
CO	22,50%	40,80%
C2H4	1,00%	1,80%
C2H6	0,10%	0,20%
CH4	21,20%	22,10%
C3H6	0,00%	0,10%
C3H8	1,30%	4,90%
C4	0,00%	0,00%
C5	0,00%	0,00%
totale	100%	100%

L'analisi della composizione del gas prodotto evidenzia come il componente predominante in termini volumetrici sia l'idrogeno, con una concentrazione pari al 45,5% vol. Questo risultato conferma l'efficacia della zeolite β nel promuovere reazioni secondarie che incrementano la produzione di H_2, obiettivo principale del processo sperimentale. Dal punto di vista della composizione in massa, l'idrogeno rappresenta il 5,9%, valore inferiore rispetto alla percentuale volumetrica a causa della sua ridotta massa molecolare. Tra gli altri componenti della miscela gassosa si osservano concentrazioni significative di monossido di carbonio e metano. Il CO raggiunge il 22,5% in volume e il 40,8% in massa, mentre il CH_4 costituisce il 21,2% in volume e il 22,1% in massa. La presenza di tali composti suggerisce che durante la pirolisi avvengano fenomeni di cracking delle catene polimeriche e processi di conversione della matrice organica verso gas combustibili. La CO_2 risulta invece più contenuta, con un valore pari all'8,4% in volume, dato interessante nell'ottica della valorizzazione energetica della corrente gassosa e della riduzione delle emissioni associate ai tradizionali processi di smaltimento dei residui plastici.

Gli idrocarburi leggeri sono presenti in quantità minori: l'etilene (C_2H_4) raggiunge l'1% in volume, il propano (C_3H_8) l'1,3% in volume e l'etano (C_2H_6) solo lo 0,1% vol. Non sono invece state rilevate quantità significative di composti più pesanti come C4 e C5, indicando che la zeolite β favorisce la formazione di specie gassose leggere. Inoltre, l'assenza di H_2S rappresenta un ulteriore aspetto positivo sia dal punto di vista ambientale sia per la qualità del gas ottenuto.

6.3.2 Prova di pirolisi effettuata con la zeolite γ

Anche nel caso della zeolite γ la prova sperimentale è stata ripetuta tre volte, così da garantire la ripetibilità delle misure e una maggiore affidabilità dei risultati ottenuti.

Tabella 6.10 Resa dei prodotti di pirolisi ottenuti con la zeolite γ

	Prepreg Gurit
Rendimento della pirolisi con la Zeolite γ	
	peso in %
Solido	72,4
Liquido	6,7
Tar	6,3
Gas	14,6

Rispetto alla pirolisi condotta senza catalizzatore, l'utilizzo della zeolite γ comporta una diminuzione della frazione solida dal 77% al 72,4% in peso, confermando una maggiore conversione del materiale trattato. La frazione liquida aumenta invece dal 4,6% al 6,7%, mentre il tar risulta leggermente inferiore rispetto alla prova non catalitica, passando dal 6,7% al 6,3%. La produzione di gas raggiunge il 14,6% in peso, valore superiore rispetto all'11,7% ottenuto in assenza di catalizzatore.

Tabella 6.11 Composizione della frazione gassosa ottenuta con zeolite γ

Zeolite γ		
	Volume	massa
CO2	8,50%	24,50%
H2S	0,00%	0,00%
H2	47,10%	6,20%
CO	25,10%	46,00%
C2H4	1,20%	2,20%
C2H6	0,10%	0,30%
CH4	17,30%	18,30%
C3H6	0,00%	0,10%
C3H8	0,00%	2,40%
C4	0,60%	0,00%
C5	0,00%	0,00%
totale	100%	100%

Per quanto riguarda la composizione della corrente gassosa, l'idrogeno rappresenta il componente principale con una concentrazione pari al 47,1% in volume, leggermente superiore rispetto a quanto osservato con la zeolite β. In termini massici, l'H_2 costituisce il 6,2%, confermando la buona capacità della zeolite γ di favorire la produzione di gas ricchi in idrogeno.

Anche il monossido di carbonio risulta presente in quantità elevate, raggiungendo il 25,1% vol e il 46% in massa, mentre il metano si attesta al 17,3% vol e al 18,3% in massa. La concentrazione di CO_2 rimane relativamente contenuta, pari all'8,5% vol, mantenendosi su valori confrontabili con quelli ottenuti mediante la zeolite β. Gli altri idrocarburi leggeri sono presenti in quantità limitate: l'etilene (C_2H_4) raggiunge l'1,2% vol, mentre l'etano (C_2H_6) si mantiene allo 0,1% vol. Non si rilevano quantità significative di propilene (C_3H_6), C5 o H_2S, mentre compare una piccola quantità di composti C4 pari allo 0,6% vol.

Nel complesso, la zeolite γ mostra un comportamento simile alla β, con una buona produzione della frazione gassosa e un'elevata concentrazione di idrogeno nella miscela ottenuta.

6.3.3 Prova di pirolisi effettuata con la zeolite ZSM5-23

Anche per la zeolite ZSM5-23 le prove sperimentali sono state effettuate in triplicato.

Tabella 6.12 Resa dei prodotti di pirolisi ottenuti con la zeolite ZSM5-23

Prepreg Gurit	
Rendimento della pirolisi con la Zeolite ZSM5-23	
	peso in %
Solido	72,5
Liquido	7,3
Tar	8,5
Gas	11,7

Rispetto alla pirolisi senza catalizzatore, l'utilizzo della ZSM5-23 comporta una riduzione della frazione solida dal 77% al 72,5% in peso, valore molto simile a quanto osservato per le altre zeoliti analizzate. La frazione liquida aumenta fino al 7,3%, risultando superiore sia alla prova non catalitica sia ai casi precedenti, mentre la produzione di tar raggiunge l'8,5%, evidenziando un incremento rispetto al valore di riferimento del 6,7%. La frazione gassosa si mantiene invece pari all'11,7% in peso, coincidente con quella ottenuta in assenza di catalizzatore.

Tabella 6.13 Composizione della frazione gassosa ottenuta con zeolite ZSM5-23

Zeolita ZSM5-23		
	Volume	massa
CO2	6,00%	17,50%
H2S	0,00%	0,00%
H2	42,80%	5,70%
CO	23,40%	43,50%
C2H4	1,10%	2,10%
C2H6	0,20%	0,30%
CH4	25,50%	27,20%
C3H6	0,00%	0,10%
C3H8	0,00%	3,60%
C4	0,90%	0,00%
C5	0,00%	0,00%
totale	100%	100%

Dal punto di vista della composizione del gas prodotto, l'idrogeno rappresenta il componente principale della miscela con una concentrazione pari al 42,8% vol e al 5,7% in massa. Sebbene il valore risulti leggermente inferiore rispetto a quanto ottenuto con le zeoliti β e γ, la corrente gassosa mantiene comunque un'elevata presenza di H_2, confermando l'efficacia della pirolisi catalitica nella produzione di gas combustibili ad alto contenuto energetico.

Il monossido di carbonio raggiunge il 23,4% vol e il 43,5% in massa, mentre il metano presenta una concentrazione relativamente elevata pari al 25,5% vol e al 27,2% in massa, risultando superiore rispetto ai casi precedenti. Particolarmente interessante è il contenuto di CO_2, che si attesta al 6% vol, valore inferiore rispetto sia alla zeolite β sia alla γ. Questo dato evidenzia una riduzione della componente anidride carbonica nella miscela gassosa ottenuta con ZSM5-23.

Gli altri idrocarburi leggeri sono presenti in quantità limitate: l'etilene (C_2H_4) raggiunge l'1,1% vol, mentre l'etano (C_2H_6) si mantiene allo 0,2% vol. È inoltre presente una piccola frazione di composti C4 pari allo 0,9% vol. Anche in questo caso non viene rilevata presenza di H_2S e risultano trascurabili i composti C5.

