

Catalizzatori metallici nanostrutturati per la produzione di idrogeno

25/10/2021

Dr. Alessandro Di Michele



Idrogeno
Un vettore energetico
per la decarbonizzazione

valigia blu

L'ECONOMIA DELL'IDROGENO
COME SI POTREBBE PRODURRE, SPOSTARE E UTILIZZARE
L'IDROGENO A BASSE EMISSIONI DI CARBONIO



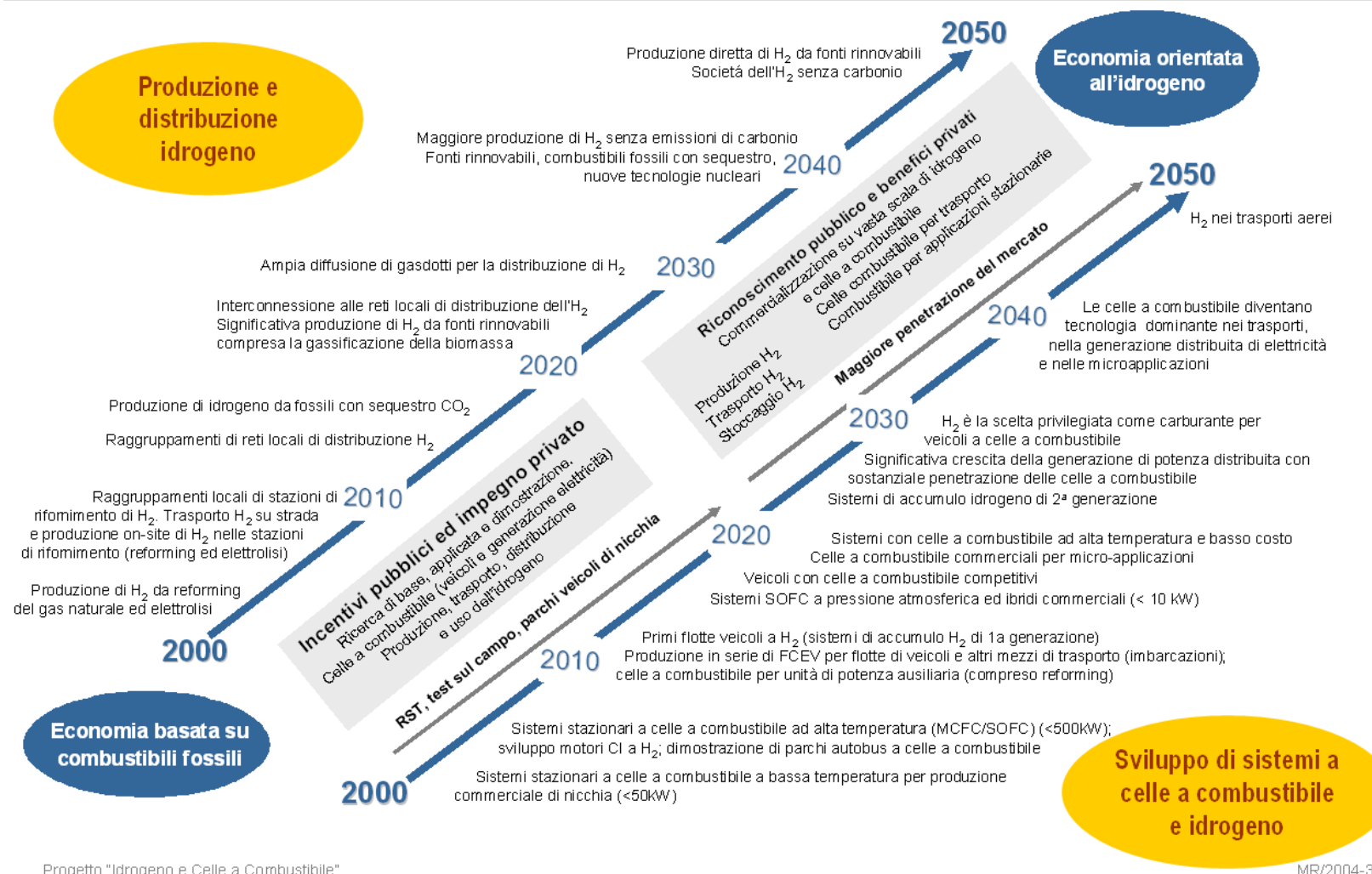
fonte: Carbon Brief

L'Hydrogen Economy è basata sull'idea di utilizzare l'H₂ come trasportatore di energia.
L'idrogeno non è un combustibile ma un vettore di energia.

Idrogeno



- È l'elemento più semplice
- È l'elemento più abbondante nell'universo
- È una fonte di energia “pulita”
- Durante la combustione libera grandi quantità di energia per unità di peso (circa 36 kWh per kg)
- Può essere prodotto in modi diversi utilizzando una varietà di risorse: carbone, petrolio, gas naturale, biomassa e acqua
- È altamente infiammabile



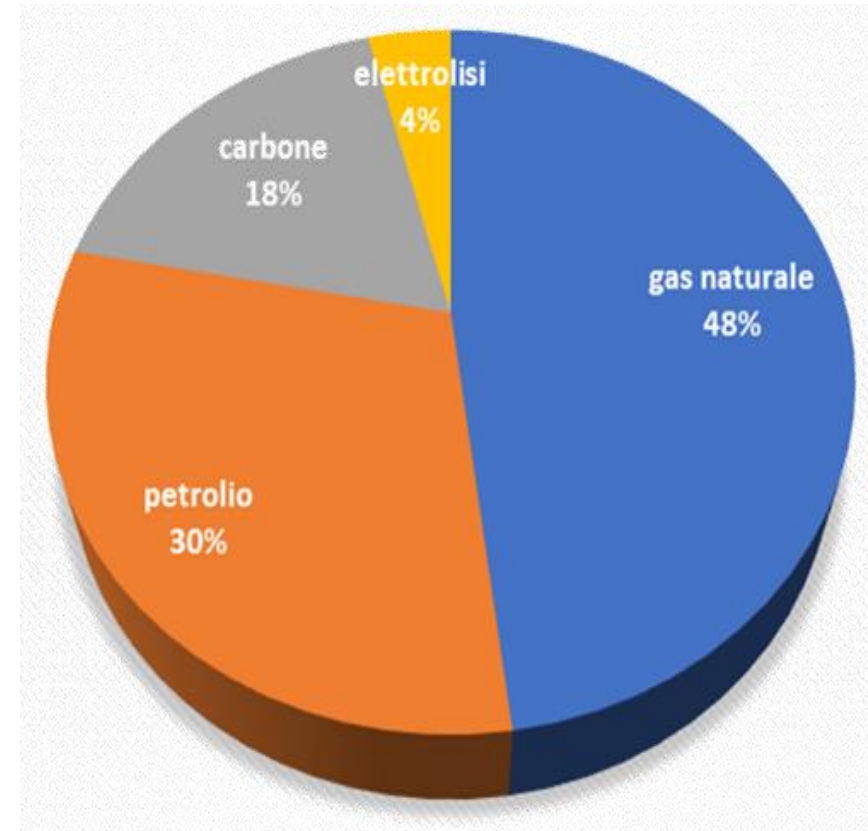
Progetto "Idrogeno e Celle a Combustibile"

MR/2004-3

Vellone et al, Giugno 2005 La Piattaforma Tecnologica Europea per Idrogeno e Celle a Combustibile: il primo esempio di struttura programmatica

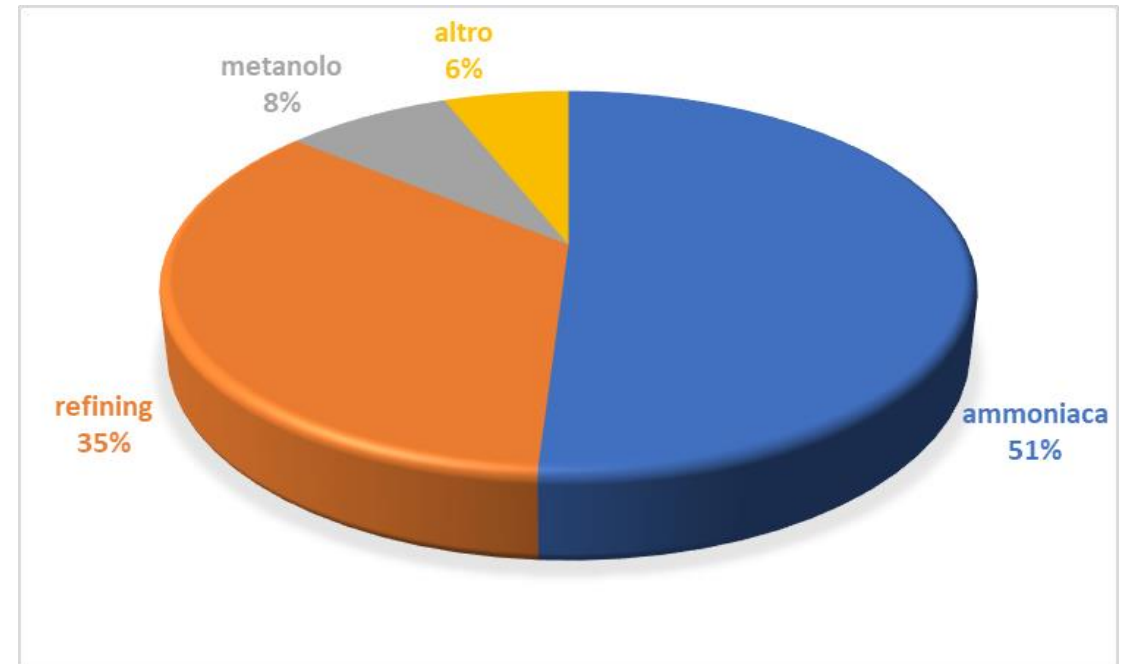
Produzione dell'idrogeno:

- da combustibili fossili
- da elettrolisi acqua
- da biomasse



Attualmente il 95% dell'idrogeno deriva da combustibili fossili, solo il 4% da elettrolisi dell'acqua.

