



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI TORINO



Scuola di Studi Superiori

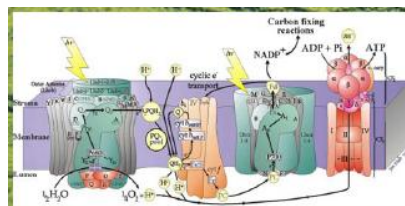
Energia e Clima II: Industria e Prodotti

Gabriele Ricchiardi, Silvia Bordiga
Dipartimento di Chimica IFM e Centro di Eccellenza NIS
Università di Torino

gabriele.ricchiardi@unito.it

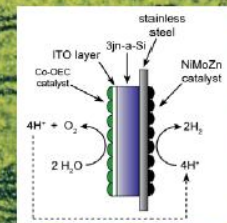
TRACCIA LEZIONE

Convegno internazionale
CHIMICA E SOSTENIBILITÀ: IL PROBLEMA ENERGETICO
20 settembre 2011
Accademia delle Scienze di Torino,



From Natural to Artificial Photosynthesis for Solar Fuel Production

James Barber
Imperial College London (UK)
Politecnico di Torino (Italy)
Nanyang Technological University
(Singapore)



Environmental protection and
economic development between
Scylla and Charybdis:
a difficult and disturbing route



Sergio Carra'
Politecnico di Milano

<http://www.annodellachimica.unito.it/>

Energia e Clima II: Industria e Prodotti

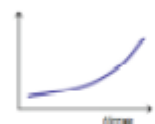
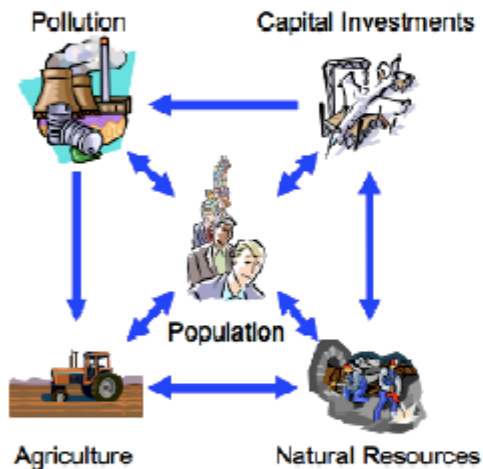
- Introduzione: la tecnologia determina la differenza tra scenari planetari molto diversi
 - .Nel passato (v. ciclo lezioni A. Zecchina)
 - .Nel presente e nel futuro (v. Lezioni Carrà e Barber)
- Materiali e processi che fanno la differenza
 - .Materiali per costruire: il caso dei metalli,
 - .Energia intrinseca dei materiali
 - .cemento,
 - .polimeri ,
 - .pietra, legno
 - .Semiconduttori per l'elettronica ed il solare
 - .Materiali funzionali: catalizzatori, biomateriali, ...
- Combustibili
 - .Trasformazione razionale delle risorse fossili
 - .La chimica dopo la petrolchimica: Bioraffineria
 - .La chimica dopo la petrolchimica: CO₂ come materia prima (v. corso 3° anno)

Carrà: Tecnologia e scenari globali - 2

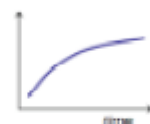
The influence of their interactions on the behaviour of the entire mondial system is examined in a holistic perspective.



The World in an handful of equations

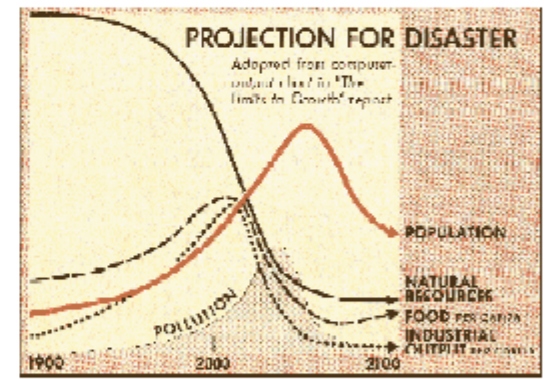


*positive
feedback*



*negative
feedback*

$$Y_j = \sum_i A_i e^{k_i t}$$



The results indicate that from the second half of the last century would have started a major decline in the resources and a significant increase of pollution.

Then the scenario pointed to a major crisis towards the early 1990s.

Carrà: Tecnologia e scenari globali - 3



The present situation is different from the warning issued. **Why?**

The major drawback of the simulation was **the neglect of the technological changes that take place suddenly and simultaneously.** *That are:*

- Improvement of the extractive processes
- Dematerialization of the economy due to the miniaturization of processes and plants
- Replacement of metallic materials with polymeric materials with adequate structural and functional properties.

Carrà: Tecnologia e scenari globali - 4

In conclusion thank to technological progress there is not an urgent risk of depletion of resources even if conflicting interests in the use of territory may restrict the activities of exploitation.



However their management is leaving an indeleble trace on the planet.

“Many experts now think that adapting to a warming planet, not mitigating emissions, will dominate policy discussions in the decade ahead” *Science, december 2010.*

Metalli-1

“L’umanità non è uscita dall’età della pietra perché fossero finite le pietre...”

...ma perché aveva tempo (=abbondanza di **cibo**) per cercare minerali ed **energia** per trasformarli.

Ma entriamo nel dettaglio...

Metalli che si trovano tal quali in natura:

- **Au, Ag**
- **Cu, Sn, Hg**

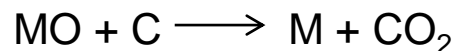
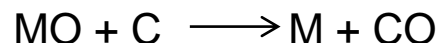
...tutti gli altri si trovano solo più o meno **ossidati**:

- **Fe** come FeO o Fe₂O₃ e molti altri minerali
- **Al** come Al₂O₃ o molti altri minerali
- **Si** come SiO₂ o moltissimi altri minerali

Legati ad
ossigeno

M⁺, M²⁺, M⁺³

Tutta la metallurgia “storica” si basa sulle reazioni



Il tutto accompagnato da



CO : un potente inquinante
CO₂: un potente gas-serra

Metalli-2

Da dove viene il “C” (Carbonio) per i processi metallurgici?

- In epoca pre-industriale ☐ CARBONE DI LEGNA (oggi si direbbe “biomasse!”)
- In epoca industriale ☐ CARBONE FOSSILE

La produzione di Ferro (Acciaio) nelle valli piemontesi (pensate ai toponimi Ferrere, Ferriere, Forno, ecc.) è cessata a fine ‘700 perché il legno era esaurito. I boschi delle alpi piemontesi si sono rinfoltiti solo nel ‘900, quando è diminuito il loro sfruttamento.

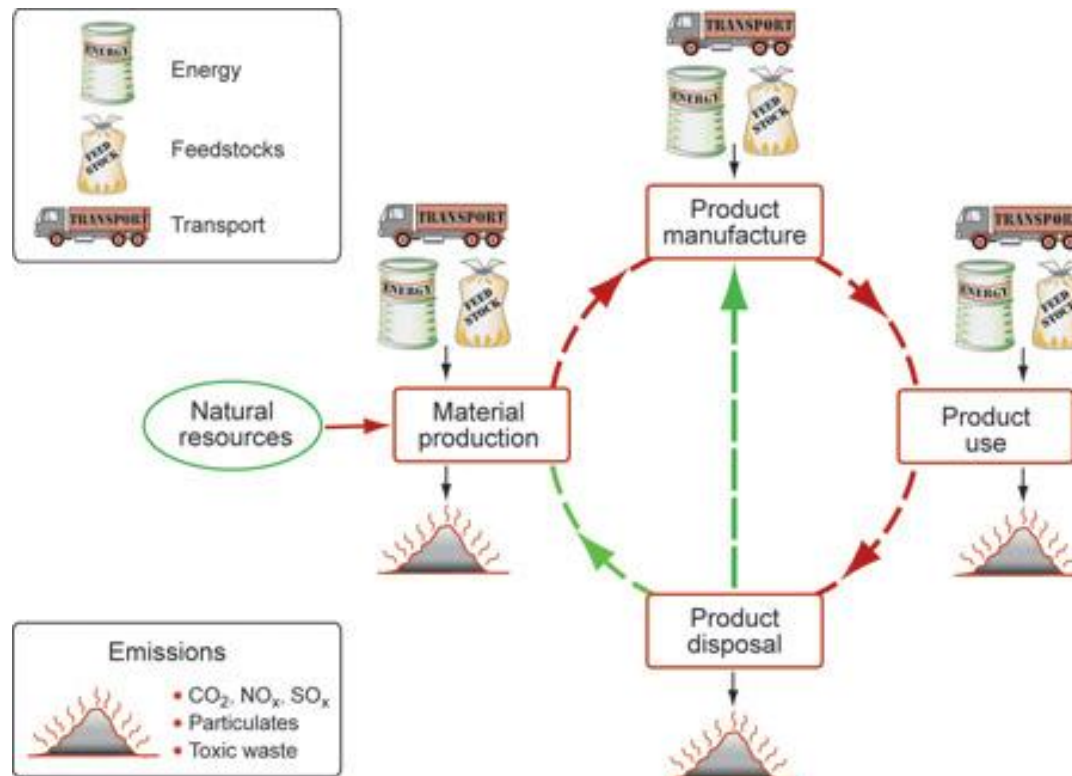
- i disastri ecologici non sono una prerogativa dell’industria attuale
- il paesaggio alpino tradizionale (pascoli a bassa quota, boschi più in alto) non è “naturale” ma il prodotto di industria, allevamento, agricoltura. Lo consideriamo bello o brutto? (v. polemica su impatto paesaggistico pale eoliche).