6.3.4 Prova di pirolisi effettuata con la Zeolite ZSM5-50

Anche per la zeolite ZSM5-50 le prove sperimentali sono state eseguite tre volte,

Tabella 6.14 Resa dei prodotti di pirolisi ottenuti con la zeolite ZSM-50

Prepreg Gurit	
Rendimento della pirolisi con la Zeolite ZSM5-50	
	peso in %
Solido	73,7
Liquido	5,2
Tar	8,3
Gas	12,8

Rispetto alla pirolisi senza catalizzatore, la frazione solida diminuisce dal 77% al 73,7% in peso, indicando anche in questo caso una maggiore conversione del materiale trattato. La frazione liquida aumenta leggermente fino al 5,2%, mentre il tar raggiunge l'8,3%, valore superiore rispetto alla prova non catalitica. La produzione di gas si attesta invece al 12,8% in peso, risultando maggiore rispetto alla pirolisi senza catalizzatore, ma inferiore rispetto ai valori ottenuti con le zeoliti β e γ.

L'analisi della composizione della corrente gassosa mostra che l'idrogeno rimane il componente predominante, con una concentrazione pari al 39,1% vol e al 4,7% in massa. Tuttavia, rispetto agli altri catalizzatori analizzati, la ZSM5-50 presenta il contenuto di H_2 più basso, pur mantenendo una composizione gassosa ricca di specie combustibili.

Tabella 6.15 Composizione della frazione gassosa ottenuta con zeolite ZSM-50

Zeolite ZSM-50		
	Volume	massa
CO2	9,80%	25,90%
H2S	0,00%	0,00%
H2	39,10%	4,70%
CO	23,80%	39,80%
C2H4	1,10%	1,90%
C2H6	0,10%	0,20%
CH4	24,90%	23,90%
C3H6	0,00%	0,10%
C3H8	0,00%	3,50%
C4	1,00%	0,00%
C5	0,00%	0,00%
totale	100%	100%

Il monossido di carbonio raggiunge il 23,8% vol e il 39,8% in massa, mentre il metano rappresenta il 24,9% vol e il 23,9% in massa, mostrando valori piuttosto elevati all'interno della miscela gassosa. La concentrazione di CO_2 risulta pari al 9,8% vol, valore leggermente superiore rispetto agli altri catalizzatori precedentemente analizzati.

Per quanto riguarda gli altri composti, l'etilene (C_2H_4) si mantiene all'1,1% vol, mentre l'etano (C_2H_6) è presente solo allo 0,1% vol. Si osserva inoltre una piccola quantità di composti C4 pari all'1% vol. Anche in questo caso non viene rilevata presenza di H_2S e risultano assenti quantità significative di composti C5.

Nel complesso, la zeolite ZSM5-50 mostra una buona capacità di conversione verso prodotti gassosi, pur evidenziando una produzione di idrogeno inferiore rispetto alle zeoliti Beta e Gamma e una concentrazione di CO_2 leggermente più elevata.

6.4 Comparazione dei risultati

6.4.1 Analisi comparativa delle rese delle frazioni di pirolisi

Dal confronto delle rese delle frazioni di pirolisi emerge come l'utilizzo delle diverse zeoliti influenzi in maniera significativa la distribuzione dei prodotti ottenuti dal trattamento del prepreg Gurit.

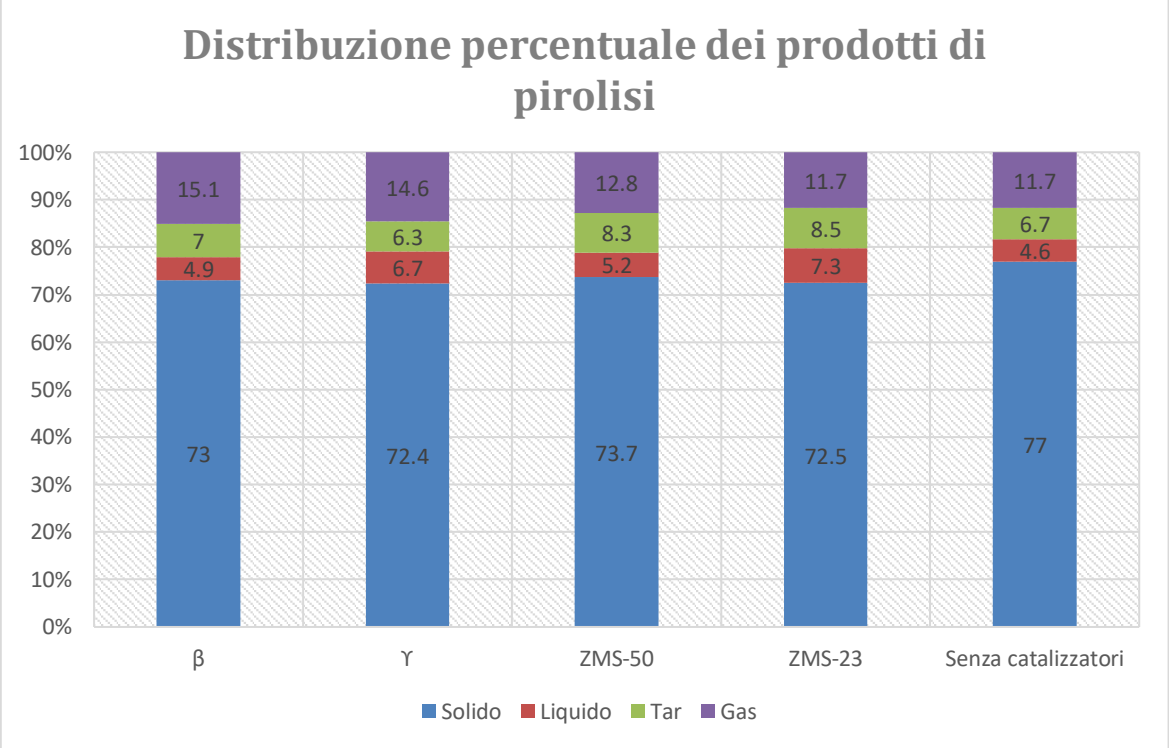


Figura 6.1 Grafico che rappresenta le varie prove di pirolisi effettuate con e senza catalizzatori con le rispettive frazioni ricavate

In tutti i casi analizzati, la frazione predominante risulta essere quella solida, rappresentata principalmente dal residuo carbonioso e dalla componente fibrosa del prepreg. Tuttavia, rispetto alla prova senza catalizzatore, tutte le zeoliti determinano una diminuzione della quantità di residuo solido. In particolare, la pirolisi non catalitica presenta un valore pari al

77% in peso, mentre i sistemi catalitici mostrano valori compresi tra il 72,4% e il 73,7%. La riduzione più significativa si osserva con la zeolite γ, che raggiunge il 72,4%, seguita dalla ZSM5-23 con il 72,5% e dalla β con il 73%. Questo comportamento evidenzia come la presenza del catalizzatore favorisca una maggiore degradazione della componente organica del materiale, incrementando la conversione verso prodotti volatili.