Utilizzo dell'idrogeno:

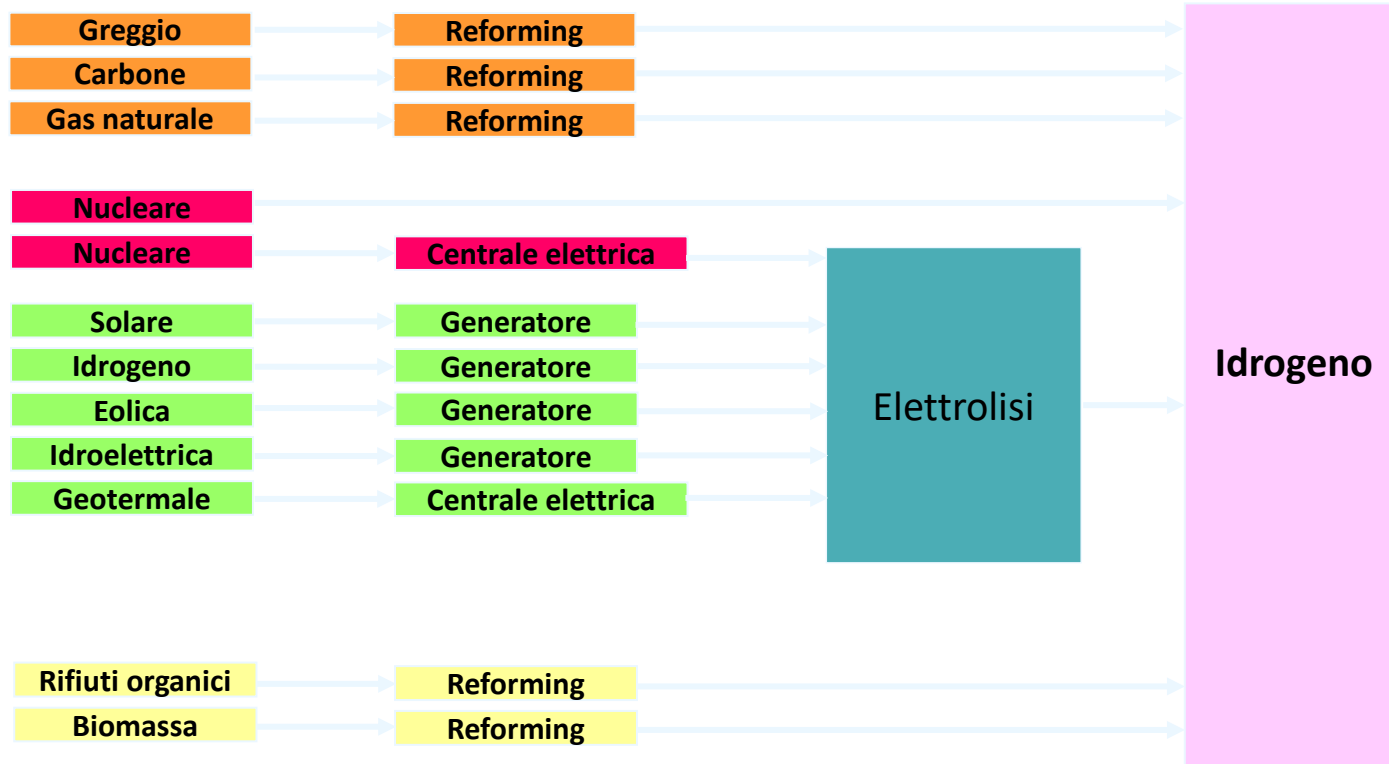


Vengono prodotti circa 50 milioni di tonnellate l'anno e più della metà viene utilizzato nella produzione dell'ammoniaca, Non viene usato solo nell'industria chimica e petrolchimica, ma anche in quella metallurgica, elettronica, farmaceutica.

L'uso di H_2 come combustibile oggi è pari quasi a zero.

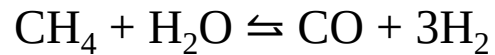
La produzione di H_2 attuale copre meno del 2% della produzione di energia, lo si usa esclusivamente per fare altri tipi di prodotti come reagenti.

Viene prodotto lì dove viene consumato in modo da evitare il problema del trasporto.

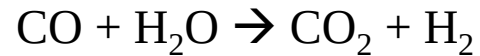


Produzione da combustibili fossili

Steam Reforming



Ni/ γ -Al₂O₃ (650-950 °C)



