

# Scuola Politecnica e delle Scienze di Base



Università degli Studi di Napoli Federico II

**TESI DI LAUREA IN INGEGNERIA PER L'AMBIENTE E IL TERRITORIO**

## **PRODUZIONE DI IDROGENO ATTRAVERSO IL REFORMING FOTOCATALITICO DI SOSTANZE ORGANICHE MEDIANTE L'IMPIEGO DEL SISTEMA $\text{TiO}_2/\text{Cu(II)}/\text{Cl}/\text{UV}$ SOLARE**

**CANDIDATO**

*Luca Falco*

*Matricola N49/434*

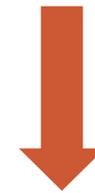
**RELATORE**

*Prof. Roberto Andreozzi*

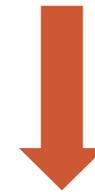
# Introduzione: il problema energetico



Uso combustibili fossili  
(petrolio)



Produzione gas  
tossici



Effetto serra



# Introduzione: il problema energetico

Problema energetico



idrogeno



Processi  
fotocatalitici



Produzione d'energia  
più sostenibile



# Idrogeno

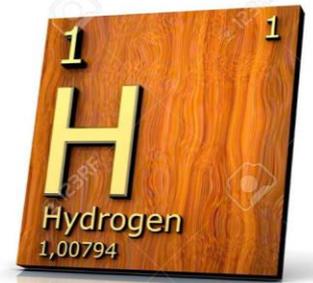
Elevato contenuto energetico



Nessuna emissione di gas serra



**PRODUZIONE DI H<sub>2</sub>O**



# Processi Fotocatalitici

Fenomeno naturale



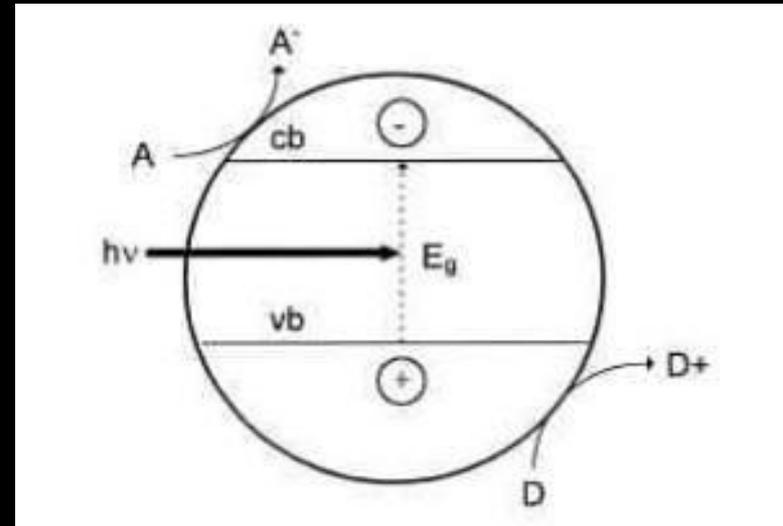
Fotocatalizzatore



Luce



Modifica la velocità di una reazione chimica



# Finalità e vantaggi dei processi fotocatalitici

UTILIZZO DI UNA FONTE DI ENERGIA RINNOVABILE



PRODUZIONE PIÙ SOSTENIBILE



L. Clarizia, I. Di Somma, R. Marotta, P. Minutolo, R. Villamaina, R. Andreozzi.  
Reforming fotocatalitico dell'acido formico per la produzione di idrogeno in una  
soluzione acquosa contenente ioni rameici e nanoparticelle TiO2 sospese simulata  
sotto radiazione solare UV. Chemical Eng. Journal.