La frazione liquida mostra variazioni più contenute tra i diversi sistemi catalitici. La prova senza catalizzatore produce il 4,6% in peso di liquidi condensabili, mentre l'utilizzo delle zeoliti porta generalmente ad un incremento di tale frazione. Il valore più elevato si registra con la ZSM5-23, che raggiunge il 7,3%, seguita dalla γ con il 6,7%. La zeolite β, invece, presenta un comportamento più vicino alla prova non catalitica, con una resa liquida pari al 4,9%. Tali differenze possono essere associate alla diversa capacità delle zeoliti di promuovere la frammentazione delle catene organiche e la successiva formazione di specie condensabili. Anche la produzione di tar risulta influenzata dalla presenza dei catalizzatori. I valori ottenuti si collocano in un intervallo relativamente ristretto, compreso tra il 6,3% e l'8,5% in peso. La zeolite γ mostra la quantità di tar più bassa tra i sistemi catalitici, con un valore pari al 6,3%, inferiore anche rispetto alla prova senza catalizzatore (6,7%). Al contrario, le zeoliti ZSM5-23 e ZSM5-50 presentano le produzioni più elevate, rispettivamente pari all'8,5% e all'8,3%, indicando una maggiore formazione di composti organici pesanti durante il processo.

L'aspetto più significativo riguarda tuttavia la frazione gassosa, poiché rappresenta il parametro di maggiore interesse nell'ambito della produzione di idrogeno. La pirolisi senza catalizzatore genera una quantità di gas pari all'11,7% in peso, mentre l'utilizzo delle zeoliti porta, nella maggior parte dei casi, ad un incremento della resa gassosa. La zeolite β evidenzia il comportamento migliore, raggiungendo il 15,1%, seguita dalla γ con il 14,6%. La ZSM5-50 presenta una resa intermedia pari al 12,8%, mentre la ZSM5-23 mantiene un valore pari all'11,7%, sostanzialmente coincidente con la prova non catalitica.

L'aumento della frazione gassosa osservato con le zeoliti β e γ risulta particolarmente rilevante poiché indica una maggiore conversione del materiale verso composti volatili leggeri, favorendo così la valorizzazione energetica del gas prodotto. Tale comportamento assume particolare importanza nel contesto del presente lavoro, il cui obiettivo è massimizzare la produzione di idrogeno e ottenere una corrente gassosa caratterizzata da un ridotto contenuto di CO_2 rispetto ai tradizionali processi di trattamento dei residui plastici. Nel complesso, il confronto tra le diverse prove evidenzia come l'introduzione dei

catalizzatori zeolitici modifichi sensibilmente la distribuzione delle frazioni di pirolisi, favorendo la conversione della matrice organica e incrementando, in particolare per le zeoliti β e γ, la formazione della corrente gassosa destinata alla successiva valorizzazione energetica.

6.4.2 Analisi comparativa della composizione volumetrica del gas di pirolisi

L'analisi comparativa della composizione volumetrica della frazione gassosa evidenzia come l'impiego delle diverse zeoliti influenzi in modo significativo la distribuzione dei principali composti presenti nel gas prodotto dalla pirolisi del prepreg Gurit.

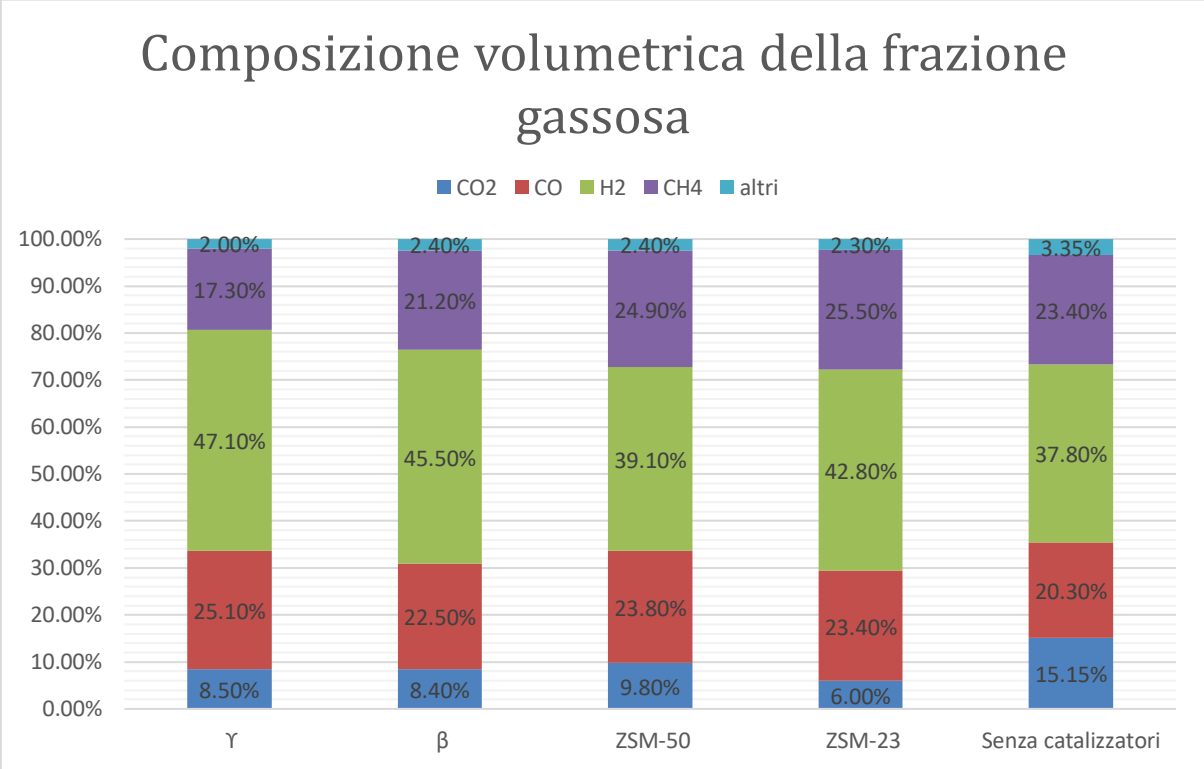


Figura 6.2 Grafico che rappresenta la comparazione della composizione volumetrica delle frazioni gassose ottenute con le diverse zeoliti utilizzate

La prova senza catalizzatore viene utilizzata come riferimento per valutare l'effetto dei sistemi catalitici sulla qualità della corrente gassosa, con particolare attenzione alla produzione di idrogeno e alla riduzione della CO_2, aspetti centrali del presente lavoro.

Dall'osservazione del grafico emerge chiaramente che l'idrogeno rappresenta il componente predominante della miscela gassosa in tutte le prove effettuate con catalizzatore. In assenza di zeoliti, infatti, il contenuto di H_2 risulta pari al 37,8% in volume, mentre tutte le prove catalitiche mostrano un incremento significativo di tale valore. La zeolite γ presenta la concentrazione più elevata di idrogeno, raggiungendo il 47,1% vol, seguita dalla Beta con il 45,5% vol e dalla ZSM5-23 con il 42,8% vol. La ZSM5-50 mostra invece il valore più basso tra i catalizzatori analizzati, pari al 39,1% vol, pur mantenendosi superiore rispetto alla prova non catalitica.

L'aumento della concentrazione volumetrica di idrogeno ottenuto mediante l'utilizzo delle zeoliti rappresenta un risultato particolarmente rilevante ai fini della valorizzazione energetica della corrente gassosa. In particolare, le zeoliti β e γ evidenziano il comportamento più favorevole, dimostrando una maggiore capacità di conversione della matrice organica verso specie leggere ricche in H_2. Questo comportamento può essere attribuito alla struttura microporosa e all'acidità tipica delle zeoliti, che favoriscono le reazioni di cracking delle catene polimeriche e le successive reazioni secondarie di reforming e deidrogenazione. Tali fenomeni promuovono la formazione di composti gassosi leggeri e incrementano la produzione di idrogeno all'interno della miscela finale.