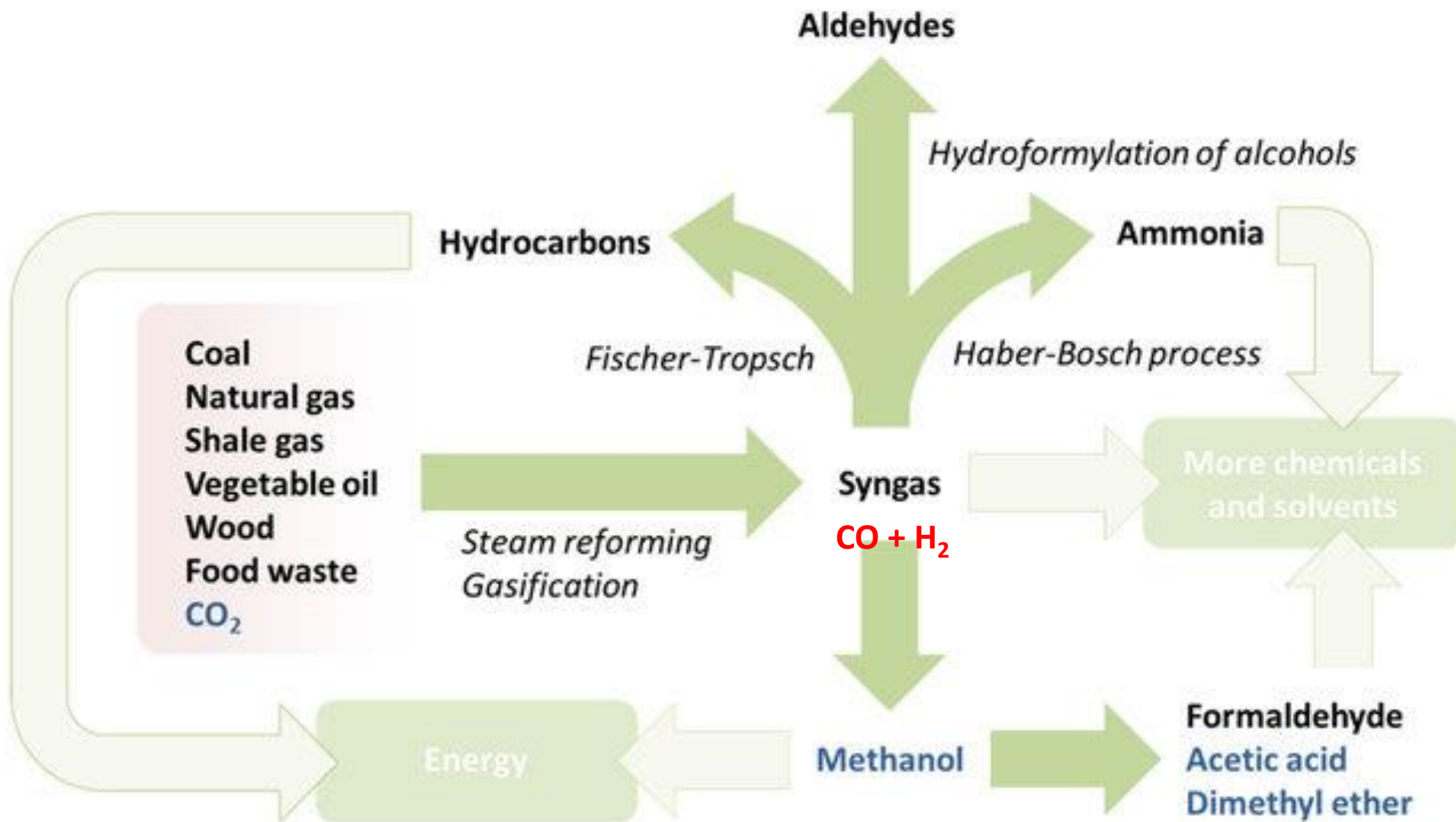
reazione di water gas shift



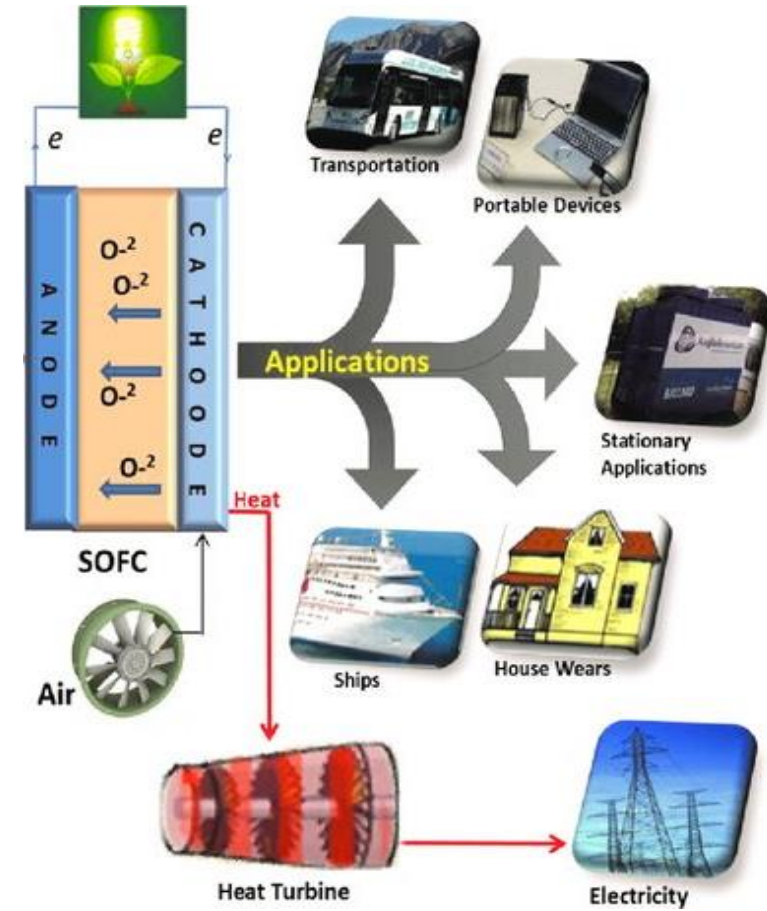
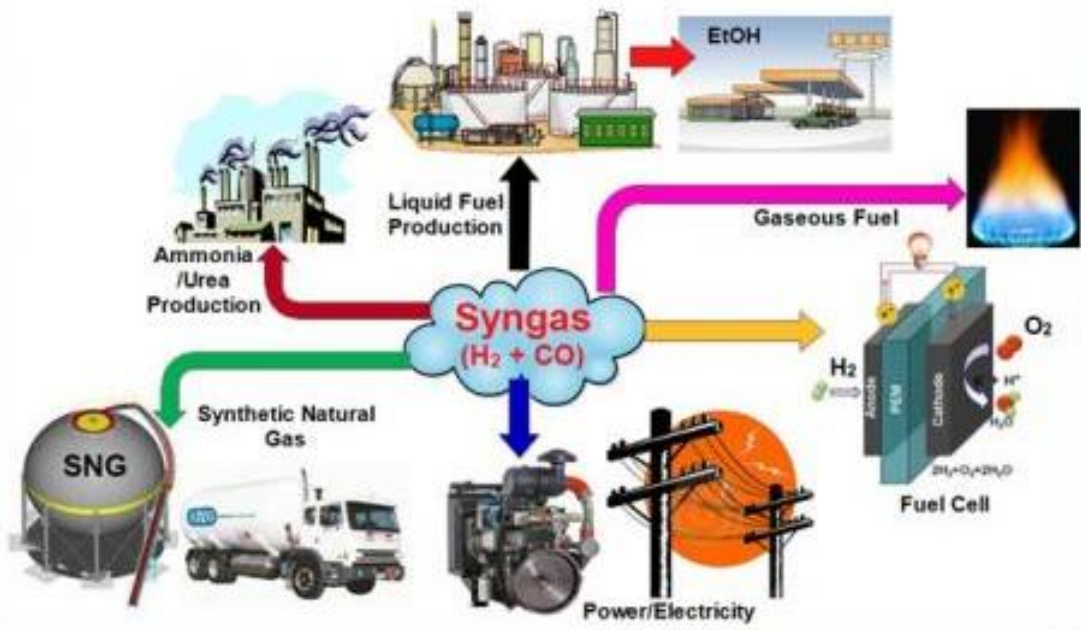
Oggi la CO₂ prodotta da questi impianti viene rilasciata in atmosfera!!!

Utilizzare come combustibile idrogeno ottenuto da metano non offre alcun vantaggio per quanto riguarda l'impatto ambientale.

Il processo comporta la generazione della stessa quantità di anidride carbonica che si produce bruciando direttamente il metano

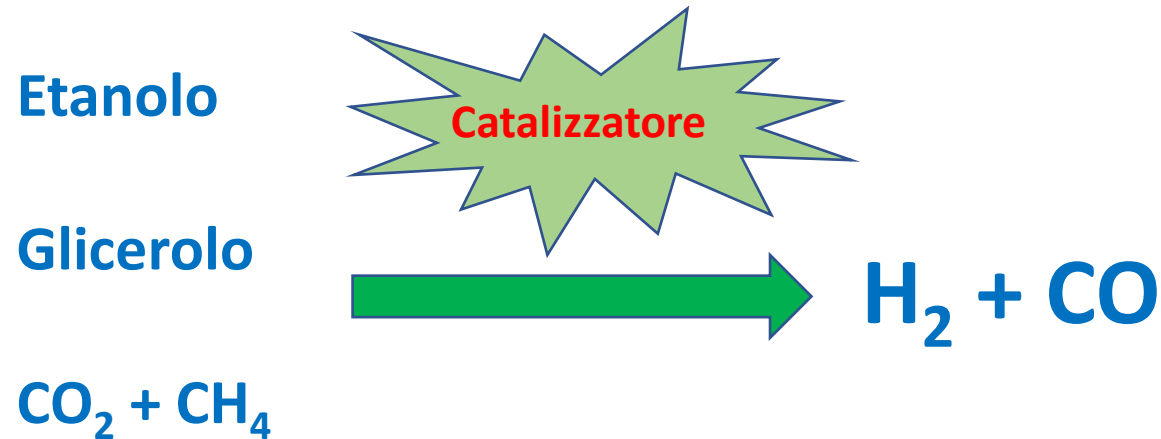


International Journal of Molecular Sciences 16(8):17101



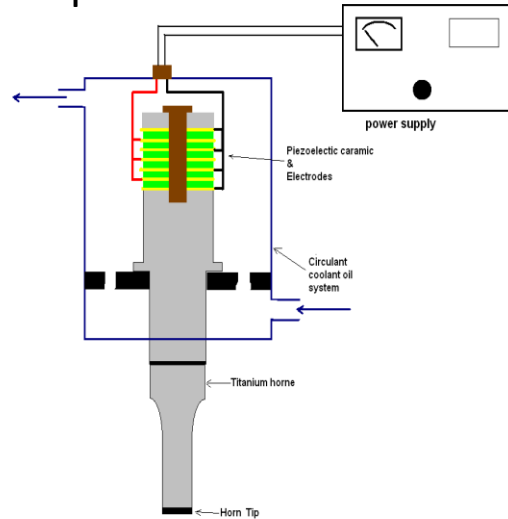
Reforming Catalitico da Biomassa

La biomassa può essere convertita in **idrogeno come vettore energetico**, per essere sfruttato come combustibile pulito (praticamente nessuna emissione distribuita) e convertito in modo efficiente nelle celle a combustibile