Solo le riserve fossili di carbonio hanno potuto fornire (e verosimilmente forniranno nel futuro a breve termine) le **enormi** quantità di carbone necessarie a produrre i metalli.

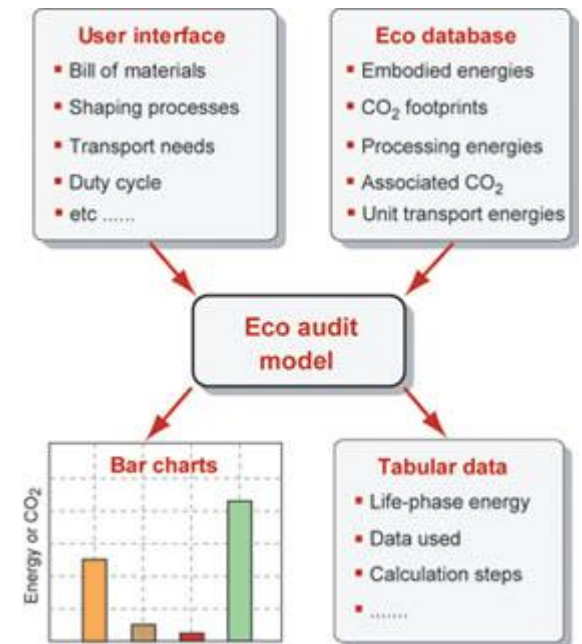
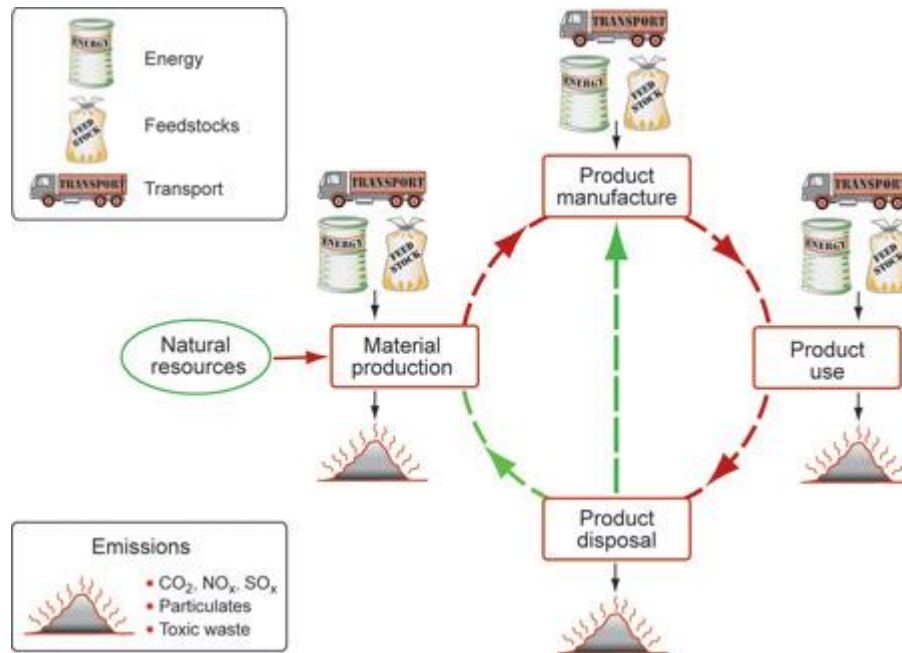
Metalli-3

Esistono valutazioni quantitative della quantità di energia (e materie prime) necessarie per produrre ogni materiale.

Questa energia si chiama **ENERGIA INTRINSECA** di un materiale



Materiali e energia



Energia intrinseca dei materiali e grandezze correlate - 2

Esempio: un comune acciaio inossidabile (AISI316)

Confrontare le energie in gioco con quelle calcolate negli esercizi dell'anno scorso

Primary material production: energy, CO2 and water

Embodied energy, primary production	77.2	-	85.3	MJ/kg
CO2 footprint, primary production	4.85	-	5.36	kg/kg
Water usage	112	-	337	l/kg

Material processing: energy

Casting energy	* 3.95	-	4.36	MJ/kg
Forging, rolling energy	* 2.27	-	2.51	MJ/kg
Metal powder forming energy	* 13.2	-	14.5	MJ/kg
Vaporization energy	* 24.5	-	27.1	MJ/kg
Conventional machining energy (per unit wt removed)	* 8.84	-	9.77	MJ/kg
Non-conventional machining energy (per unit wt removed)	* 46	-	50.9	MJ/kg

Material processing: CO2 footprint

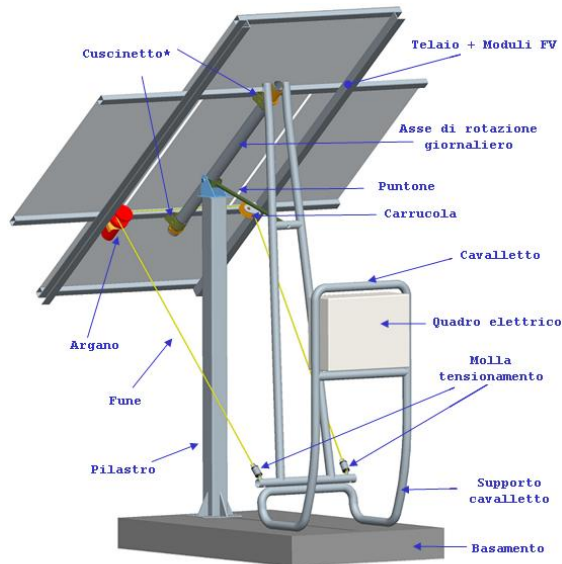
Casting CO2	* 0.237	-	0.262	kg/kg
Forging, rolling CO2	* 0.182	-	0.201	kg/kg
Metal powder forming CO2	* 1.06	-	1.16	kg/kg
Vaporization CO2	* 1.96	-	2.17	kg/kg
Conventional machining CO2 (per unit wt removed)	* 0.707	-	0.782	kg/kg
Non-conventional machining CO2 (per unit wt removed)	* 3.68	-	4.07	kg/kg