Per quanto riguarda la CO_2, il grafico mostra come alcune zeoliti consentano di ridurne significativamente la concentrazione rispetto alla prova senza catalizzatore, che presenta un valore pari al 15,15% vol. Il risultato migliore si osserva con la zeolite ZSM-23, che riduce la CO_2 fino al 6% vol, seguita dalla β con l'8,4% vol e dalla γ con l'8,5% vol. La ZSM-50 presenta invece una concentrazione leggermente superiore, pari al 9,8% vol, ma comunque inferiore rispetto alla prova non catalitica. Tale diminuzione della CO_2 risulta particolarmente importante dal punto di vista ambientale, poiché evidenzia la possibilità di ottenere una corrente gassosa maggiormente valorizzabile e caratterizzata da un minore impatto emissivo.

Anche il monossido di carbonio e il metano costituiscono una parte significativa della miscela gassosa prodotta. Il CO mostra valori relativamente simili tra le diverse zeoliti, compresi tra il 22,5% e il 25,1% vol, mentre nella prova senza catalizzatore si attesta al

20,3% vol. Il metano presenta invece concentrazioni comprese tra il 17,3% della γ e il 25,5% della ZSM-23, indicando una maggiore formazione di specie combustibili leggere in presenza dei catalizzatori.

La frazione indicata come "Others", comprendente gli altri idrocarburi leggeri presenti in quantità minori, mantiene valori ridotti in tutti i casi analizzati, variando tra il 2% e il 3,35% vol. Questo comportamento evidenzia come la corrente gassosa prodotta sia costituita prevalentemente da H_2, CO e CH_4, componenti ad elevato interesse energetico.

Nel complesso, il confronto della composizione volumetrica del gas conferma che l'utilizzo delle zeoliti migliora significativamente la qualità della frazione gassosa prodotta dalla pirolisi, incrementando il contenuto di idrogeno e riducendo la concentrazione di CO_2 rispetto alla prova senza catalizzatore. Tra i catalizzatori analizzati, le zeoliti γ e β mostrano i risultati più promettenti in termini di produzione di H_2, mentre la ZSM5-23 evidenzia la maggiore riduzione della CO_2.

6.4.3 Analisi comparativa della composizione massica del gas di pirolisi

L'analisi comparativa della composizione massica della frazione gassosa consente di valutare in maniera più approfondita la distribuzione dei principali composti prodotti durante la pirolisi del prepreg Gurit in presenza delle diverse zeoliti. Anche in questo caso, la prova effettuata senza catalizzatore rappresenta il riferimento per evidenziare l'effetto dei sistemi zeolitici sulla qualità della corrente gassosa ottenuta.

Dal confronto emerge che il monossido di carbonio costituisce il componente predominante in termini massici per tutte le prove catalitiche

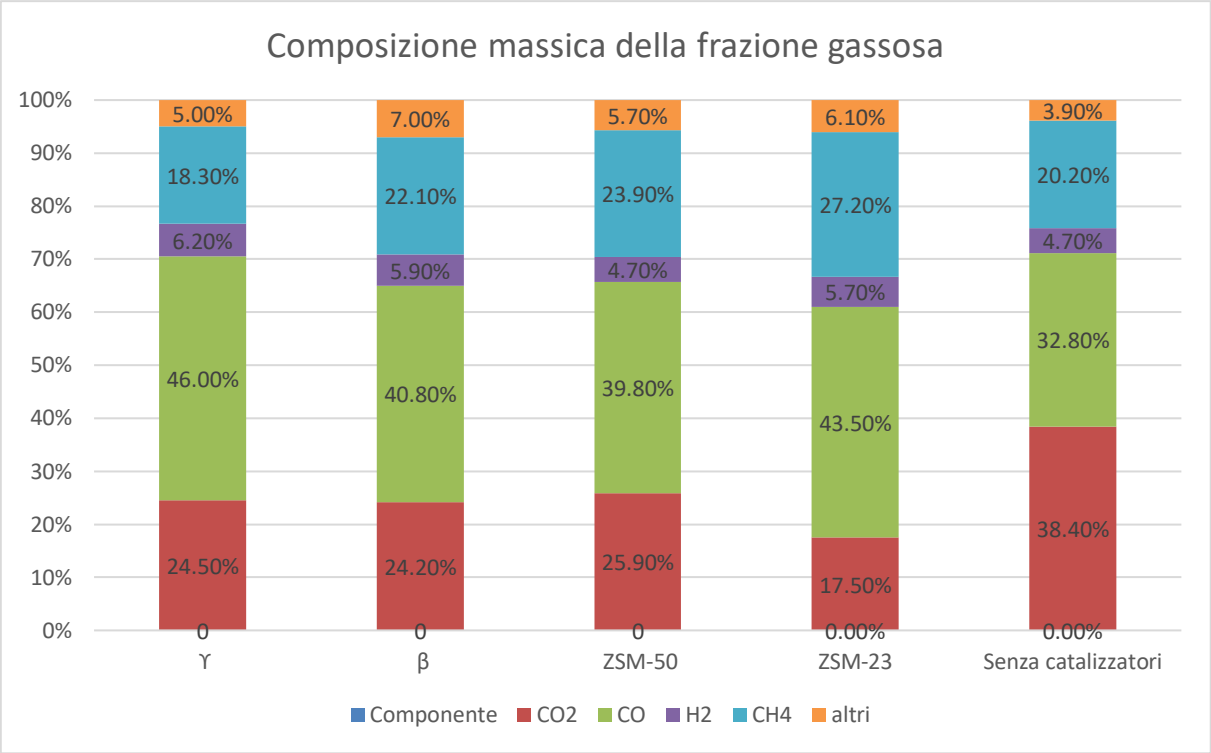


Figura 6.3 Grafico che rappresenta la comparazione della composizione massica delle frazioni gassose ottenute con le diverse zeoliti utilizzate

Dal confronto emerge che il monossido di carbonio costituisce il componente predominante in termini massici per tutte le prove catalitiche. I valori risultano compresi tra il 39,8% della ZSM-50 e il 46% della zeolite γ, mentre la prova senza catalizzatore mostra un contenuto inferiore, pari al 32,8%. La presenza elevata di CO è associata ai processi di conversione termochimica della matrice organica e contribuisce al potenziale energetico della miscela gassosa prodotta.

Per quanto riguarda l'idrogeno, pur rappresentando il componente principale in termini volumetrici, esso mostra percentuali massiche inferiori a causa della sua bassissima massa molecolare. Nonostante ciò, le prove catalitiche evidenziano comunque un incremento rispetto alla pirolisi senza catalizzatore. In particolare, la zeolite γ presenta il valore più elevato, pari al 6,2% in massa, seguita dalla ZSM5-23 con il 5,7%, dalla β con il 5,9% e dalla ZSM-50 con il 4,7%, mentre la prova non catalitica si attesta al 4,7%. L'aumento della

quantità di H_2 ottenuta mediante l'impiego delle zeoliti conferma il ruolo dei catalizzatori nel favorire le reazioni di cracking, reforming e deidrogenazione della matrice polimerica, incrementando così la formazione di specie leggere ricche in idrogeno.

Un aspetto particolarmente rilevante riguarda la riduzione della CO_2 nella miscela gassosa prodotta con alcuni catalizzatori. La prova senza catalizzatore presenta infatti il contenuto più elevato, pari al 38,4% in massa. Tutte le zeoliti consentono una diminuzione significativa di tale valore, con risultati particolarmente evidenti nel caso della ZSM-23, che raggiunge il 17,5%, e della Beta con il 24,2%. Anche la γ e la ZSM-50 mostrano valori inferiori rispetto alla prova non catalitica, rispettivamente pari al 24,5% e al 25,9%. Tale riduzione risulta estremamente importante dal punto di vista ambientale, poiché evidenzia la possibilità di ottenere una corrente gassosa caratterizzata da un minore contenuto di anidride carbonica e quindi maggiormente valorizzabile dal punto di vista energetico.