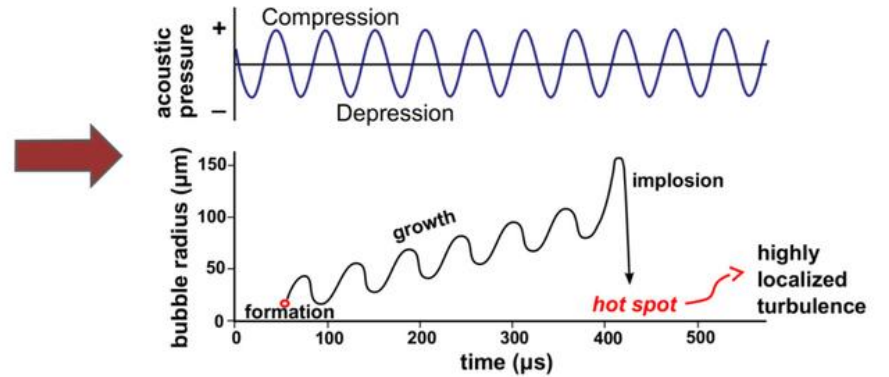
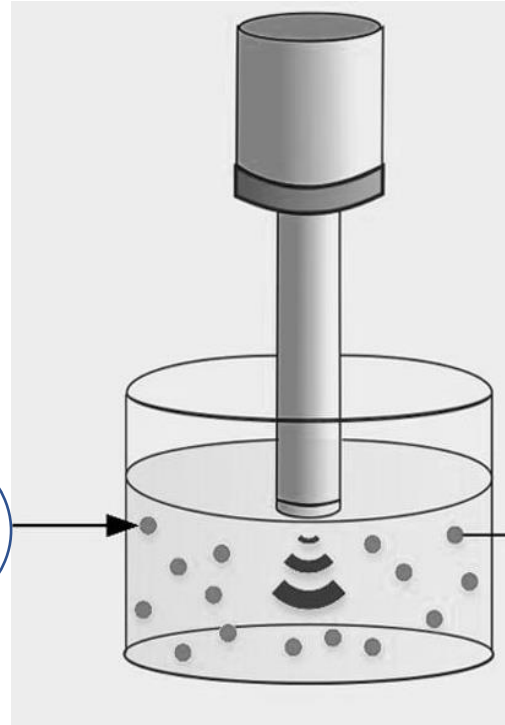
Sintesi e caratterizzazione di Catalizzatori metallici nanostrutturati

Generatore di Ultrasuoni ad alta potenza



$\sim 100 \text{ W/cm}^2$

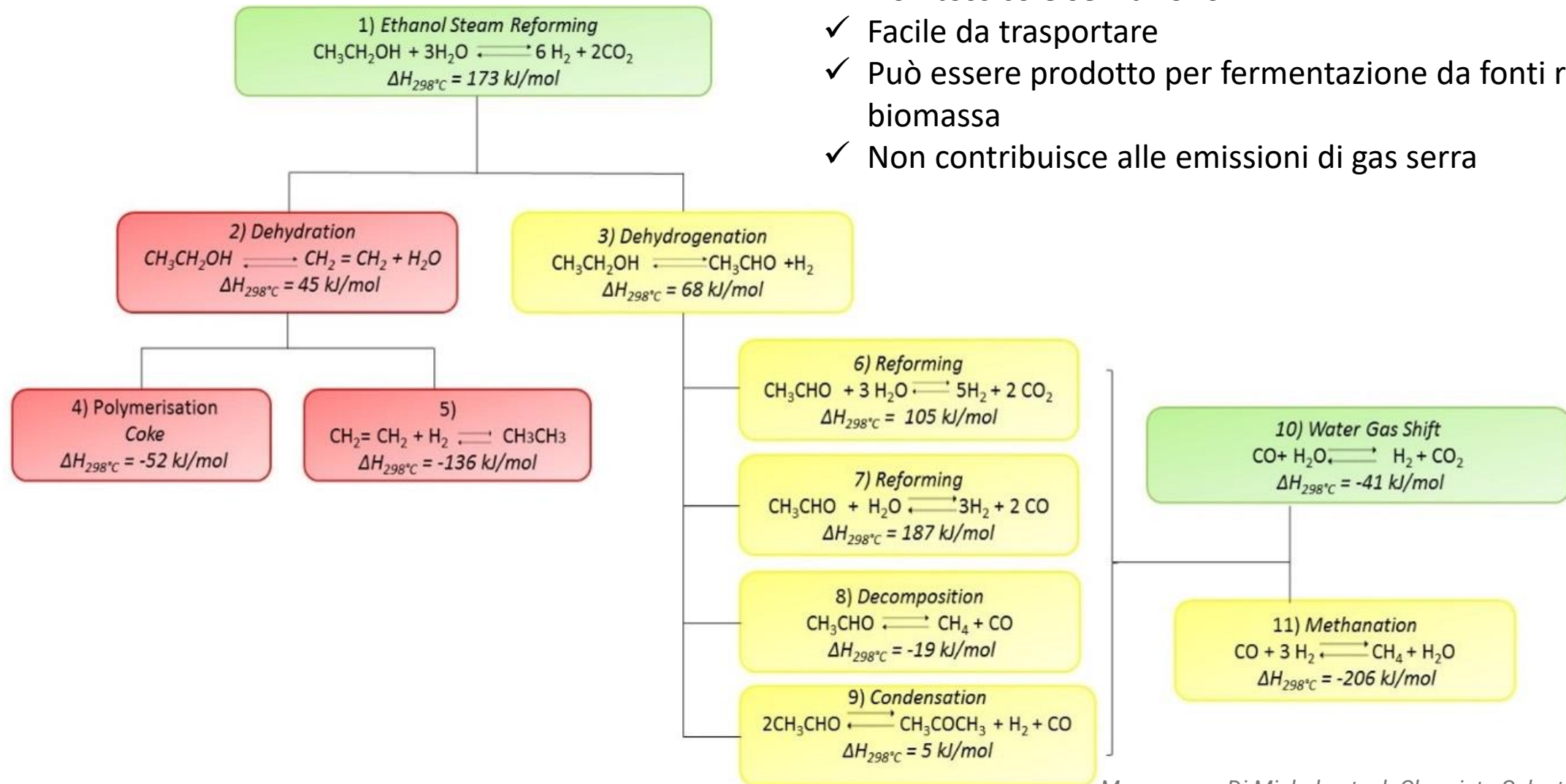
Nanoparticelle metalliche



Suslick, K. S. "Sonochemistry", *Science*, 1990, 247,1439-45

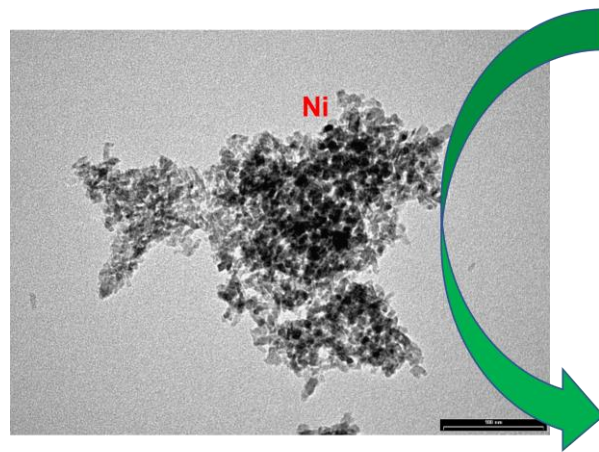
Ethanol Steam Reforming

- ✓ Facilmente disponibile
- ✓ Non tossico e senza zolfo
- ✓ Facile da trasportare
- ✓ Può essere prodotto per fermentazione da fonti rinnovabili di biomassa
- ✓ Non contribuisce alle emissioni di gas serra

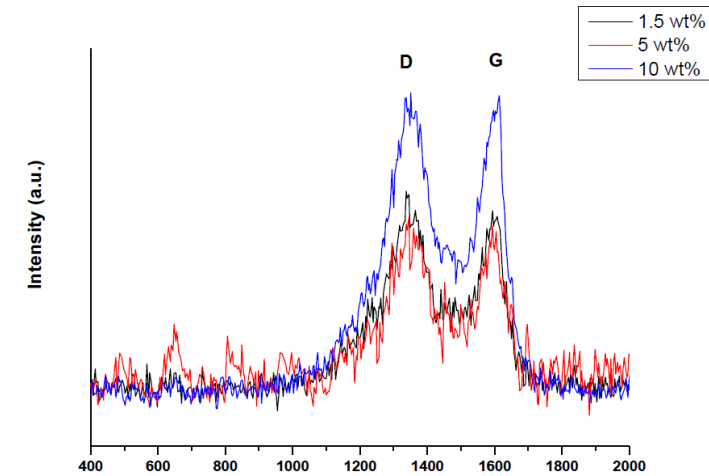
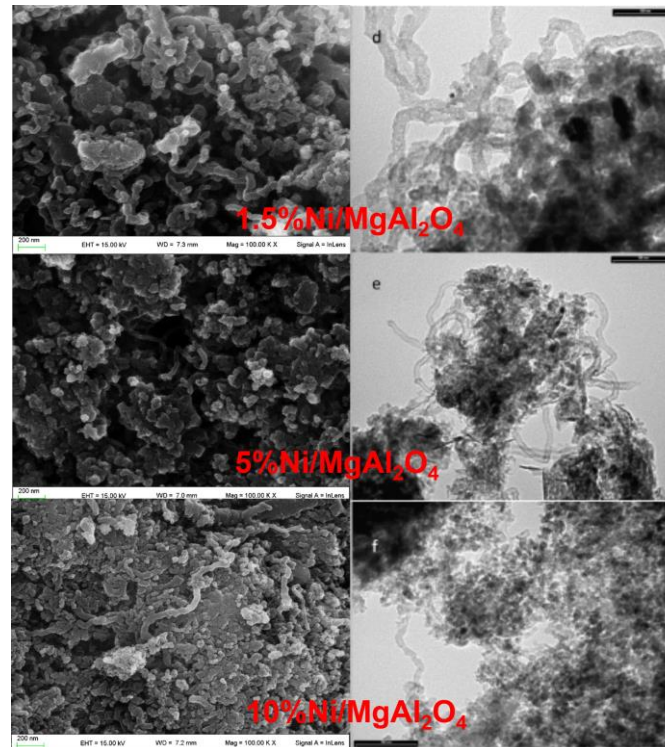