Material recycling: energy, CO2 and recycle fraction

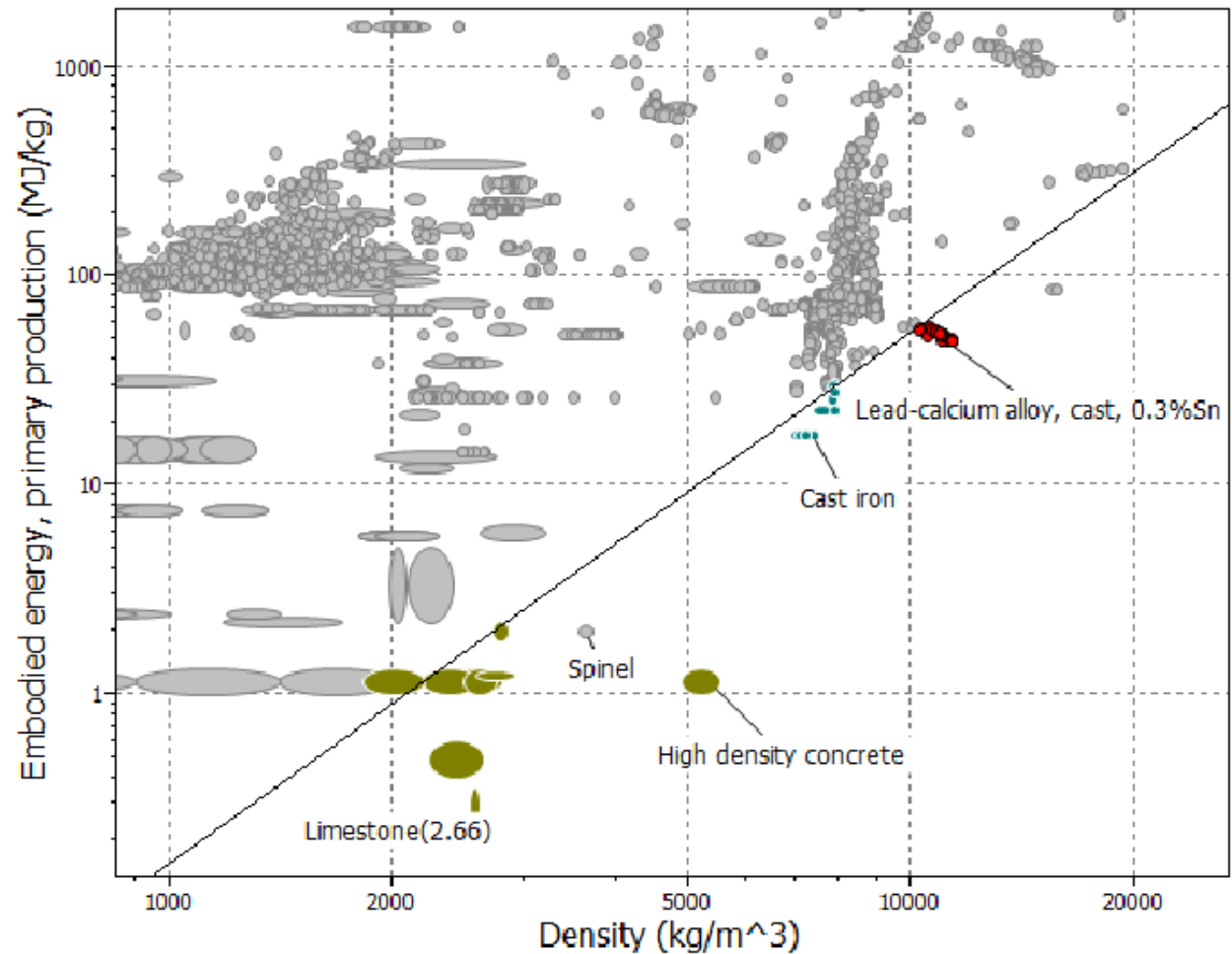
Embodied energy, recycling	* 21.6	-	23.9	MJ/kg
CO2 footprint, recycling	* 1.36	-	1.5	kg/kg
Recycle fraction in current supply	35.5	-	39.3	%

Energia intrinseca dei materiali e grandezze correlate - 3

Esempio: scelta di un materiale per un componente meccanico (zavorra)

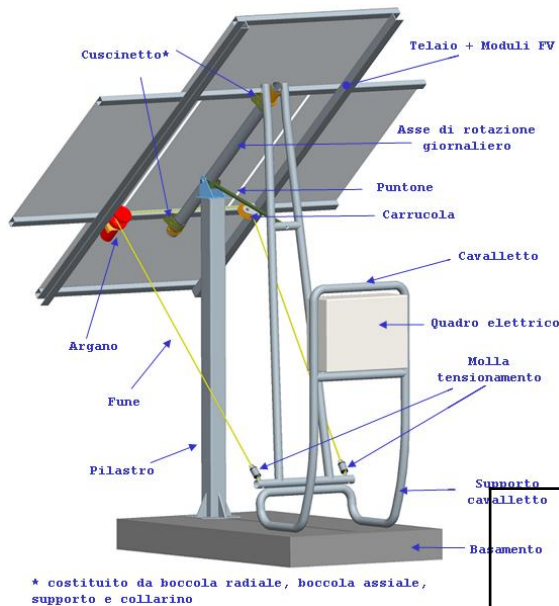


* costituito da boccia radiale, boccia assiale, supporto e collarino



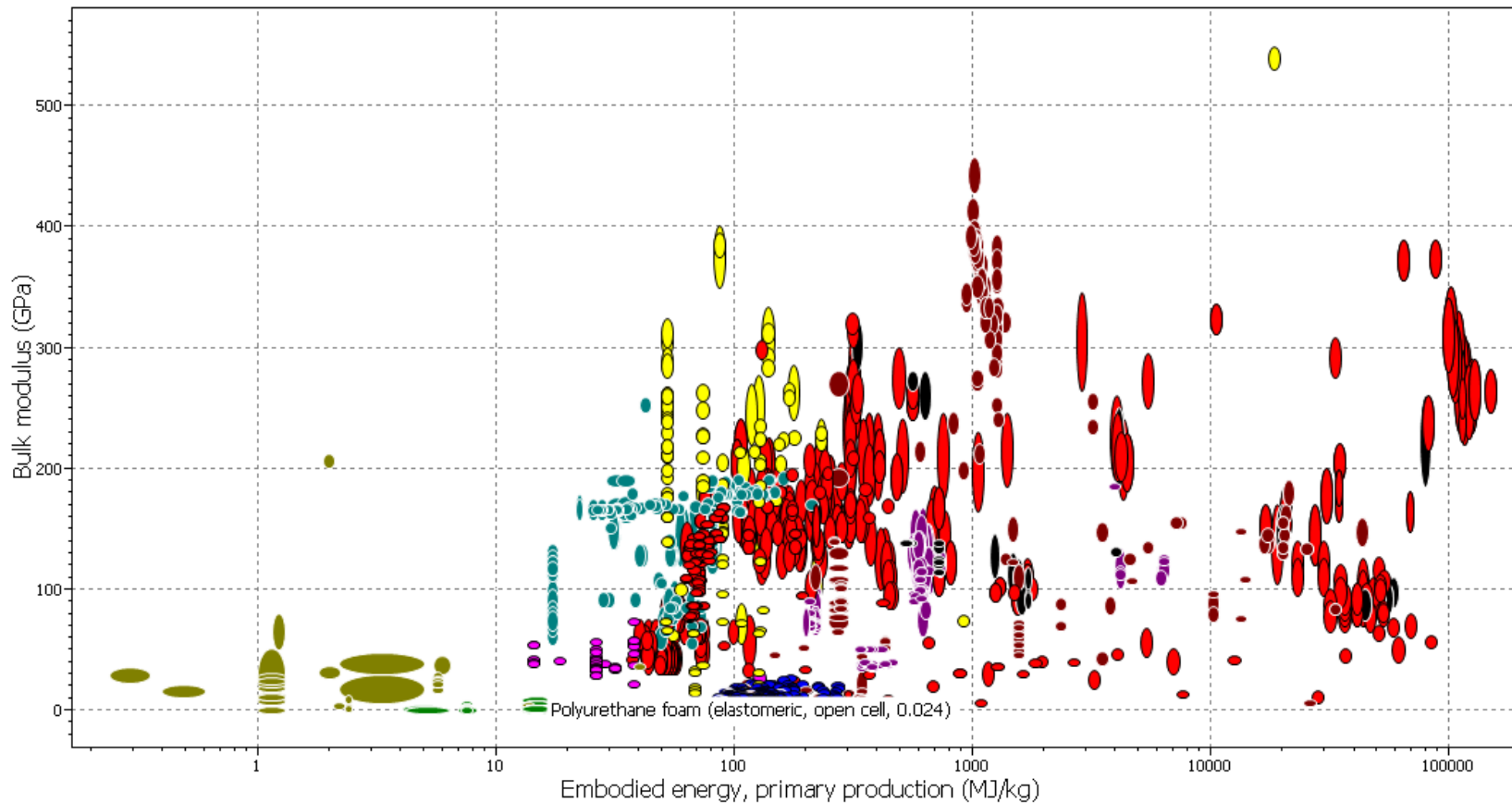
Energia intrinseca dei materiali e grandezze correlate - 4

Esempio: scelta di un materiale per un componente meccanico



	Materiale	Kg	Energia intrinseca [kWh]	Pay back time (ore alla potenza di picco)
<i>zavorra</i>	<i>Cemento</i>	250	69.4	27
<i>zavorra</i>	<i>Pietra calcarea</i>	250	20.8	8
<i>struttura</i>	<i>Acciaio</i>	330	3555.5	1394
<i>struttura</i>	<i>Titanio</i>	180	30000	11764
<i>pannello</i>				