Il metano rappresenta un'altra componente significativa della miscela gassosa. I valori ottenuti con le zeoliti risultano generalmente superiori rispetto alla prova senza catalizzatore, passando dal 20,2% fino al 27,2% osservato con la ZSM-23. Anche questo dato conferma la maggiore produzione di specie combustibili leggere in presenza dei catalizzatori zeolitici.

La frazione denominata "Others", comprendente gli altri idrocarburi leggeri presenti in quantità minori, mantiene valori relativamente contenuti in tutti i casi analizzati, variando tra il 3,9% e il 7%. Nel complesso, il confronto della composizione massica della corrente gassosa conferma come l'utilizzo delle zeoliti migliori sensibilmente la qualità del gas prodotto, favorendo l'aumento delle specie combustibili e contribuendo, soprattutto nel caso della ZSM-23, ad una marcata riduzione della CO_2.

6.5 Caratterizzazione del campione post pirolisi

La caratterizzazione del residuo solido ottenuto dopo la pirolisi del prepreg è stata effettuata mediante analisi termogravimetrica (TGA) e analisi elementare CHN, con l'obiettivo di valutare le modifiche compositive e chimiche indotte dal trattamento termico. In particolare, tali analisi permettono di evidenziare la riduzione delle componenti volatili e l'arricchimento della frazione carboniosa del materiale, fornendo informazioni utili sul grado di carbonizzazione raggiunto e sull'efficacia del processo di degradazione della matrice polimerica.

6.5.1 Analisi immediata TGA del prepreg post-pirolisi

L'analisi termogravimetrica (TGA) eseguita sul prepreg post-pirolisi evidenzia una modifica sostanziale della composizione rispetto al campione iniziale fornito da Gurit.

Tabella 6.16 Risultati del prepreg post pirolitico mediante analisi immediata TGA

Prepreg post-pirolisi					
Analisi immediata TGA (peso in %)					
	Massa iniziale	Umidità	Volatilità	Ceneri	Carbone fisso
Valore medio	0,5	0,4	4,5	0,0	95,1
Deviazione standard	0,0	0,1	0,5	0,2	0,4

Nel prepreg originale, infatti, la frazione volatile risultava pari al 31,9% in peso, con un contenuto di carbonio fisso pari al 67,4%, mentre l'umidità era molto contenuta (0,7%). Dopo il trattamento di pirolisi, il materiale residuo mostra una drastica riduzione della componente volatile, che scende fino a 4,5% in peso, indicando che la maggior parte delle

specie organiche degradabili associate alla matrice polimerica è stata rimossa durante il processo termico. Parallelamente, la frazione di carbonio fisso aumenta significativamente fino al 95,1%, confermando che il residuo solido è costituito quasi interamente da materiale carbonioso stabile, principalmente fibre di carbonio e char derivante dalla decomposizione della resina. Anche il contenuto di umidità si mantiene molto basso (0,4%), mentre la percentuale di ceneri risulta trascurabile (0,0%), a dimostrazione del ridotto contributo di frazioni inorganiche nel campione. Complessivamente, questi risultati confermano l'efficacia del processo di pirolisi nella rimozione della matrice polimerica e nella trasformazione del prepreg in un residuo prevalentemente carbonioso, coerente con l'obiettivo del processo di recupero delle fibre e di produzione di gas leggeri, tra cui l'idrogeno.

6.5.2 Analisi elementare CHN del prepreg post-pirolisi

L'analisi elementare CHN effettuata sul prepreg post-pirolisi evidenzia un cambiamento significativo nella composizione chimica rispetto al materiale iniziale.

Tabella 6.17 Risultati del prepreg post pirolitico mediante analisi elementare CHN

Prepreg post-pirolisi		
Analisi elementare CHN		
	Valore medio	Deviazione standard
C	93,69	1,09
H	0,43	0,13
N	0,71	0,06
altri	5,17	

Nel prepreg fornito dall'azienda Gurit, infatti, il contenuto di carbonio risultava pari a 86,8%, mentre idrogeno e azoto erano rispettivamente 2,5% e 1,1%. Dopo il trattamento di

pirolisi, il residuo solido mostra un netto incremento della frazione carboniosa, con un contenuto di C pari al 93,69%, confermando che il campione è diventato prevalentemente carbonioso, composto principalmente da fibre di carbonio e char derivante dalla decomposizione della matrice polimerica.

Parallelamente, il contenuto di idrogeno si riduce drasticamente fino a 0,43%, indicando che la maggior parte dei composti ricchi di idrogeno presenti nella resina è stata convertita in prodotti volatili e gassosi durante la pirolisi, contribuendo alla formazione di idrocarburi leggeri e potenzialmente anche di idrogeno molecolare. Anche l'azoto diminuisce fino a 0,71%, suggerendo che parte dei gruppi azotati presenti nel polimero iniziale è stata rilasciata sotto forma di specie volatili (ad esempio NH_3, HCN o NOx precursori), come spesso osservato nella degradazione termica di resine epossidiche e materiali polimerici.

Infine, la frazione indicata come "altri" (5,17%) rappresenta la quota di elementi non quantificabili tramite CHN, principalmente ossigeno e possibili tracce di additivi o impurità inorganiche. Tale componente risulta comunque inferiore rispetto al campione iniziale, confermando che il trattamento termico ha portato ad una progressiva carbonizzazione del materiale e alla rimozione delle specie più reattive e ricche di eteroatomi.

Nel complesso, i risultati CHN confermano che la pirolisi induce un processo di arricchimento in carbonio e di eliminazione delle componenti idrogenate e azotate, coerente con la trasformazione del prepreg in un residuo solido altamente carbonioso e con la generazione di prodotti gassosi e condensabili durante il processo.

7 Analisi economica preliminare

7.1 Analisi economica del setup sperimentale

Al fine di valutare preliminarmente la sostenibilità energetica del processo studiato, è stata effettuata un'analisi economica semplificata del setup sperimentale utilizzato per la pirolisi avanzata del prepreg Gurit. L'impianto di laboratorio impiegato durante le prove era costituito da due reattori elettrici: un reattore di pirolisi primaria e un secondo reattore

dedicato al trattamento termo-catalitico dei vapori. Le prove sperimentali sono state effettuate trattando 100 g di prepreg per ogni test, con una durata media pari a circa 2,5 ore.

Sulla base delle caratteristiche dimensionali dei forni utilizzati e delle temperature operative raggiunte durante le prove sperimentali, la potenza elettrica complessiva del sistema è stata stimata compresa tra 3 e 3,5 kW. Considerando un valore medio di 3,5 kW, il consumo energetico totale per singola prova risulta pari a:

$$E = P \times t = 3{,}5\ KW \times 2{,}5\ h = 8{,}75\ KWh$$

Per il costo dell'energia elettrica è stato assunto un valore medio industriale pari a 0,10 €/kWh, compatibile con i prezzi medi dell'energia elettrica in Spagna nel periodo 2024–2025 [38]. Pertanto, il costo energetico associato ad una singola prova sperimentale risulta pari a:

$$Costo_{prova} = 8{,}75 \times 0{,}10 = 0{,}875\ €$$

Dal punto di vista della produzione di idrogeno, la zeolite β ha mostrato i risultati migliori in termini di resa gassosa complessiva, producendo il 15,1% in peso di gas. Considerando che la composizione massica dell'idrogeno nella corrente gassosa ottenuta con tale zeolite risulta pari al 5,9%, la quantità di H_2 prodotta durante ogni prova può essere stimata come:

$$m_{H_2} = 15{,}1 \times 0{,}059 = 0{,}891\ \text{g}$$

Ovvero:

$$0{,}000891\ \text{kg}\ H_2$$

Sulla base di tali valori, il costo energetico specifico della produzione di idrogeno a scala laboratorio risulta:

$$Costo_{H_2} = \frac{0{,}875}{0{,}000891} \approx 982\,€/kg\,H_2$$

Il valore ottenuto risulta estremamente elevato rispetto ai costi industriali di produzione dell'idrogeno. Tuttavia, tale risultato è fortemente influenzato dalla scala sperimentale del processo. Infatti, nelle prove di laboratorio gran parte dell'energia consumata viene impiegata per il riscaldamento dei reattori e delle pareti del sistema piuttosto che per il trattamento diretto del campione. Inoltre, il funzionamento discontinuo (batch) e la ridotta quantità di materiale trattato comportano inevitabilmente consumi energetici specifici molto superiori rispetto a quelli di un impianto industriale continuo.