Menegazzo, Di Michele et. al. ChemistrySelect 2017, 2, 9523 – 9531

Ethanol Steam Reforming

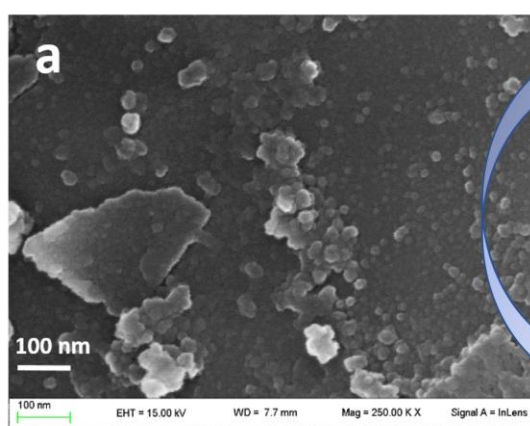


CATALYTIC TEST

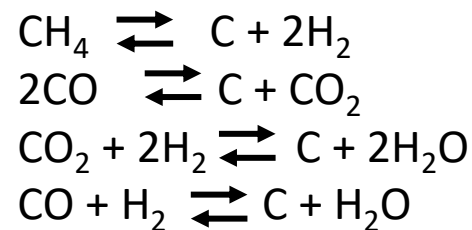


	400 °C			500 °C			650 °C		
	1.5 wt% Ni	5 wt% Ni	10 wt% Ni	1.5 wt% Ni	5 wt% Ni	10 wt% Ni	1.5 wt% Ni	5 wt% Ni	10 wt% Ni
C ₂ H ₅ OH conversion (%)	57 ± 4	87.67 ± 0.14	100	100	100	100	86 ± 3	100	100
C balance (%)	95.5 ± 0.8	89 ± 6	89 ± 3	90 ± 2	85.4 ± 0.2	92 ± 2	107 ± 3	93 ± 3	98.4 ± 0.7
H ₂ productivity (mol/min kg _{cat})	0 ± 0	0 ± 0	0.169 ± 0.010	0 ± 0	0.181 ± 0.014	0.61 ± 0.02	0.57 ± 0.05	1.18 ± 0.06	1.23 ± 0.04

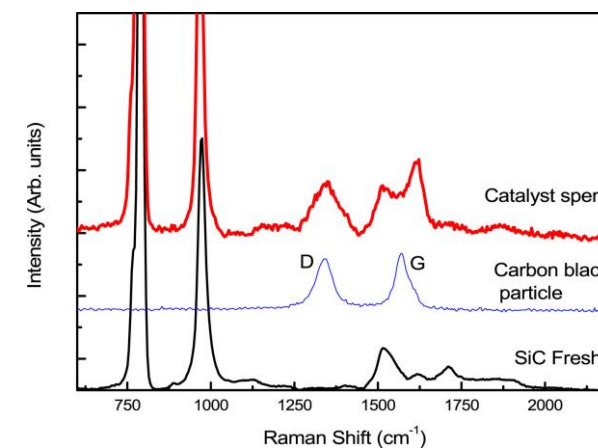
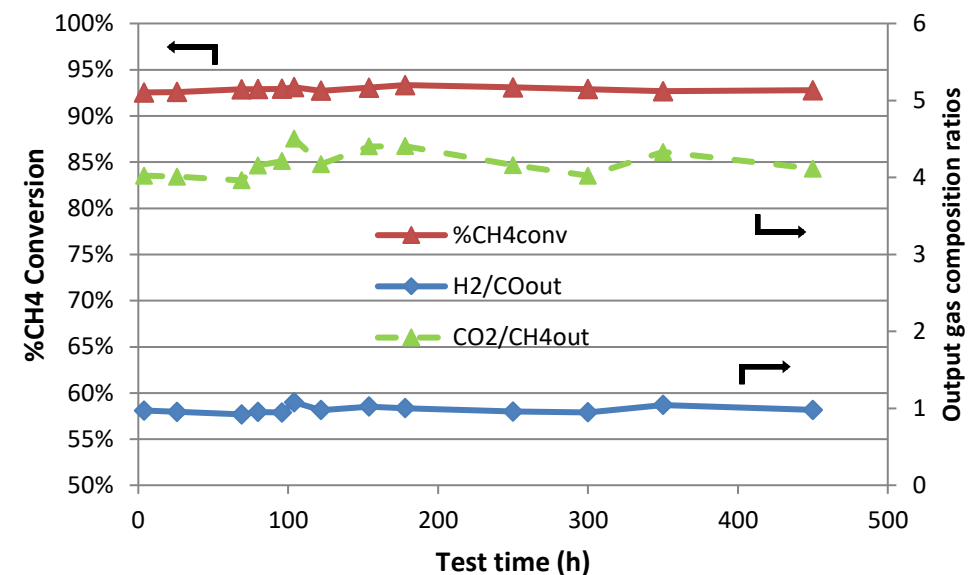
Di Michele et al. Int. J. Hydrogen Energy 44, 952-964, 2019



Coke formation:



Dry Reforming

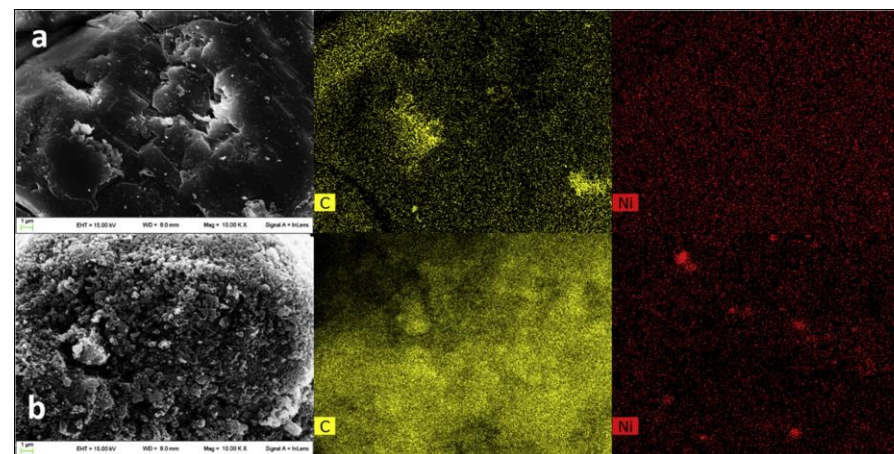
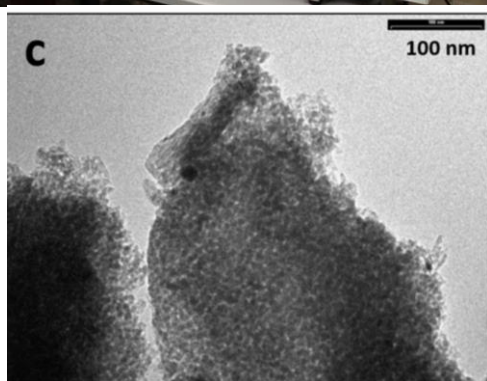


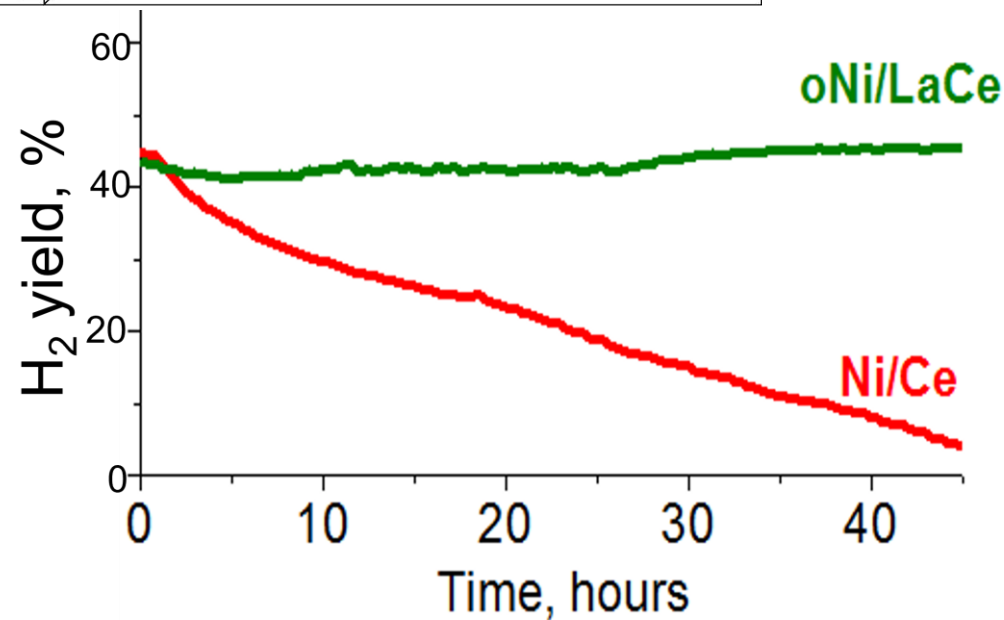
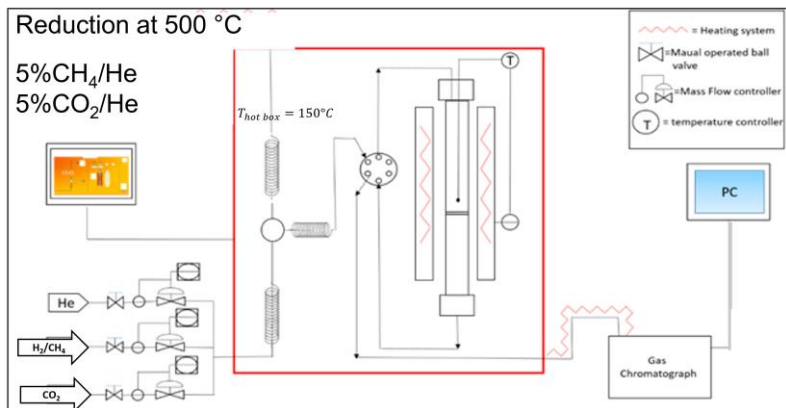
Barelli, Di Michele et al. *Int. J. Hydrogen Energy* 44, 16582-93, 2019