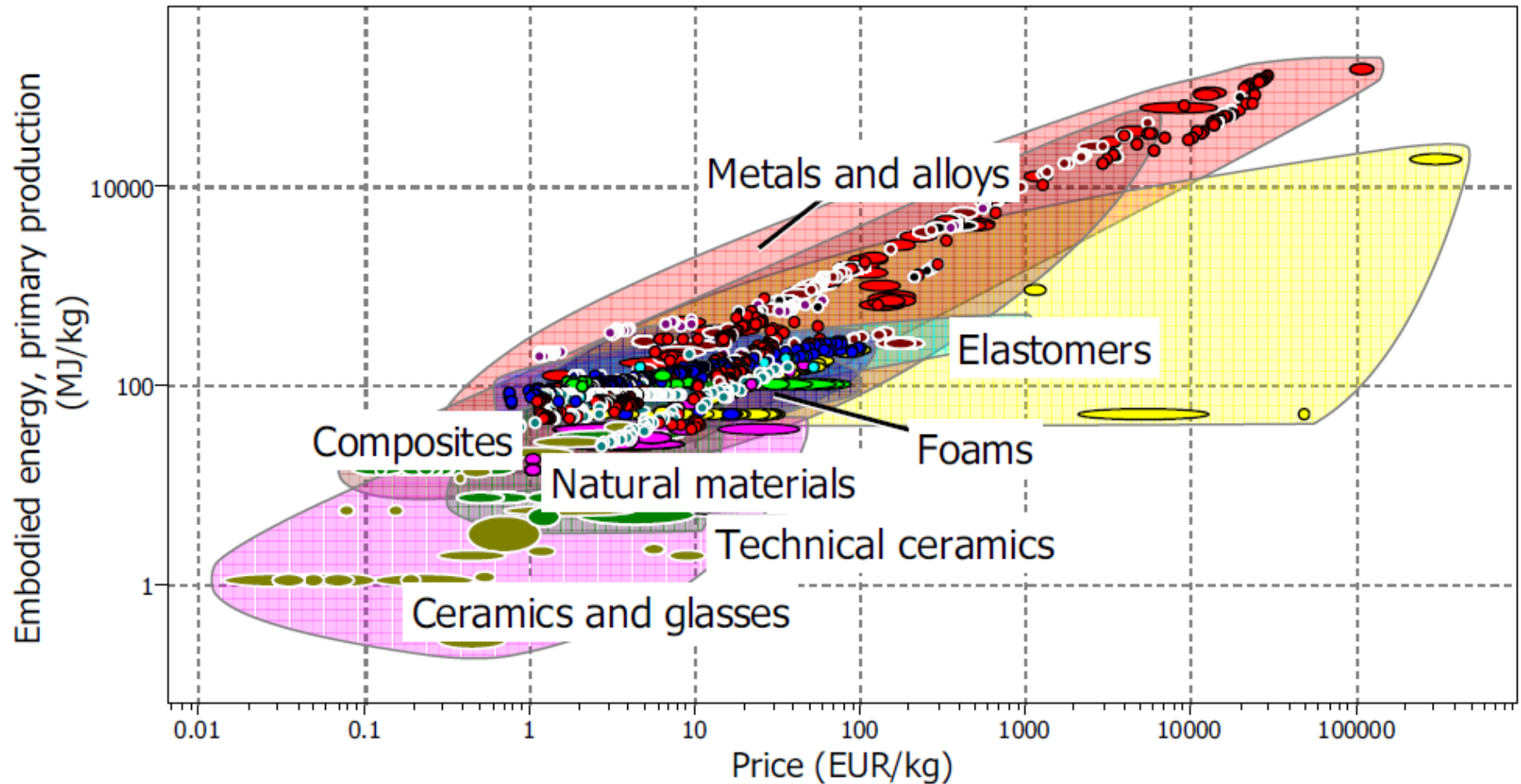
Energia Intrinseca: valutazione di compromessi con proprietà meccaniche



In questo esempio: scelta di un materiale per un impiego strutturale

- il Bulk modulus misura la resistenza alla deformazione
- correlazione valore-energia
- scarsa correlazione – ampia possibilità di scelta in una classe
- i metalli coprono ampi campi su entrambi gli assi

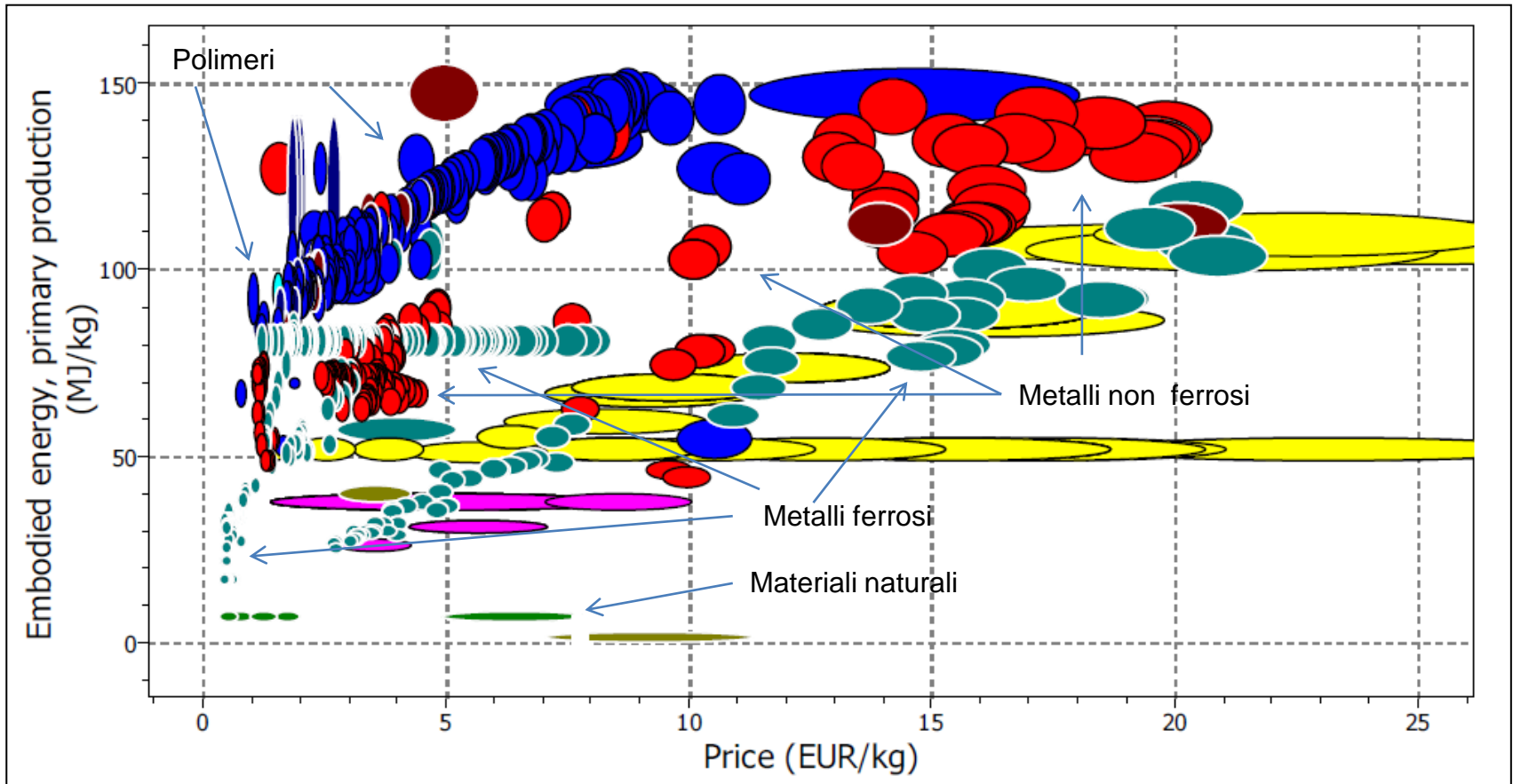
Energia e valore dei materiali



Notare:

- correlazione valore-energia
- Posizioni relative dei vari gruppi di materiali
- materiali naturali NON hanno energia zero
- ampia variabilità all'interno di ciascuna classe