L'analisi svolta assume quindi un valore principalmente indicativo e dimostra la fattibilità tecnica del processo piuttosto che la sua immediata competitività economica a scala laboratorio. I risultati evidenziano infatti come il reale potenziale economico della tecnologia possa emergere solamente attraverso un successivo scale-up industriale, caratterizzato da una maggiore capacità produttiva, da un miglior recupero energetico e da una significativa riduzione dei consumi specifici.

Il prezzo medio dell'energia elettrica utilizzato nell'analisi è stato ricavato dai dati relativi ai consumi industriali medi in Spagna nel periodo 2024–2025 [38]. Inoltre, per il confronto con gli scenari industriali avanzati di pirolisi con trattamento dei vapori, sono stati utilizzati i dati riportati nel lavoro di Lopez-Urionabarrenechea et al. relativo all'analisi economica di un impianto di riciclo avanzato mediante pirolisi e produzione di idrogeno [39].

7.2 Confronto tra pirolisi convenzionale e pirolisi avanzata

L'analisi economica riportata in letteratura evidenzia come l'introduzione di un trattamento termo-catalitico dei vapori di pirolisi comporti un incremento significativo delle prestazioni complessive del processo rispetto ad una configurazione convenzionale. Nel caso della pirolisi tradizionale, i prodotti ottenuti risultano costituiti principalmente da fibre recuperate, liquidi di pirolisi e una quantità relativamente ridotta di gas combustibili. I liquidi prodotti possiedono generalmente scarso valore commerciale e devono essere gestiti come rifiuti pericolosi, generando costi di smaltimento particolarmente elevati. Nel processo avanzato, invece, il secondo stadio di trattamento dei vapori consente di convertire

una parte significativa dei liquidi e degli idrocarburi pesanti in gas leggeri ricchi in idrogeno.

Tabella 7.1 Analisi comparativa dei costi e dei prodotti ottenuti nei due processi di pirolisi [39].

Dato	Riciclo convenzionale	Riciclo avanzato
Consumo energetico della pirolisi	4.927,5 MWh/anno	4.927,5 MWh/anno
Consumo energetico del trattamento	–	4.600,8 MWh/anno
Consumo energetico totale	**4.927,5 MWh/anno**	**9.528,3 MWh/anno**
Gas di pirolisi prodotto come combustibile	116,8 t/anno	456,8 t/anno
Potere Calorifico Inferiore (PCI) del gas di pirolisi combustibile	3,3 MWh/t	5,6 MWh/t
Energia ottenuta dal gas di pirolisi (Riga 4 × Riga 5)	385,4 MWh/anno	2.558,1 MWh/anno
Costo energetico aggiuntivo (278.808,8 €/anno − 181.682,4 €/anno)	–	97.126,4 €/anno
Liquidi prodotti	663,2 t/anno	300,0 t/anno
Costo di gestione dei liquidi (Riga 10 × 1.000 €/t)	663.200 €/anno	300.000 €/anno
Risparmio nella gestione dei liquidi (663.200 €/anno − 300.000 €/anno)	–	363.200 €/anno
Idrogeno prodotto	–	23,2 t/anno
Ricavi dalla vendita dell'H_2 (Riga 13 × 3.000 €/t)	–	69.600 €/anno
Consumo elettrico per la separazione dell'H_2 (Riga 13 × 20 MWh/t)	–	464 MWh/anno
Costo dell'energia elettrica (Riga 15 × 80 €/MWh)	–	37.120 €/anno
Costi aggiuntivi del personale	–	104.000 €/anno
Costi aggiuntivi di manutenzione	–	80.000 €/anno
Costi aggiuntivi complessivi (Riga 9 + Riga 16 + Riga 17 + Riga 18)	**–**	**318.246,4 €/anno**

Secondo i dati riportati nel lavoro di Lopez-Urionabarrenechea et al., l'introduzione del trattamento dei vapori permette di ridurre la produzione di liquidi da 663,2 t/anno a 300 t/anno, mentre la quantità di gas prodotti aumenta da 116,8 t/anno fino a 480 t/anno [39].

Dal punto di vista energetico, il sistema avanzato richiede un consumo superiore rispetto alla pirolisi convenzionale a causa della presenza del secondo reattore. Tuttavia, l'elevata quantità di gas combustibili prodotti consente di recuperare una parte significativa dell'energia necessaria al processo. In particolare, l'energia recuperabile dai gas di pirolisi aumenta da 385,4 MWh/anno nel sistema convenzionale fino a 2558,1 MWh/anno nel sistema avanzato [39].

L'aspetto economicamente più vantaggioso del processo avanzato riguarda però la drastica riduzione dei costi di gestione dei liquidi di pirolisi. Secondo l'analisi economica riportata nel paper, il costo annuale di gestione dei liquidi diminuisce da 663.200 €/anno a 300.000 €/anno, generando un risparmio pari a 363.200 €/anno [39].

Parallelamente, il processo avanzato consente anche la produzione di idrogeno commercializzabile. Lo studio industriale considerato stima, infatti, una produzione di circa 23,2 t/anno di H_2, con un valore economico pari a circa 69.600 €/anno considerando un prezzo di vendita di 3000 €/t [39].

Tali risultati dimostrano che il trattamento termo-catalitico dei vapori non migliora solamente la qualità della corrente gassosa dal punto di vista chimico, ma rappresenta anche una soluzione economicamente vantaggiosa rispetto alla pirolisi convenzionale, grazie alla contemporanea riduzione dei costi di smaltimento e alla valorizzazione energetica dei prodotti gassosi ottenuti.

7.3 Prospettive di industrializzazione del processo

Sebbene i risultati economici ottenuti a scala laboratorio mostrino costi specifici di produzione dell'idrogeno molto elevati, il processo presenta interessanti prospettive di industrializzazione. Le elevate incidenze energetiche osservate durante le prove

sperimentali sono infatti principalmente dovute alle ridotte quantità di materiale trattato e alle dispersioni termiche tipiche degli impianti di laboratorio.

Un eventuale scale-up industriale consentirebbe di ridurre significativamente il consumo energetico specifico grazie alle economie di scala, all'ottimizzazione termica dei reattori e al funzionamento continuo dell'impianto. Inoltre, la possibilità di utilizzare parte dei gas combustibili prodotti, come CH_4 e CO, per alimentare energeticamente il processo stesso permetterebbe di diminuire ulteriormente il fabbisogno energetico esterno.

Dal punto di vista ambientale, il processo studiato presenta vantaggi particolarmente rilevanti. Oltre alla produzione di idrogeno e di altri gas combustibili valorizzabili energeticamente, la pirolisi avanzata consente infatti il recupero della fibra di carbonio contenuta nel prepreg esausto. Tale aspetto permette di trasformare un rifiuto composito difficilmente smaltibile in una risorsa nuovamente utilizzabile, riducendo contemporaneamente la necessità di produrre nuova fibra vergine, attività caratterizzata da elevati consumi energetici ed elevate emissioni di CO_2.