CATALYTIC TEST

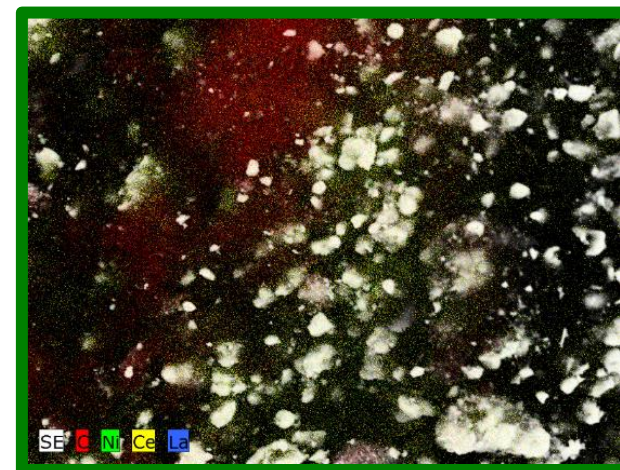
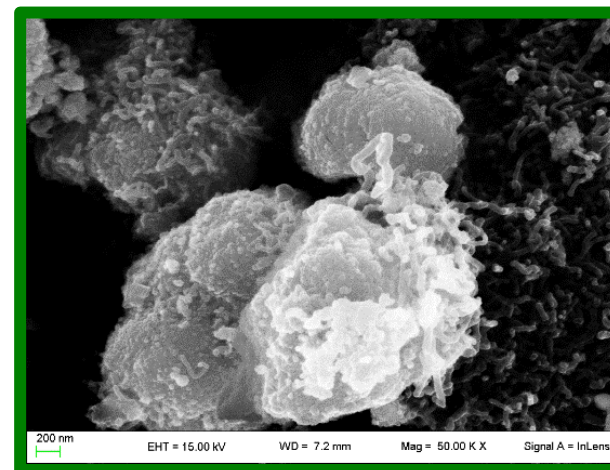
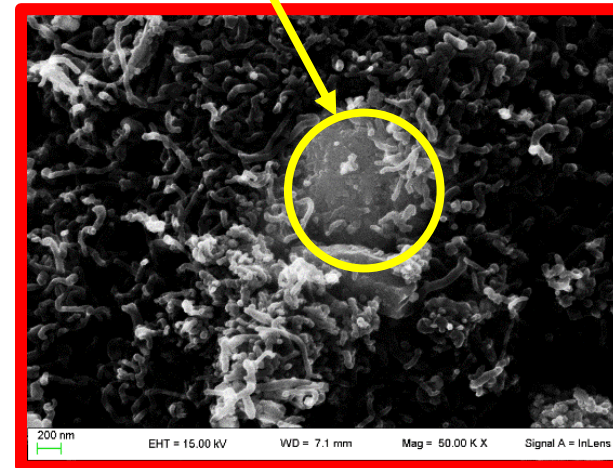


15%Ni 6%ZrO₂ 3%CaO /Al₂O₃





Ni/Ce

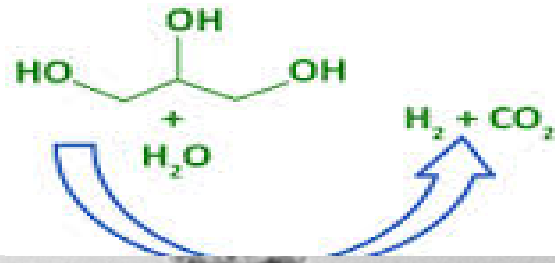


Stability test 50 h 550°C

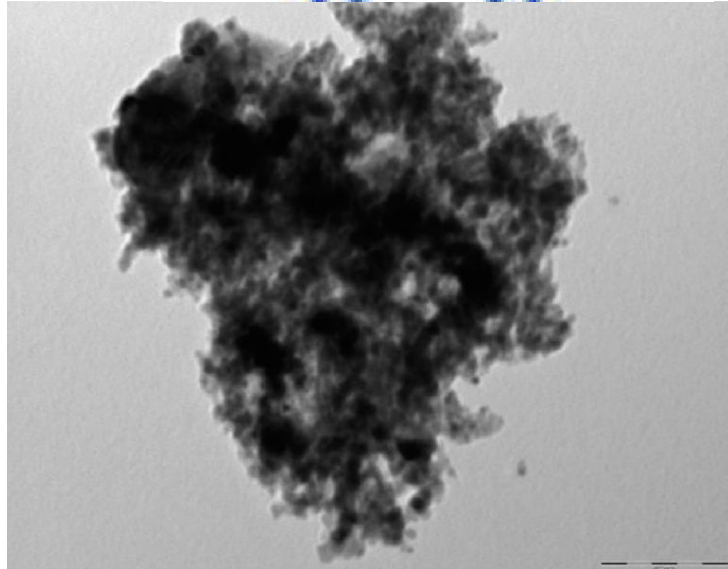
Ni/LaCe

Menegazzo F. et al. C 2018, 4(4), 60

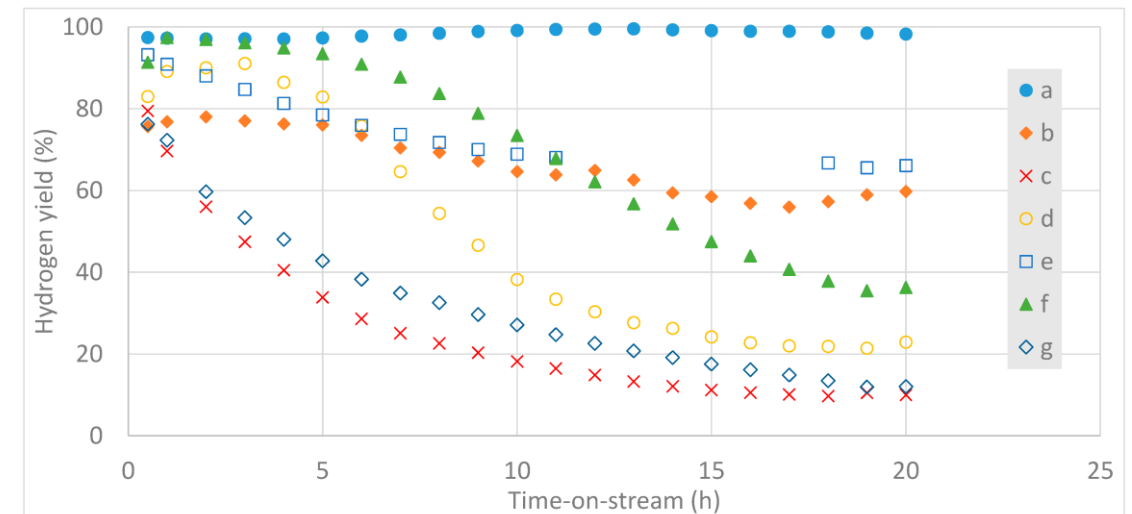
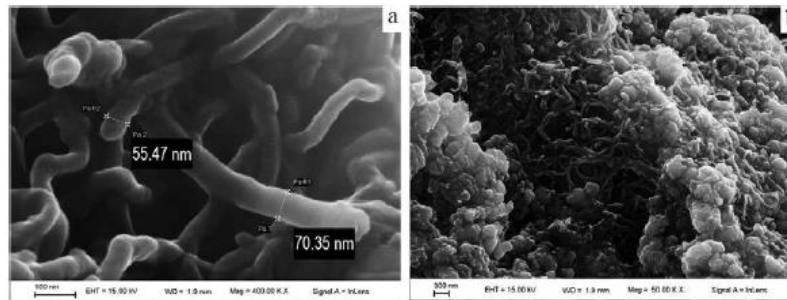
Glycerol Steam Reforming