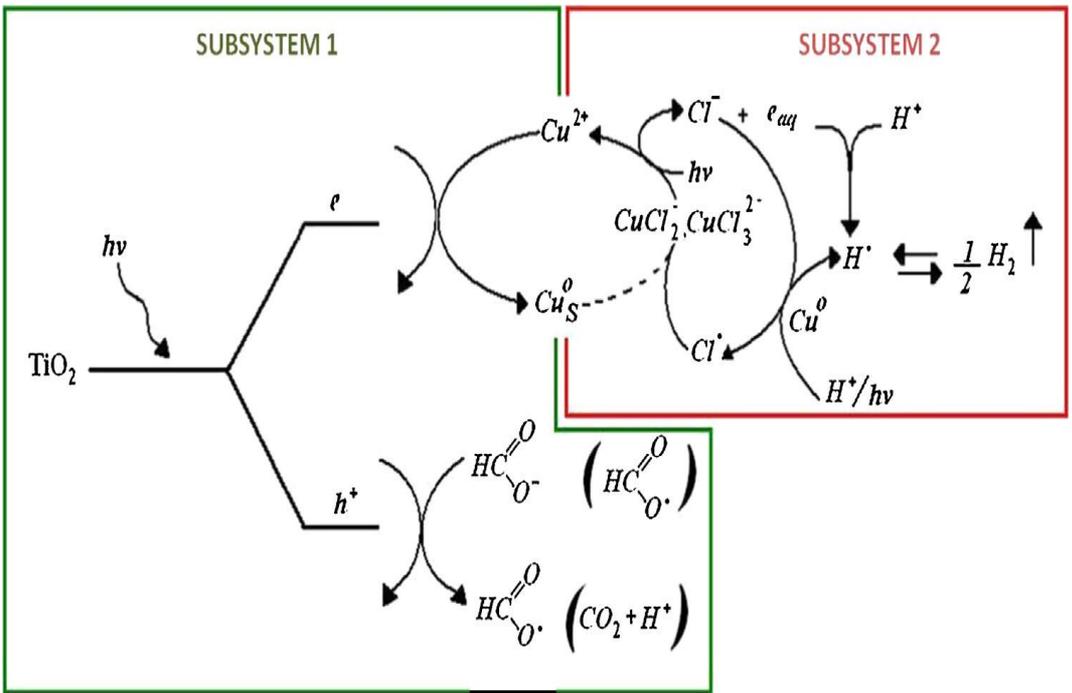
# Obiettivo tesi

**Nuovo sistema  
fotocatalitico di nano  
particelle TiO2 basato sul  
reforming solare di CH2O2**

**IONI RAMEICI    IONI CLORURI**



**Capire quali reazioni  
avvengono affinché si  
produca IDROGENO!**



# Esperimento

- Le prove fotocatalitiche sono effettuate in un reattore discontinuo
- Prima di iniziare il procedimento, viene fatto gorgogliare un flusso di azoto
- Solfato rameico pentaidrato e cloruro di sodio vengono aggiunti successivamente