Il processo consente quindi una doppia valorizzazione del rifiuto: da un lato il recupero energetico mediante la produzione di gas ricchi in idrogeno e metano, dall'altro il recupero materiale attraverso la riutilizzazione della fibra di carbonio. Inoltre, la riduzione della CO_2 osservata nelle prove catalitiche rispetto alla pirolisi convenzionale evidenzia ulteriormente il potenziale ambientale della tecnologia sviluppata.

Nel complesso, i risultati ottenuti indicano che la pirolisi avanzata a due stadi rappresenta una soluzione promettente per il trattamento sostenibile dei residui compositi a base di fibra di carbonio, combinando recupero energetico, recupero materiale e riduzione dell'impatto ambientale del processo.

8 Conclusioni

Nel presente lavoro sperimentale è stata studiata la pirolisi avanzata di un prepreg Gurit costituito da fibra di carbonio e resina epossidica, mediante un processo a due stadi composto da una fase di pirolisi convenzionale seguita da un trattamento termo-catalitico dei vapori generati. L'obiettivo principale dello studio è stato quello di valutare l'influenza di differenti zeoliti sulla distribuzione delle frazioni di pirolisi e sulla composizione della corrente gassosa ottenuta, con particolare attenzione alla produzione di idrogeno e alla riduzione della CO_2.

I risultati sperimentali ottenuti mostrano come l'utilizzo dei catalizzatori zeolitici modifichi significativamente il comportamento del processo rispetto alla pirolisi senza catalizzatore. In tutte le prove effettuate, la frazione solida rappresenta il prodotto principale, con valori compresi tra il 72% e il 74% in peso, mentre la prova non catalitica raggiunge il 77%. Tale frazione è costituita prevalentemente dalla fibra di carbonio recuperata e dal residuo carbonioso derivante dalla degradazione della matrice polimerica.

Per quanto riguarda le frazioni volatili, l'impiego delle zeoliti favorisce una maggiore conversione della matrice organica verso prodotti gassosi, incrementando la resa della corrente gassosa rispetto alla pirolisi convenzionale. In particolare, le zeoliti β e γ mostrano le rese gassose più elevate, raggiungendo rispettivamente il 15,1% e il 14,6% in peso. Tale incremento è associato alla capacità delle zeoliti di promuovere reazioni di cracking, reforming e deidrogenazione dei vapori di pirolisi, favorendo la formazione di molecole leggere ad elevato contenuto energetico. L'analisi della composizione del gas prodotto evidenzia che i principali componenti della miscela gassosa sono H_2, CO, CH_4 e CO_2. Tra questi, l'idrogeno rappresenta il composto di maggiore interesse, risultando predominante in termini volumetrici in tutte le prove catalitiche. La zeolite γ ha mostrato il miglior comportamento nella produzione di H_2, raggiungendo il 47,1% in volume, seguita dalla β con il 45,5% vol. Anche la ZSM5-23 e la ZSM5-50 evidenziano concentrazioni elevate di idrogeno rispetto alla prova senza catalizzatore. Oltre all'idrogeno, anche il metano e il monossido di carbonio risultano presenti in quantità significative. Questi composti

possiedono un elevato potere calorifico e possono essere utilizzati come combustibili o come componenti del gas di sintesi per successive applicazioni energetiche e chimiche. La presenza di CH_4 e CO contribuisce quindi ad aumentare il valore energetico complessivo della corrente gassosa prodotta, migliorando ulteriormente il potenziale di valorizzazione del processo.

Dal punto di vista ambientale, uno degli aspetti più rilevanti riguarda la riduzione della CO_2 ottenuta mediante il trattamento termo-catalitico dei vapori. La prova senza catalizzatore presenta infatti la concentrazione più elevata di anidride carbonica, pari al 15,15% in volume, mentre tutte le zeoliti consentono una significativa diminuzione di tale valore. In particolare, la ZSM5-23 evidenzia la riduzione più marcata, raggiungendo solamente il 6% vol di CO_2. Anche le zeoliti β e γ mostrano valori notevolmente inferiori rispetto alla prova non catalitica, confermando il ruolo positivo del trattamento catalitico nella produzione di una corrente gassosa caratterizzata da un minore impatto emissivo.

Oltre alla valorizzazione della frazione gassosa attraverso la produzione di idrogeno, il processo di pirolisi a due stadi consente anche il recupero della fibra di carbonio contenuta nel prepreg esausto. Tale aspetto rappresenta un vantaggio particolarmente significativo dal punto di vista economico e ambientale, poiché permette di trasformare un rifiuto composito difficilmente smaltibile in una risorsa nuovamente riutilizzabile. La fibra recuperata mantiene infatti un potenziale impiego in applicazioni secondarie, riducendo la necessità di produzione di nuova fibra vergine, processo noto per l'elevato consumo energetico e l'impatto ambientale associato. Il processo studiato consente quindi una doppia valorizzazione del rifiuto: da un lato il recupero energetico mediante la produzione di gas ricchi in idrogeno, dall'altro il recupero materiale attraverso la riutilizzazione della fibra di carbonio. Questo approccio si inserisce pienamente nelle strategie di economia circolare e sostenibilità ambientale, contribuendo contemporaneamente alla riduzione dei rifiuti compositi e alla produzione di combustibili alternativi a basso impatto emissivo.

Considerando complessivamente la produzione di idrogeno, la resa gassosa e la riduzione della CO_2, le zeoliti γ e β risultano i catalizzatori più promettenti tra quelli analizzati. La γ garantisce infatti la maggiore concentrazione di H_2, mentre la β combina un elevato contenuto di idrogeno con la massima produzione complessiva di gas. La ZSM-23, pur mostrando una produzione di H_2 leggermente inferiore, presenta invece il miglior comportamento in termini di abbattimento della CO_2.

Nel complesso, i risultati ottenuti dimostrano che la pirolisi avanzata a due stadi rappresenta una tecnologia efficace per la valorizzazione dei residui compositi a base di fibra di carbonio. Rispetto alla pirolisi convenzionale, il trattamento termo-catalitico dei vapori consente di migliorare sensibilmente la qualità della corrente gassosa prodotta, incrementando la formazione di idrogeno e di altri gas combustibili e riducendo al tempo stesso le emissioni di CO_2. Parallelamente, il processo permette il recupero della fibra di carbonio contenuta nel prepreg esausto, trasformando un rifiuto complesso e difficilmente smaltibile in una risorsa nuovamente valorizzabile sia dal punto di vista energetico sia dal punto di vista materiale.

Bibliografia

[1] L. Tremolada, «La popolazione modiale arriverà a 10,3 miliardi nel 2080. L'Onu rivede le stime,» *Il sole 24 ore,* 2024.

[2] A. Parant, La población mundial: tendencias y perspectivas, 2022.

[3] U. N. E. Programme e I. R. panel, 2016. [Online]. Available: https://wedocs.unep.org/items/1aa3657a-2768-48b3-8dc1-0eec12369570.

[4] S. B. S. H.-D. S. H. H. S. a. J. C. Bruno Oberle, «United Nations Environment Programme,» 2019. [Online]. Available: https://pure.iiasa.ac.at/id/eprint/15879/1/unep_252_global_resource_outlook_2019_web.pdf.

[5] G. D. Gerio, «edurete.org,» 17 Marzo 2009. [Online]. Available: https://www.edurete.org/pd/sele_art.asp?ida=3552.

[6] Terna, «Terna driving energy,» 2024. [Online]. Available: https://www.terna.it/it/sistema-elettrico/statistiche/pubblicazioni-statistiche.

[7] F. P. Antonella Bernetti, «ISPRA,» Istituto superiore per la protezione e la ricerca ambientale, 30 Giugno 2025. [Online].

[8] C. Communications, «Clientearth,» 25 Marzo 2025. [Online]. Available: https://www.clientearth.org/latest/news/fossil-fuels-and-climate-change-the-facts/.