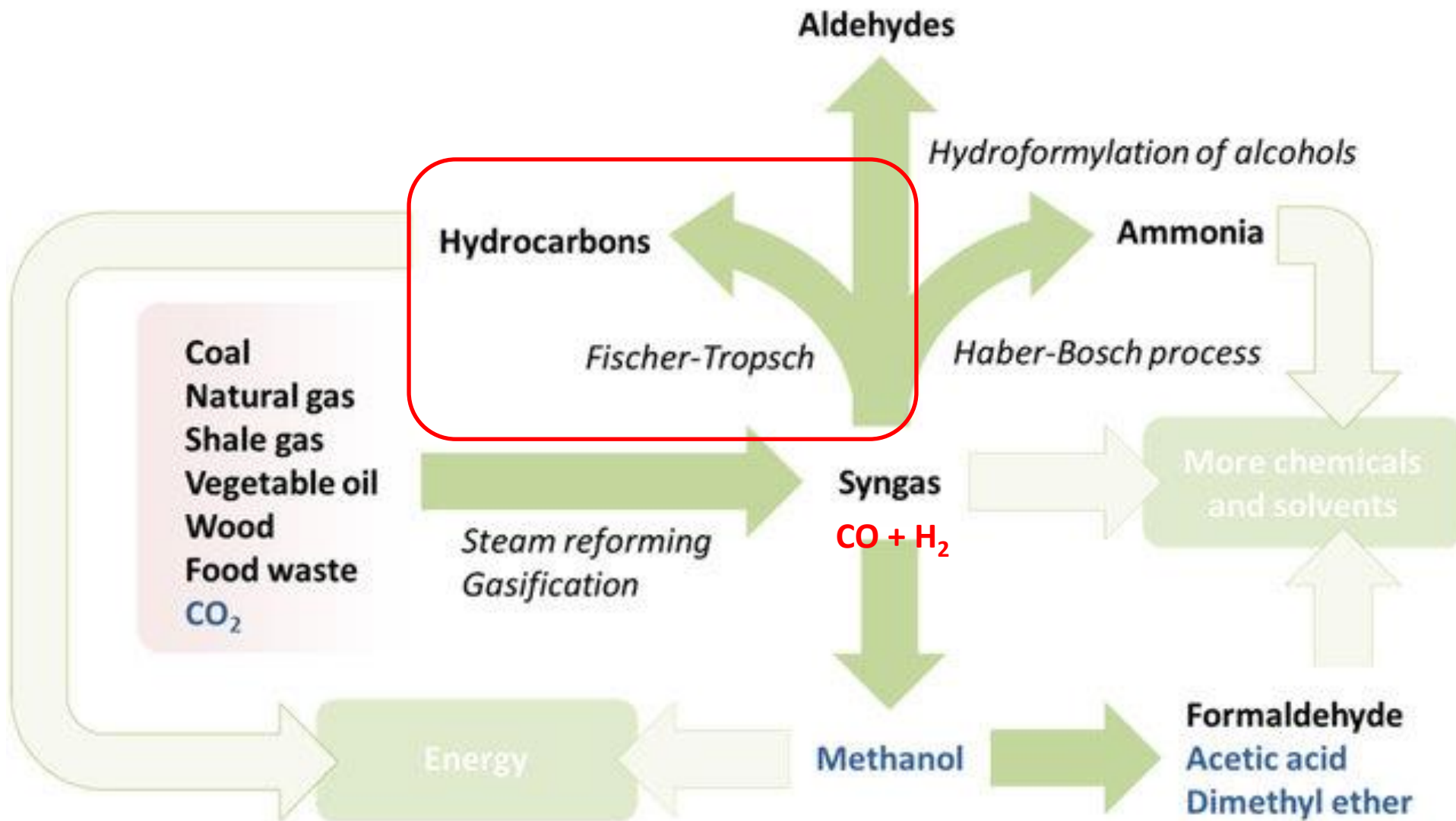
- Il glicerolo è prodotto in massa come sottoprodotto delle industrie di biodiesel
- Il glicerolo non è commestibile, quindi non pone una concorrenza diretta come nel caso dei derivati alimentari
- Il glicerolo ha un uso limitato, principalmente nel settore farmaceutico



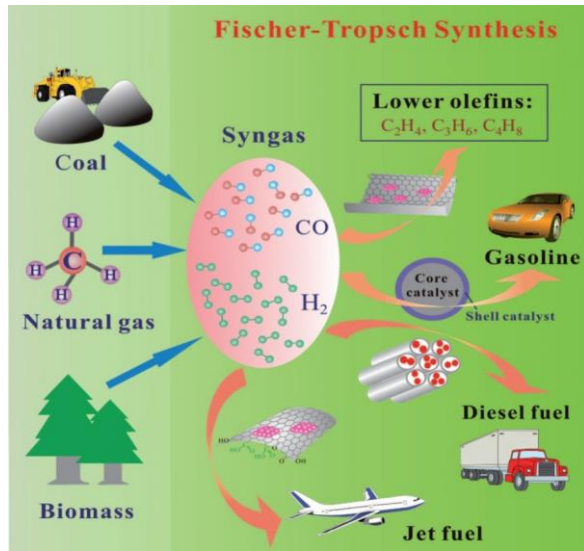
$\text{La}_{0.3}\text{Zr}_{0.7}\text{NiO}_3$



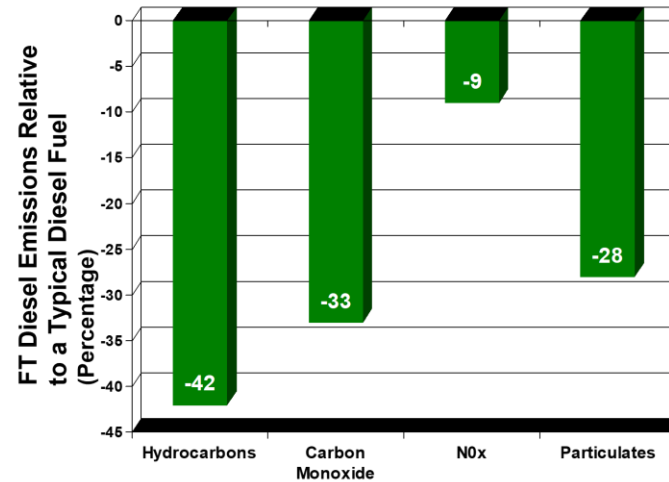
Materials 2021, 14(3), 652



Cosa è la Fischer-Tropsch?



❖ La FT è la conversione del cosiddetto gas di sintesi, composto principalmente da monossido di carbonio e idrogeno, in idrocarburi attraverso l'influenza di temperature elevate e pressioni normali o elevate, in presenza di un catalizzatore.