# Valutazione delle concentrazioni



Campioni di liquido



Concentrazione di  $\text{CH}_2\text{O}_2$  disciolto



Analisi HPLC



Concentrazione di rame disciolto



Metodo colorimetrico



Campioni gassosi



Recuperati da sacchi di prelievo gas tedlar

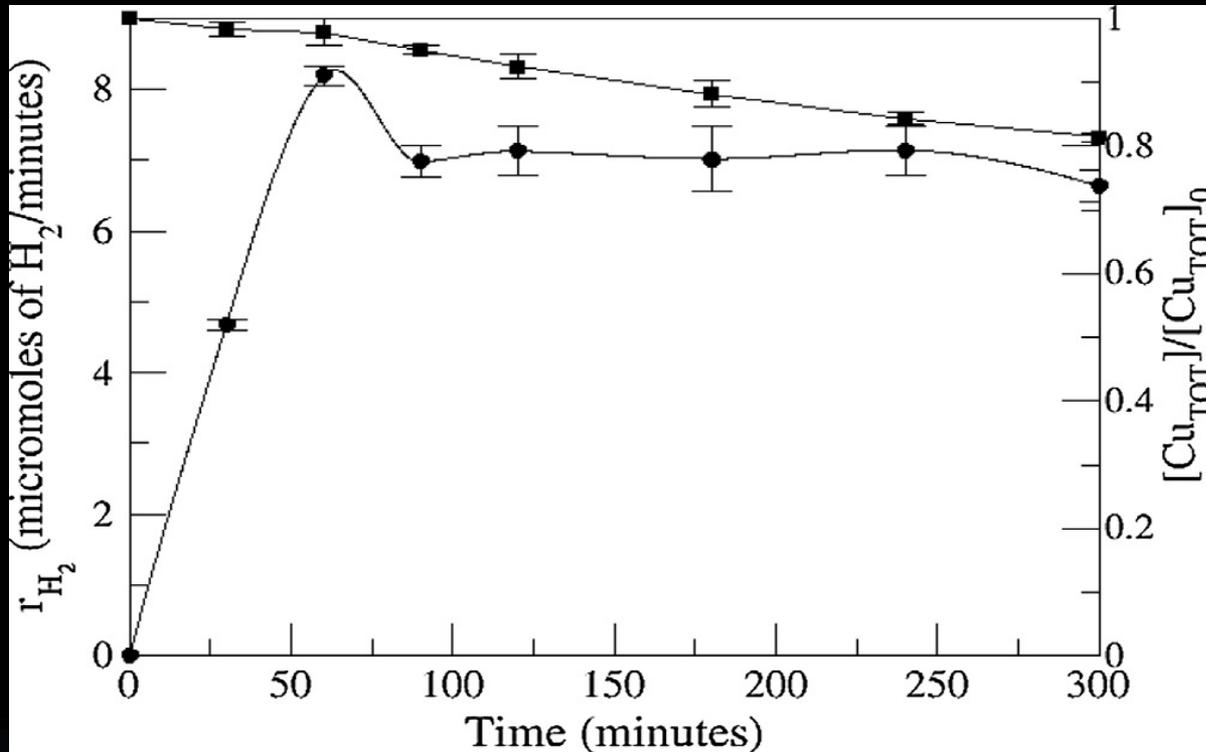


Valutare concentrazione idrogeno



Gas cromatografo con l'uso di una colonna HP-PLOT Molesleve 5 a rilevatore TCD a Ar

# Risultati



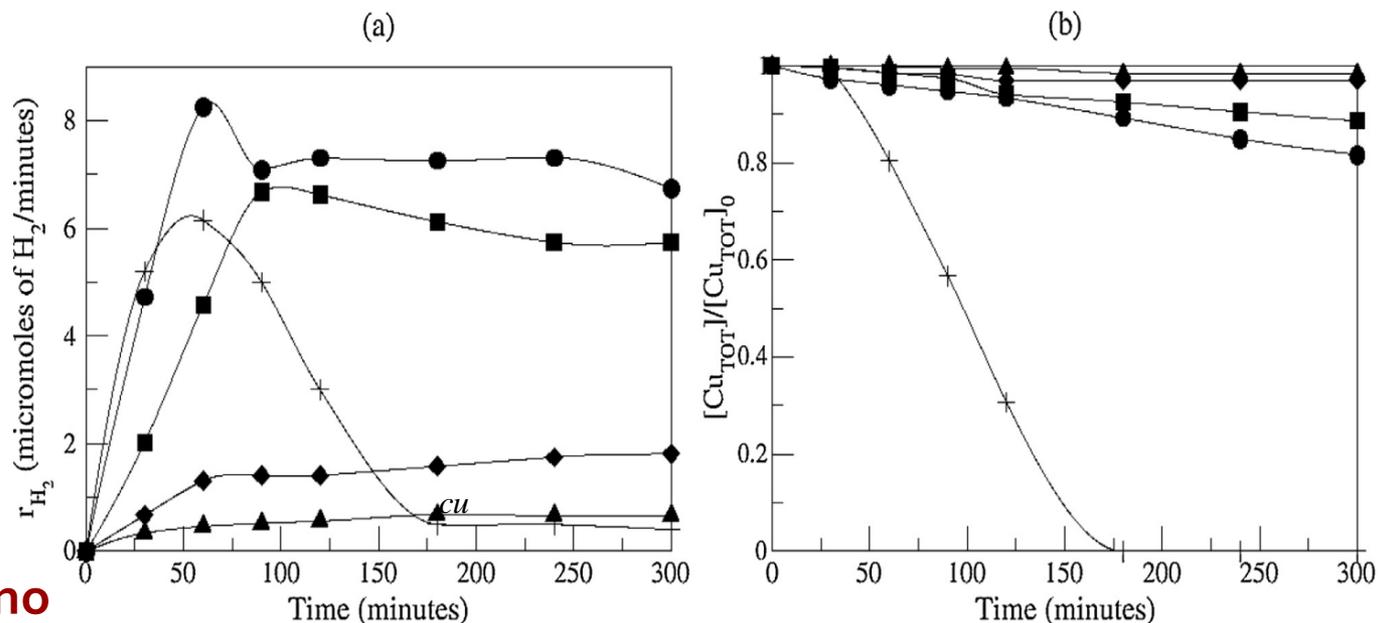
Tasso di produzione  $H_2$  ( • ) e rame disciolto con una concentrazione ( ■ ) normalizzata a pH 1.0