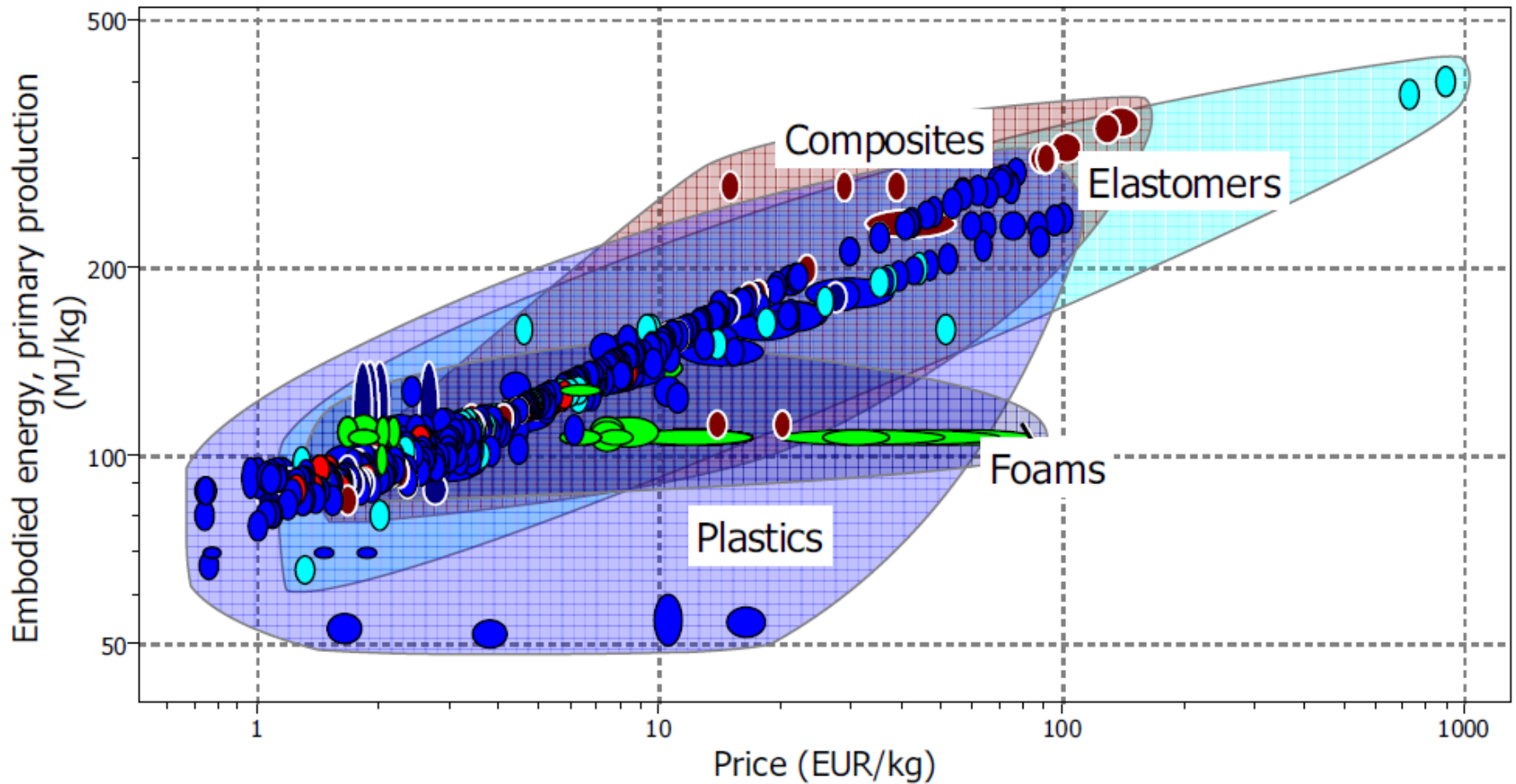
Energia e valore dei materiali - strutturali



Esempio: grafico energia-prezzo (scale lineari) per il sottoinsieme dei materiali con carico di rottura inferiore a 50MPa. Notare:

- nella regione a bassa energia/prezzo (cioè nel campo dei materiali che si usano di più): ampia sovrapposizione tra le classi.
- alcuni metalli hanno energie intrinseche relativamente basse (es ghise ed alcuni acciai)
- molti polimeri hanno energie intrinseche elevate.

Energia e valore dei materiali – Zoom sui polimeri



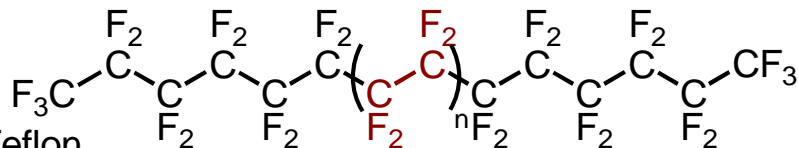
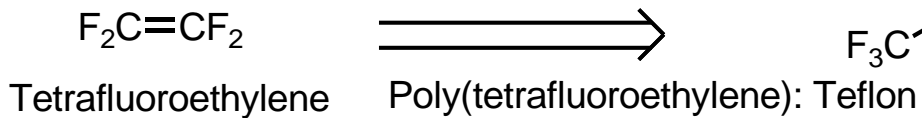
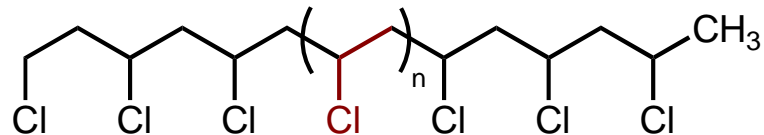
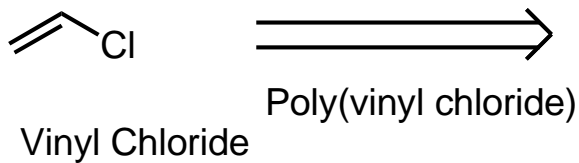
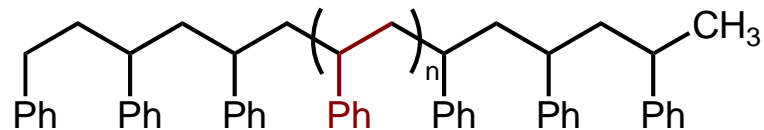
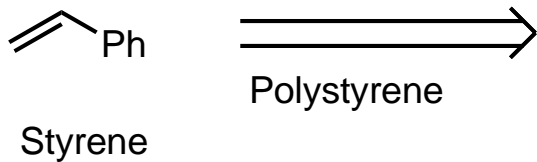
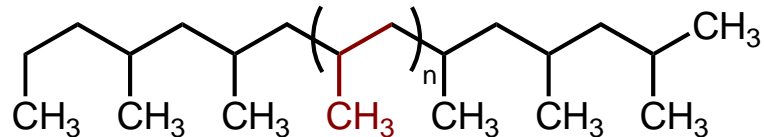
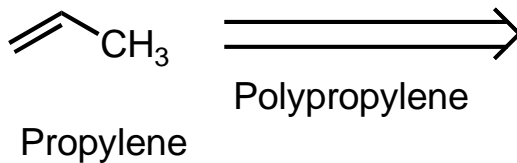
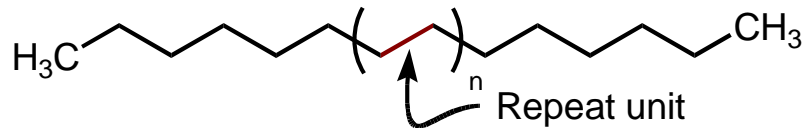
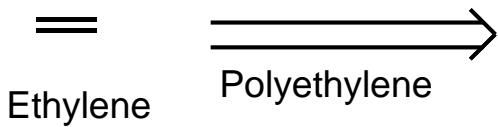
Notare:

- prezzo e valore moderati (alcuni molto bassi: i punti a 0.5€/kg rappresentati i PVC)
- queste caratteristiche, unite alle proprietà meccaniche, hanno determinato la massiccia adozione di polimeri in tutte le tecnologie.