[9] «G-Bioenergy,» 26 Giugno 2025. [Online]. Available: https://www.globalbioenergy.org/fossil-fuels-advantages-and-disadvantages/.

[10] S. Bertrand, «Environmental and energy study institute,» 17 Dicembre 2021. [Online].

[11] «MET Group Countries,» 31 Maggio 2024. [Online]. Available: https://met.com/en/media/energy-insight/fossil-fuels/.

[12] «IPCC Sixth Assessment Report,» 2022. [Online]. Available: https://www.ipcc.ch/report/ar6/wg3/.

[13] A. A. B. B. P. B. F. B. T. C. J. M. Yasmina Abdelilah, «IEA,» IEA, 11 Gennaio 2024. [Online]. Available: https://www.iea.org/reports/renewables-2023.

[14] A. Bridgwater, «Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading,» *Biomass and Bioenergy,* vol. 38, pp. 68-94, 2012.

[15] National Renewable Energy Laboratory, «Process Design and Economics for the Conversion of Lignocellulosic Biomass to Hydrocarbon Fuels,» 2015.

[16] M. D. H. E. Parvari E, «Review of Biomass Pyrolysis for Production of Fuels,» *Chemistry, Processing, and Techno-Economic Analysis. Biomass,* vol. 3, pp. 5-54, 2025.

[17] Y. L. S. L. Y. Y. D. Z. Y. W. H. X. K. B. A. P. C. X. Yongnan Zhang, «Forming mechanisms, influencing parameters, and product application upgrades,,» *A review of biomass pyrolysis gas,* vol. 347, 2023.

[18] Z. W. F. Y. D. W. W. L. D. H. J. L. J. Z. D. L. Ying Qin, «Research progress on pyrolysis and resource utilisation of waste plastics: Methods, mechanisms, influencing factors, and future prospects,» *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,* vol. 193, 2026.

[19] «TSK,» TSK, [Online]. Available: https://www.grupotsk.com/en/tsk-ejecutara-la-mayor-planta-de-pirolisis-del-mundo/.

[20] B. v. d. Beld, « “Your partner in bioenergy Development of fast pyrolysis in the Netherlands Technology & applications”,» 2018.

[21] Q. K. T. H. V. L. B. K. H. T. H. J. K. S.-S. K. Thuan Anh Vo, «Co-pyrolysis of lignocellulosic biomass and plastics: A comprehensive study on pyrolysis kinetics and characteristics,» *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,* vol. 163, 2022.

[22] S. F. F. B. Maddalena Laghezza, «A review on the pyrolytic conversion of plastic waste into fuels and chemicals,» *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,* vol. 179, 2024.

[23] O. Yansaneh e S. Zein, «Recent Advances on Waste Plastic Thermal Pyrolysis: A Critical Overview. Processes,» vol. 332, 2022.

[24] J. M. S. W. K. J. Y. B. A. W. V. P. K. D. M. T. Jan Teltschik, «Composites Part A: Applied Science and Manufacturing,» *Review on recycling of carbon fibre reinforced thermoplastics with a focus on polyetheretherketone,* vol. 184, 2024.

[25] X.-x. M. Q.-s. L. W.-w. C. H.-j. X. H. J. H.-w. J. Q. L. Ming-xin Xu, «Recovering carbon fibers from waste CFRPs via pyrolysis-oxidation method: Implications for reuse in remanufactured materials,,» vol. 184, pp. 28-36, 2024.

[26] Z. l. Min Yuan, «Progress and prospects of recycling technology for carbon fiber reinforced polymer,» vol. 11, 2024.

[27] E. Spessa, *Biofuels, advanced biofuels, and e-fuels: effects on ICE emissionjs and performance,* Torino: Dipartimento di energia, 2024.

[28] V. Balocco, «ESG 360,» Nextwork 360 , 8 Gennaio 2025. [Online]. Available: https://www.esg360.it/esg-world/sostenibilita-significato-obiettivi-e-perche-e-importante/.

[29] A. vari, «Wikipedia,» [Online]. Available: https://it.wikipedia.org/wiki/Zeolite.

[30] L. Z. N. A. M. S. O. V. ,. M. V. P. M. Valentina G. Matveeva*, «Multifunctional Zeolite Based Catalysts for Tandem Reactions in Biomass Conversion,» *The Italian Association of Chemical Engineering,* vol. 120, 2025.

[31] M. A.-D. L. B. G. G.-P. J. E. D. S. A. P. J. B. M.I. Ávila, «Catalytic upgrading of lignin-derived bio-oils over ion-exchanged H-ZSM-5 and H-beta zeolites,» *Catalysis today,* vol. 427, 2024.

[32] «Wikipedia,» [Online]. Available: https://en.wikipedia.org/wiki/ZSM-5.

[33] L. D. K. E. &. E. K. Elise Farah, «The Effect of Crystalline Size and Intracrystalline Pore Dimensions on Olefins Selectivity and Catalyst Deactivation,» in *Topics in catalisys*, 2023, p. 1310–1328.

[34] A. L.-U. e. al., «'Reclamation of carbon fibers and added-value gases in a pyrolysis-based composites recycling process',» *J Clean Prod,* vol. 273, n. 10.1016/J.JCLEPRO.2020.123173., p. p. 123173, 2020 Novembre.

[35] L. G. e. al., « 'Recovery of carbon fibers from cured and uncured carbon fiber reinforced composites wastes and their use as feedstock for a new composite production',» *Polym Compos,* vol. 36, n. 6, pp. 1084-1905, Jun 2015.

[36] J. P. G.-A. A. S.-M. B. B. P. M. E. A. a. B. M. C. A. Lopez-Urionabarrenechea, «'Hydrogen production by catalytic upgrading of volatiles from pyrolysis of fibre-reinforced plastic waste',» *Catal Today,* vol. 458, p. 115369, Ottobre 2025.

[37] B. B. P.-M. A. L.-U. E. A. a. B. M. C. A. Serras-Malillos, «'Integral recycling of epoxy based end-of-life fibre reinforced waste towards H2 rich gas generation',» *Journal of Industrial and Engineering Chemistr,* vol. vol. 129, p. pp. 665–681, Jan. 2024.

[38] «Trading economics,» [Online]. Available: https://tradingeconomics.com/spain/electricity-prices-non-household-medium-size-consumers-eurostat-data.html.

[39] P. R. d. A. G. I. A. S.-M. E. A. B. B. P.-M. B. M. C. Alexander Lopez-Urionabarrenechea[1], «Increasing Profitability in Wind Turbine Blade Recycling: A Pyrolysis-Based Approach with Thermal Treatment of Volatiles,» *Scipedia Revista de materiales compuestos,* 22 Ottobre 2025.

[40] P. R. a. M. R. Hannah Ritchie, «Our World in Data,» luglio 2020. [Online]. Available: https://ourworldindata.org/energy-production-consumption.

[41] «Fruttorti di Parma,» [Online]. Available: https://www.fruttortiparma.it/losapevateche.html.

[42] *Zanichelli,* pp. https://aulascienze.scuola.zanichelli.it/speciali-scienze/conferenza-di-glasgow-cop-26/?content=effetto-serra-aumento.

[43] S. B. J. L. Kahyun Ham, «Classification and technical target of water electrolysis for hydrogen production,» *Journal of Energy Chemistry,* 2024.

[44] [Online]. Available: https://www.focusjunior.it/scienza/come-si-produce-la-plastica/#main-gallery=slide-3.

[45] [Online]. Available: https://www.asvstubbe.it/blog/le-materie-plastiche-pvc-pp-e-ptfe/.

[46] [Online]. Available: https://www.objectsmag.it/il-piu-grande-cimitero-di-aerei-al-mondo-fotografato-da-bernhard-lang/.

[47] A. L.-U. e. al..