# L'effetto della concentrazione dell'acido formico

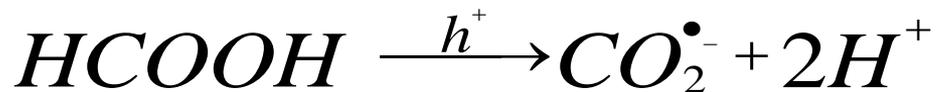
**Maggiore è la  
concentrazione di  
acido formico**



**Più veloce è la  
produzione di idrogeno**



$[HCOOH]_0$  (mM): (+)  $5.0 \cdot 10^3$ , ( $\bullet$ )  $10^3$ , ( $\blacksquare$ )  $5.0 \cdot 10^2$ , ( $\blacklozenge$ )  $10^2$ , ( $\blacktriangle$ )  $10$ .



Formazione di idrogeno



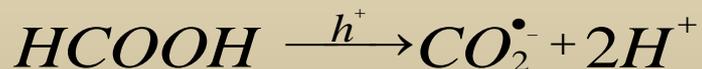
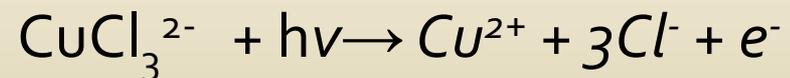
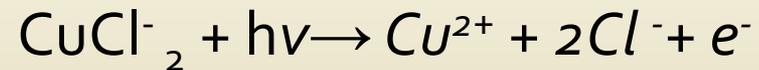
Riduzione di ioni  
rameici a ioni  
rameosi



Ossidazione  
 $CH_2O_2$



Fotolisi di alcuni  
complessi cloruri di ioni  
rameosi



# L'effetto della concentrazione di ioni di cloruro



Per una concentrazione di  $\text{CH}_2\text{O}_2$  fissata



Aumentando gli ioni cloruro



Velocità di generazione di idrogeno più alta

Se la concentrazione di  $\text{Cl}^-$   
aumenta da  $10^3$   $\rightarrow$   $2.0 \cdot 10^3$  mM



Riduzione della velocità di  
generazione di  $\text{H}_2$

Per concentrazioni elevate di ioni di cloruro



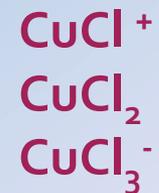
Aumento concentrazione di tutti i complessi di cloruro