Polymers ABC - Polimeri – alcuni esempi

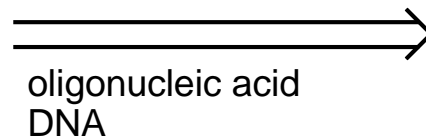
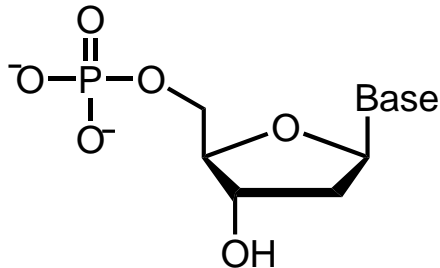
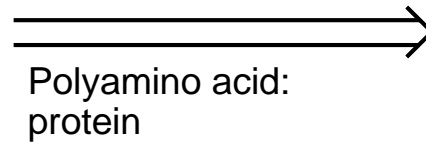
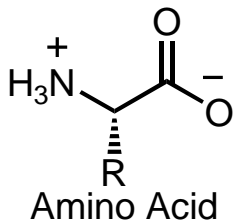
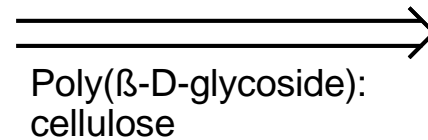
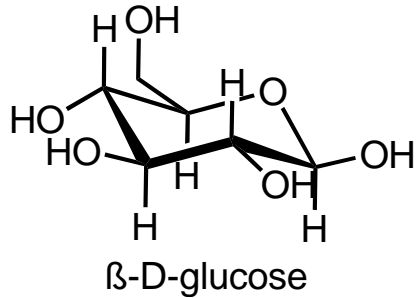
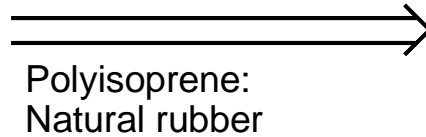
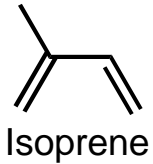
Monomer

Polymer

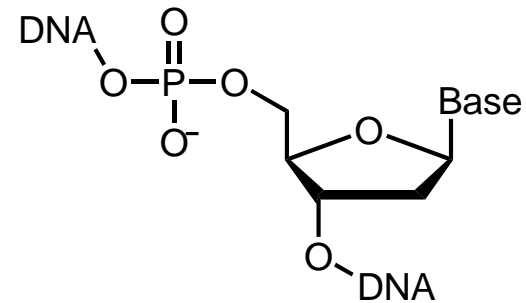
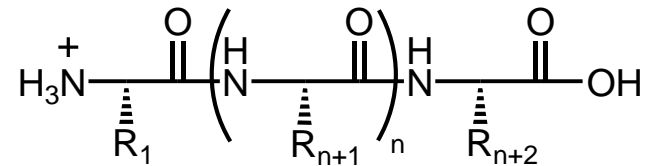
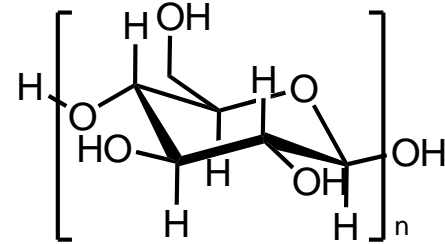
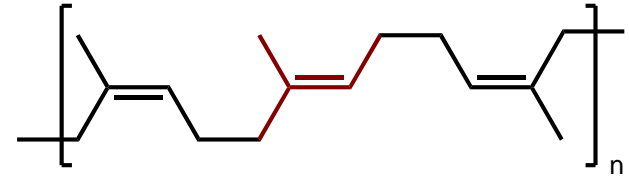


Polymers ABC - Polimeri naturali

Monomer



Polymer

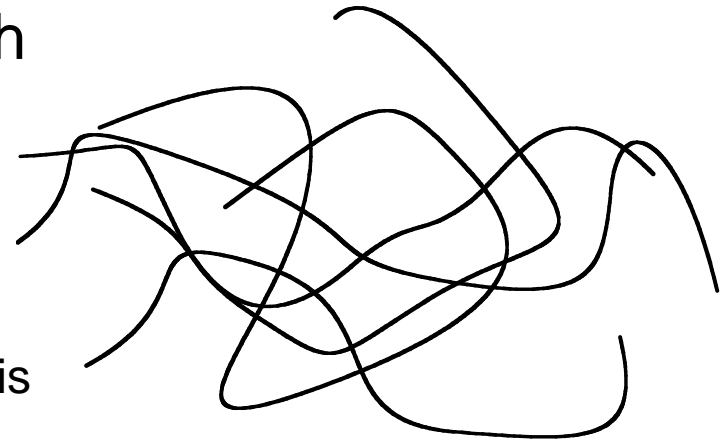


Polymers ABC - What Makes Polymers Unique?

Really big molecules (macromolecules) like polymers have very different properties than small molecules

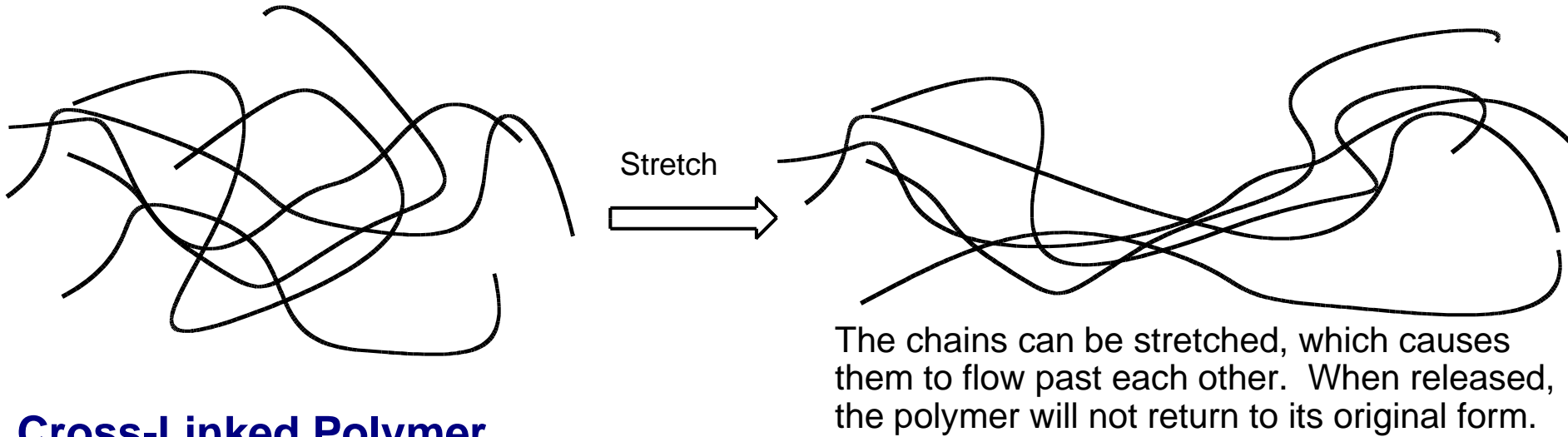
– Chain entanglement: Long polymer chains get entangled with each other.

- When the polymer is melted, the chains can flow past each other.
- Below the melting point, the chains can move, but only slowly. Thus the plastic is flexible, but cannot be easily stretched.
- Below the glass transition point, the chains become locked and the polymer is rigid

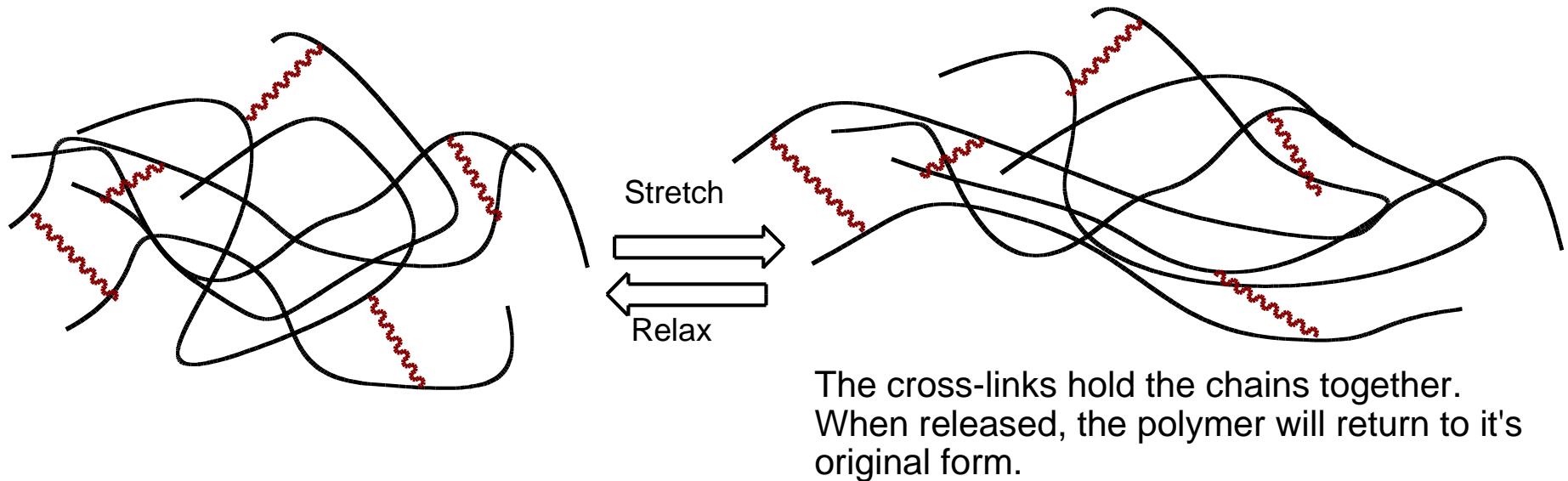


Polymers ABC - Physical Properties

Linear Polymer



Cross-Linked Polymer



Polimeri e petrolchimica

Polimeri da fonti rinnovabili

Energia - raffineria

Uso razionale dei combustibili fossili

"Usare bene quel che resta, senza farci del male"

- sfruttamento di risorse "povere"
- efficienza energetica
- valorizzazione di scarti
- Integrazione con le fonti rinnovabili (es CH_4/H_2)
- "gas to liquid"
- **cattura della CO_2**

"pensare al dopo: come faremo i materiali, le medicine, i computer, senza petrolio?"