Franz Fischer



Hans Tropsch



Olefine, catene più corte

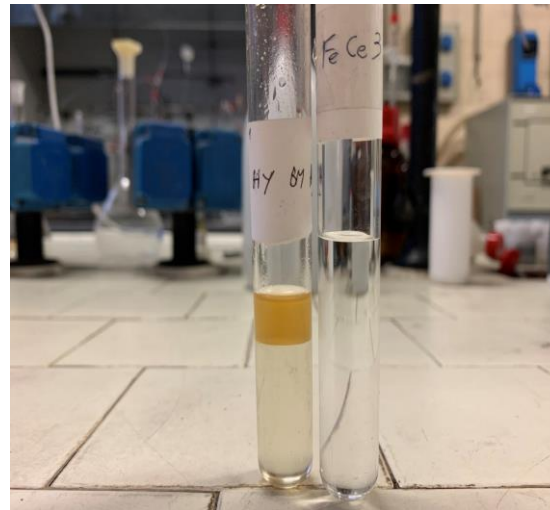
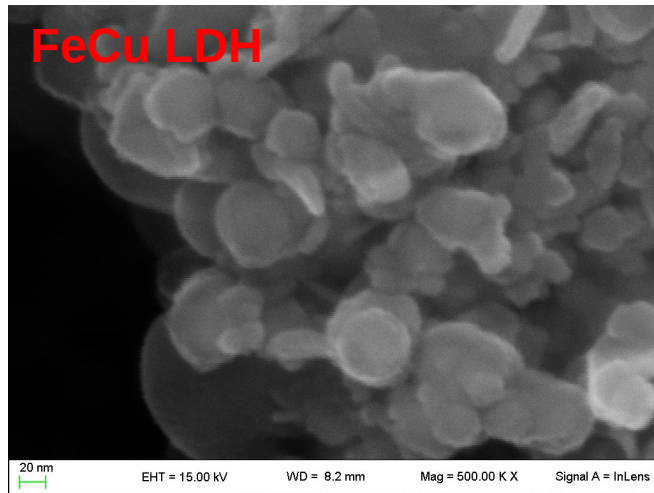
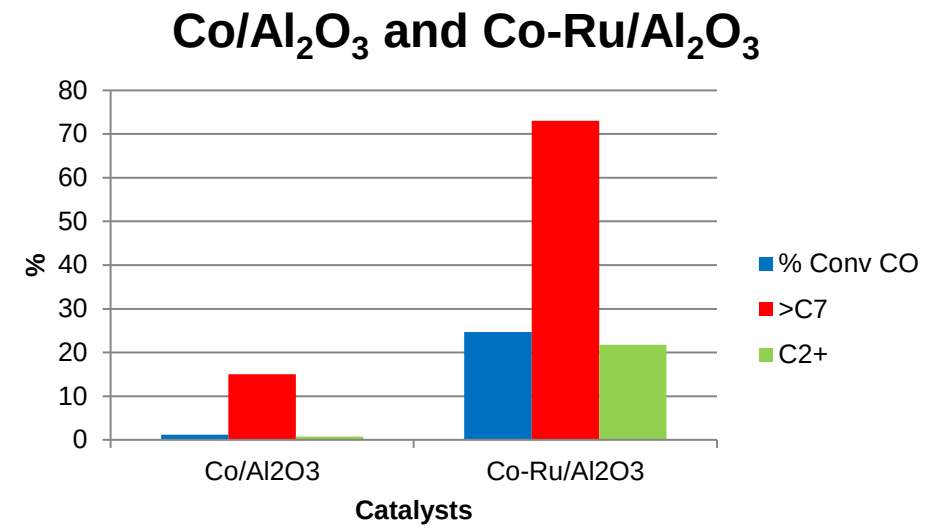
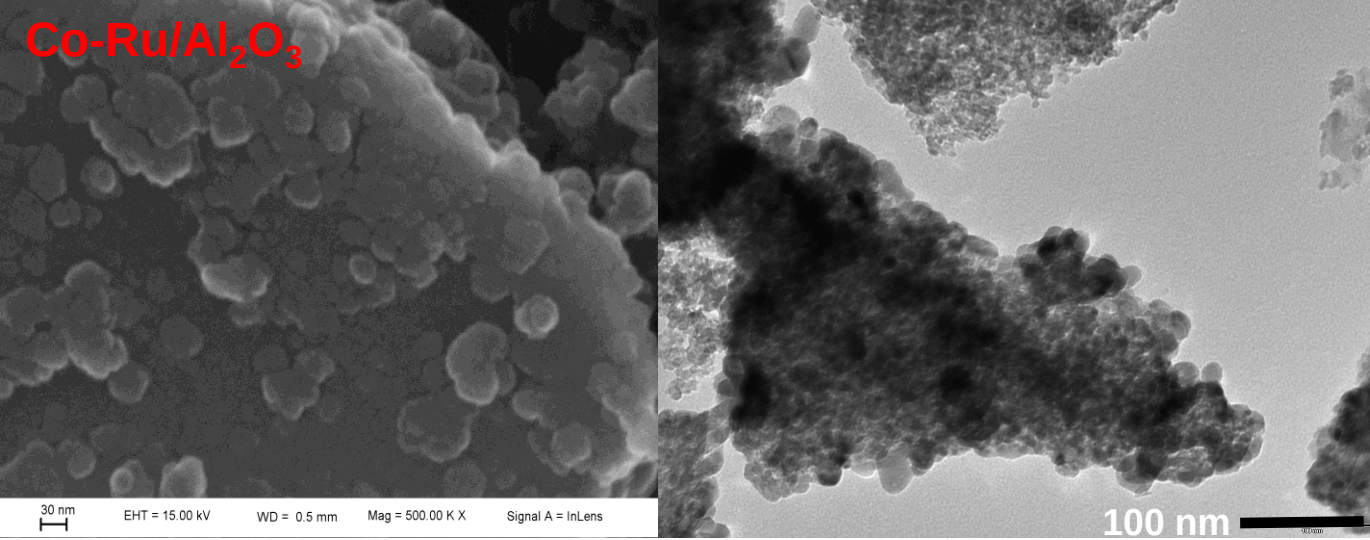


Paraffine, catene superiori

•No composti solforati

•No aromatici

Q. Zhang, J. Kang, Y. Wang ChemCatChem 2010, 2, 1030 – 1058



Di Michele A. Materials Focus 4 (4), 295-301



Prof. Michela Signoretto
Prof. Federica Menegazzo
Dr. Elena Ghedini



Prof. Gianguido Ramis



Prof. Ilenia Rossetti
Prof. Claudia Bianchi
Prof. Carlo Pirola

NiPS Laboratory
Noise in Physical Systems



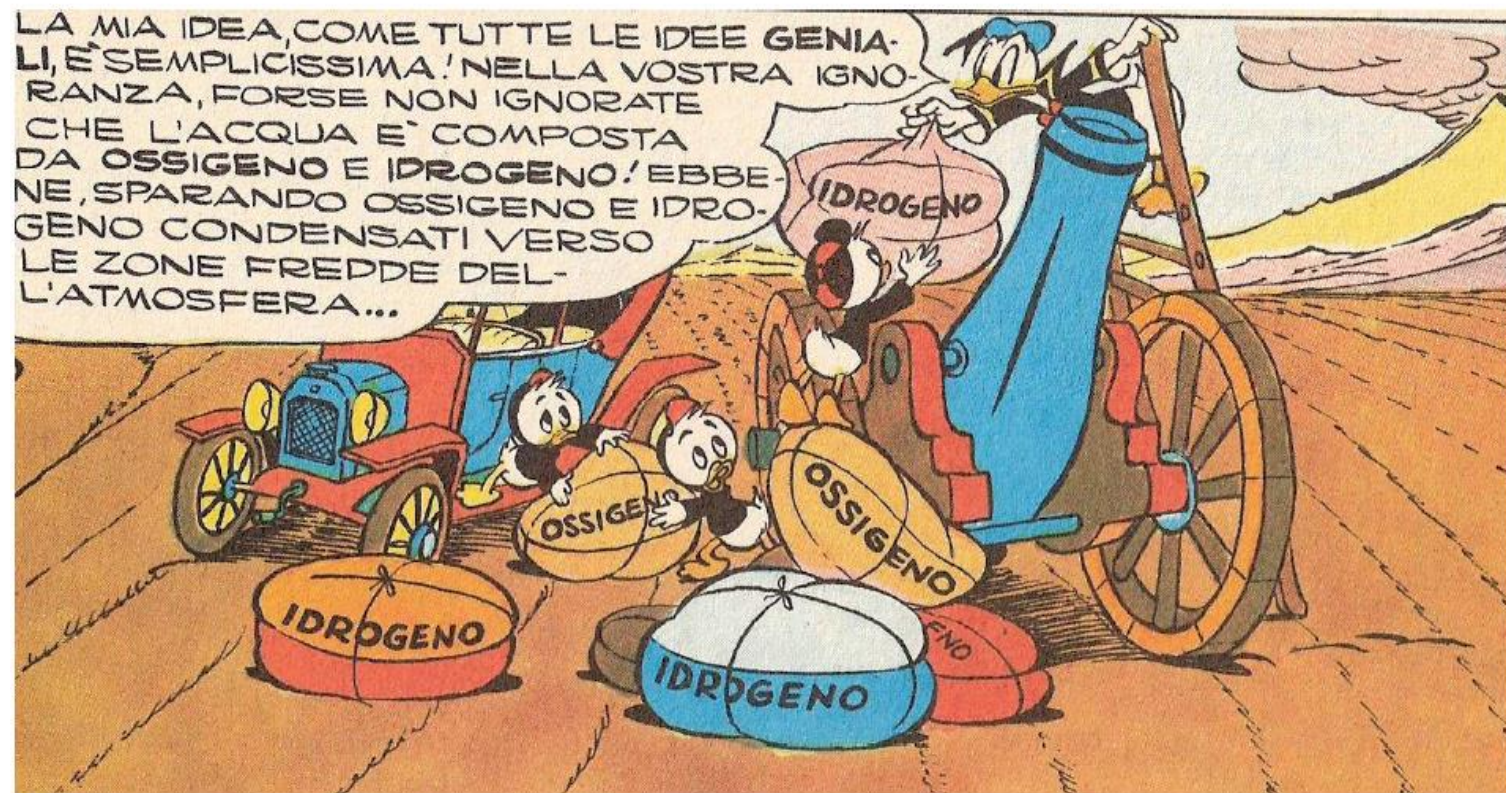
Prof. Luca Gammaitoni
Prof. Francesco Cottone
Dr. Maurizio Mattarelli
Dr. Igor Neri
Dr. Alessio Stollo
Dr. Cristina Diamantini



Prof. Linda Barelli
Prof. Gianni Bidini
Prof. Paola Sassi
Prof. Morena Nocchetti
Prof. Anna Donnadio
Prof. Riccardo Vivani
Dr. Elisa Boccalon



Ing. Andrea Ottaviano
Ing. Federico Gallorini



GRAZIE PER L'ATTENZIONE

Paperino e la città calda del 1956 Mondadori WALT DISNEY