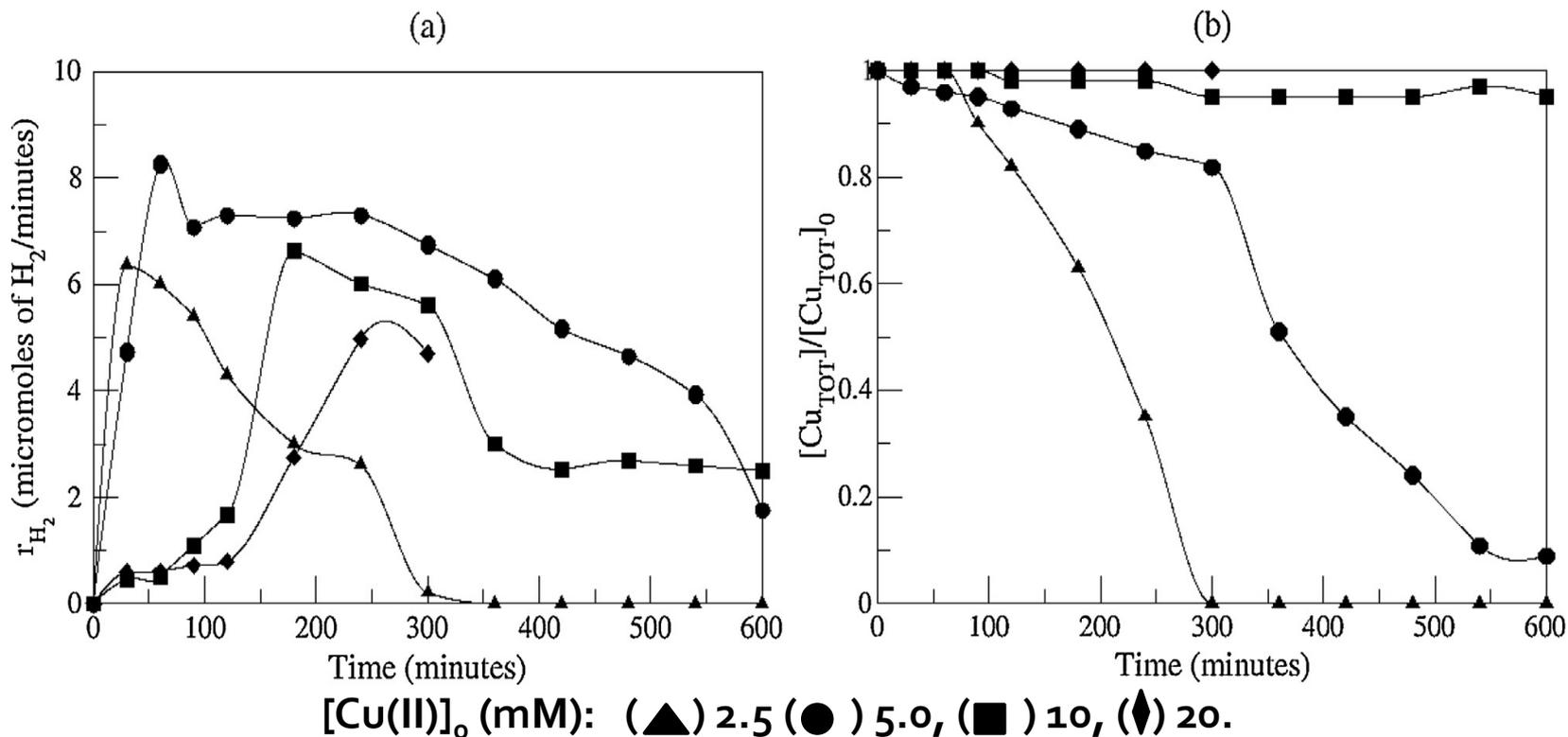
Aumento  
concentrazione  
di complessi  
rameoso-cloruro