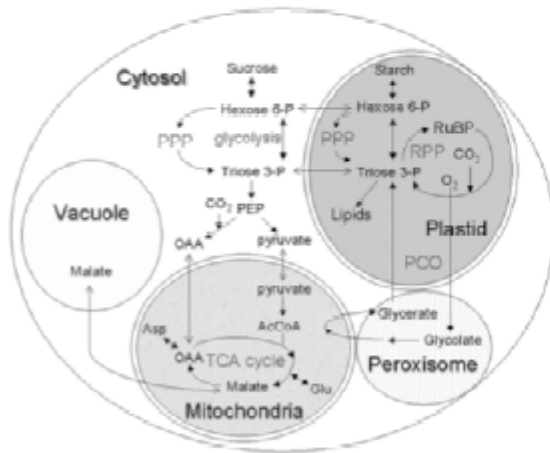
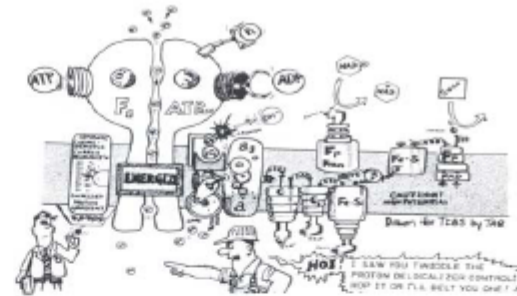

 H_2



Bio-raffineria

- bio-alcoli da cellulosa
- aromatici da lignina
- oli e lubrificanti da fonti vegetali
- polimeri da fonti rinnovabili
- **combustibili della CO_2**

A glance towards future: Metabolic Engineering



Metabolic pathways in a photosynthetic cell

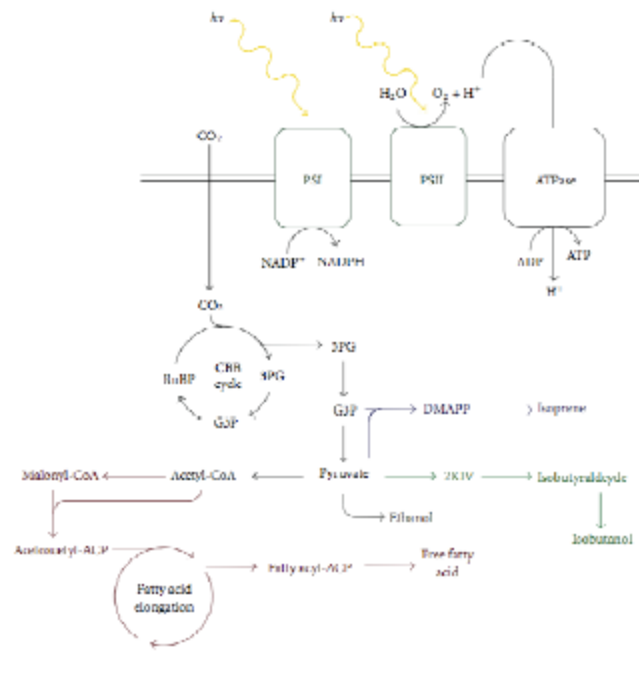
In nature the metabolic pathways are connected in complicated networks that have evolved for organisms survival and reproduction and not for fuel production. The relevant steps might be isolated and connected directly to produce fuels such as hydrogen, methane and alcohols.

Carrà: Tecnologia e scenari globali - 6

J.C.Liao, nature biotechnology (2000)

The demonstration of direct cellulose to butanol conversion could bring down the cost of cellulosic biofuels which is currently prohibitively high.

Pathway to direct photosynthetic biofuel production



Natural photochemical process

Non fermentative higher chain alcohols, isoprenoid fuels from CO_2

Bioraffineria

Per una introduzione semplice, vedi presentazione Prof. Nicoletta Ravasio all'indirizzo:

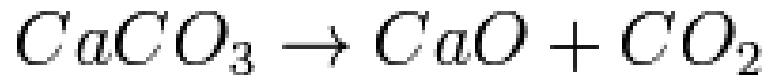
<http://www.univco.it/cms/uploads/Convegno%20Energia%20e%20Ambiente%20-%208%20Ottobre%202011/Interventi-Slide%20Relatori%20-%20Convegno%20Energia%20e%20Ambiente%20nel%20VCO%20-%202008.10.11.zip>

Cemento (l'ABC...)

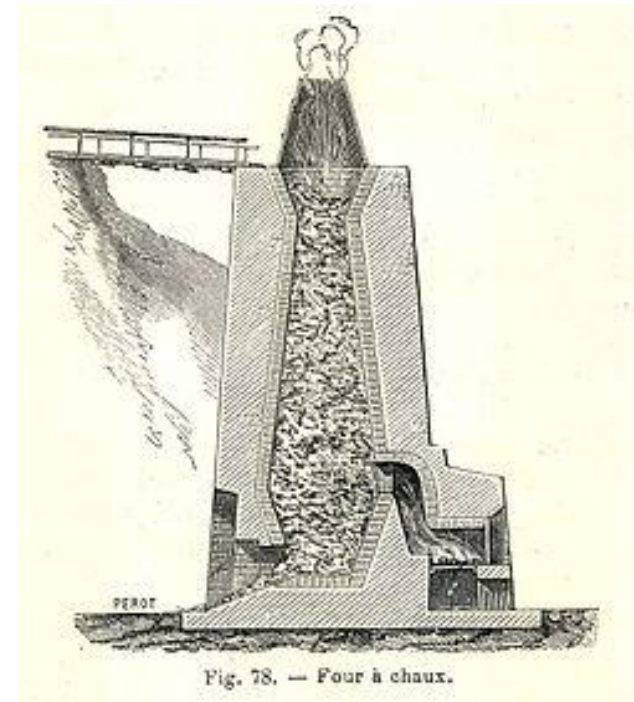
Molte miscele di solidi e acqua sono in grado di solidificare per essiccazione. Le più semplici sono basate su miscele di minerali non reattivi (fango, argille,...). Quello che caratterizza quelli che chiamiamo cementi è però la formazione di un solido insolubile in acqua.

Storicamente, a questo scopo è stata usata la **calce**

Calcare, marmo 800-1000°C



**In pasta con
acqua:calce**



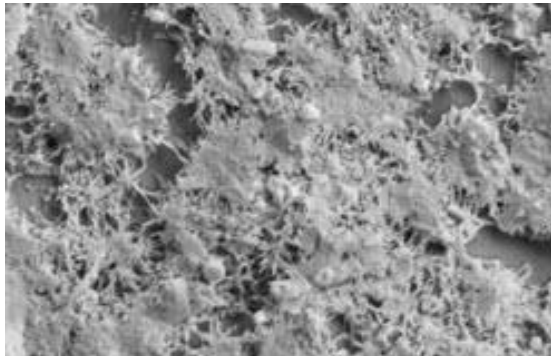
Solidifica molto lentamente per ri-formazione del carbonato

Cemento (l'ABC...) - 2

Il “cemento” (“**concrete**” in ingl.) o “calcestruzzo” moderno (inv. 1824) è una cosa diversa. E’ una miscela di:

- **Cemento Portland** (*cement* in ingl.)
- **aggregati inerti** (sabbia, sassi, ...)
- **acqua**