Aumento  
concentrazione  
di complessi  
rameico-cloruro



# L'effetto della concentrazione dello ione rameico



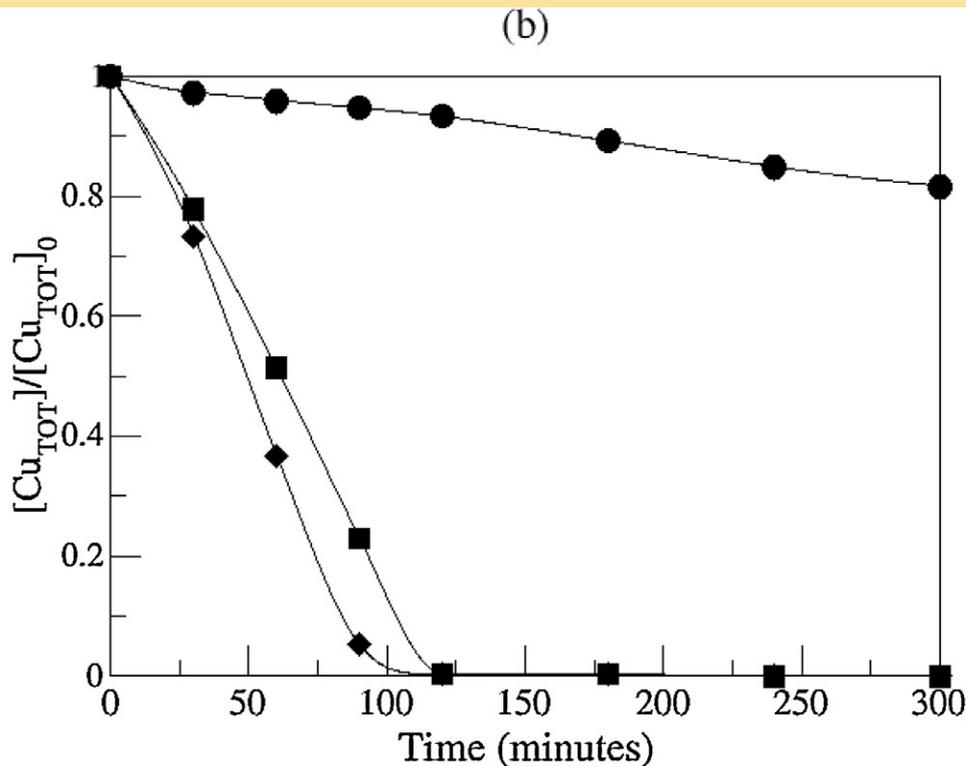
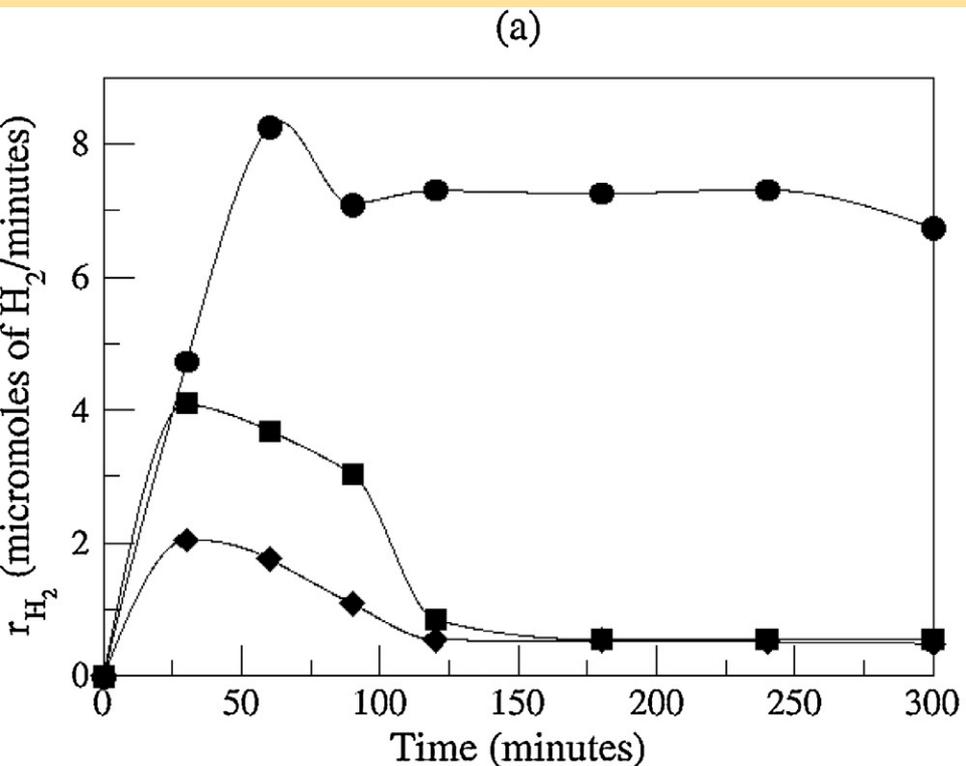
Concentrazione ione rameico ridotta



Velocità massima di generazione  $H_2$



# L'effetto del pH della soluzione



pH:(●) 1.0, (■) 2.5, (◆) 4.0.

Stesso tempo di reazione  
il rame disciolto si riduce  
a zero



Si forma un solido nero sulle nano  
particelle di  $TiO_2$

# CONCLUSIONI

- La generazione di idrogeno ha rilevato dipendenze simili alle concentrazioni di acido formico e ione di cloruro;
- La velocità di produzione aumenta fino a una concentrazione di acido formico pari a  $10^3$  mM;
- Una diminuzione del valore massimo di produzione è stata osservata per una concentrazione di acido formico pari a  $5 \cdot 10^3$  mM con una contemporanea precipitazione di rame zero-valente;
- La produzione è dipendente dalla concentrazione di ione rameico;
- L'incremento del pH della soluzione da 1-2,5 a 4 ha mostrato una diminuzione della velocità di produzione dell'idrogeno.

**GRAZIE**