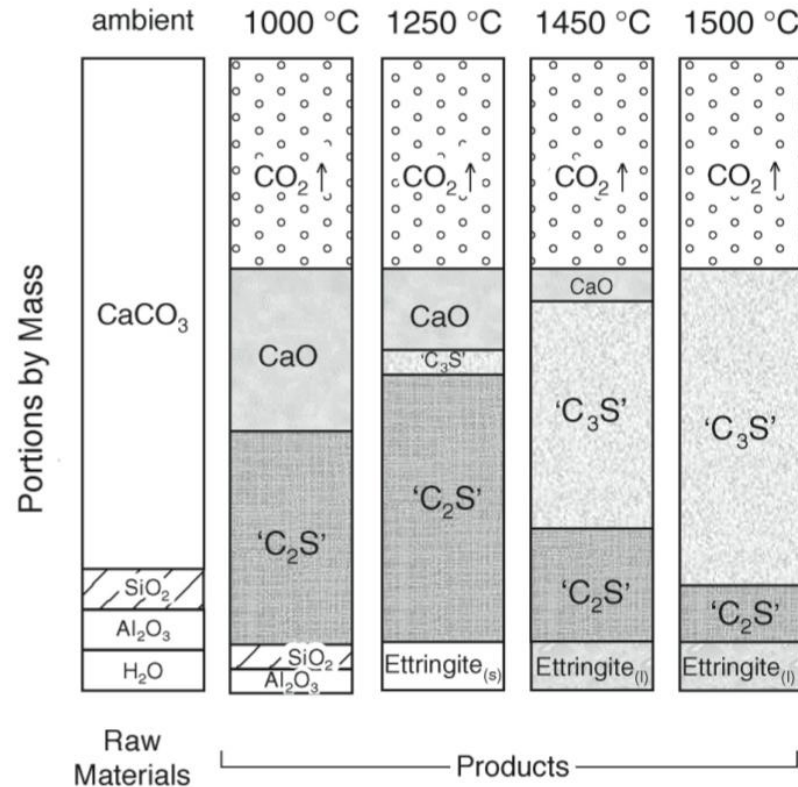
Il **Cemento Portland** è una miscela di **silicati e alluminati**, ottenuti per cottura di **minerali** ad alta temperatura (**1600°C**). A questa temperatura elevata si formano composti piuttosto **instabili e reattivi**, che possono reagire con l’acqua per formare fasi idrate più stabili. Sono questi nuovi composti idratati a cementare tra loro (fare “**presa**”) le particelle di inerte (e quelle di cemento non reagito).



Cristalli aghiformi di fasi idrate connettono tutte le particelle solide e formano un solido poroso

Cemento (l'ABC...) - 3

La miscela iniziale contiene molto calcare (come per la calce), ma questa reagisce con i silicati e gli alluminati a temperature elevate.



Il processo produce ingenti quantità di **CO₂**:

- per decomposizione del carbonato
- Per via del combustibile bruciato

Cemento e CO₂

Cemento Portland.

Primary material production: energy, CO2 and water

Embodied energy, primary production	5.4	- 6	MJ/kg
CO2 footprint, primary production	0.906	- 1	kg/kg
Water usage	10.8	- 32.5	l/kg

Malta/calcestruzzo

Cfr. metalli 20-100 MJ/kg

Primary material production: energy, CO2 and water

Embodied energy, primary production	1	- 1.3	MJ/kg
CO2 footprint, primary production	0.0903	- 0.0998	kg/kg
Water usage	1.7	- 5.1	l/kg

Marmo

Primary material production: energy, CO2 and water

Embodied energy, primary production	1.8	- 2.2	MJ/kg
CO2 footprint, primary production	0.118	- 0.13	kg/kg
Water usage	1.7	- 5.1	l/kg

Calcare

Primary material production: energy, CO2 and water

Embodied energy, primary production	0.24	- 0.35	MJ/kg
CO2 footprint, primary production	0.0147	- 0.0163	kg/kg
Water usage	1.7	- 5.1	l/kg

Le alternative naturali sono “a bassa impronta di CO₂” solo se facili da estrarre e vicine al luogo di uso

Sebbene la produzione di CO₂ da cemento sia sotto stretta osservazione da parte dei trattati (Kyoto, ecc), si tratta di un contributo paragonabile ad altri (non monitorati/non monitorabili)

Cemento a “bassa CO₂” ?

Cementi tradizionali

- poco Portland, molti inerti
- utilizzo di combustibili di scarto e biomasse
- composizioni di ossidi a bassa temperatura di cottura

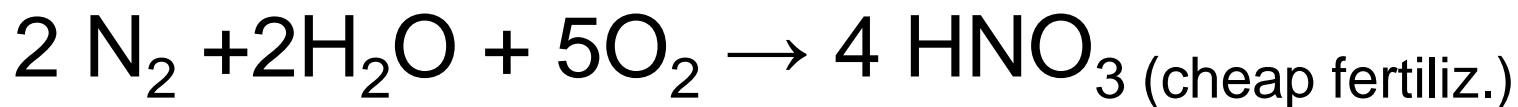
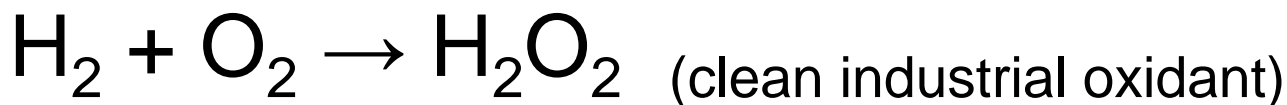
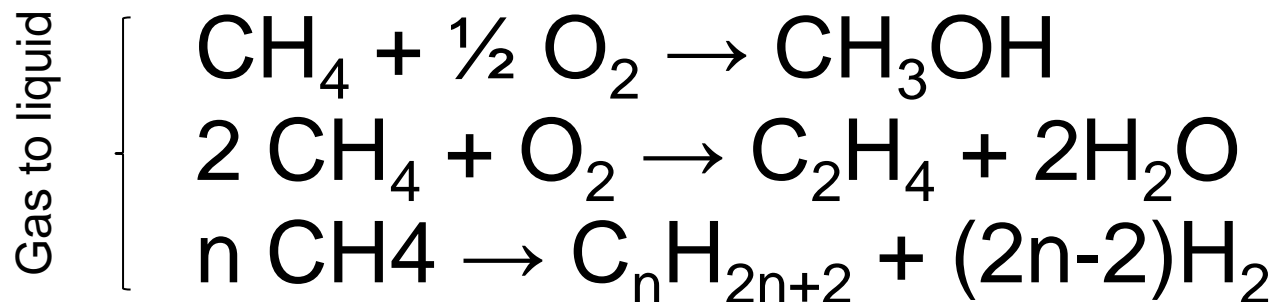
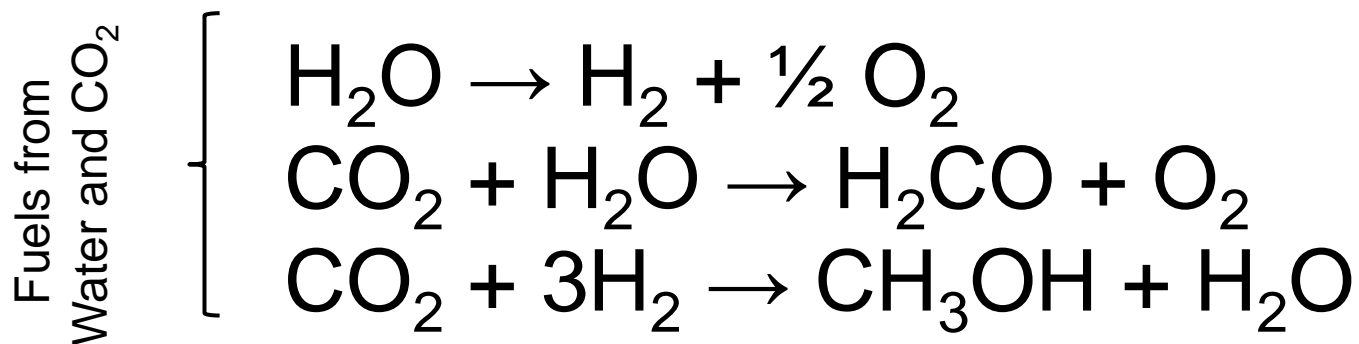
Alternative

- **Geopolimeri**

Silicati solubilizzabili e cristallizzabili a temperatura ambiente per via chimica (con basi, es **NaOH**).

Energia e processi: alcune "Dream reactions"

<http://nccr.iitm.ac.in/Frontiers%20in%20Chemistry.pdf>



Titolo

sottotitolo

- testo