



***UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI NAPOLI
FEDERICO II
FACOLTA' D'INGEGNERIA***

CORSO DI LAUREA IN INGEGNERIA PER L'AMBIENTE ED IL TERRITORIO

TESI DI LAUREA IN SICUREZZA E PROTEZIONE AMBIENTALE NEI PROCESSI CHIMICI

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

LAUREANDO: MARCO BALDISSARA
Matr. 518/662

RELATORE: PROF. ROBERTO ANDREOZZI



Introduzione

- Problema energetico e fine combustibili fossili
 - Idrogeno da Energia solare (fotocatalisi)
 - Nuovo sistema fotocatalitico: $\text{TiO}_2/\text{Cu(II)}/\text{Cl}^-/\text{UV}$ solare.
-
-

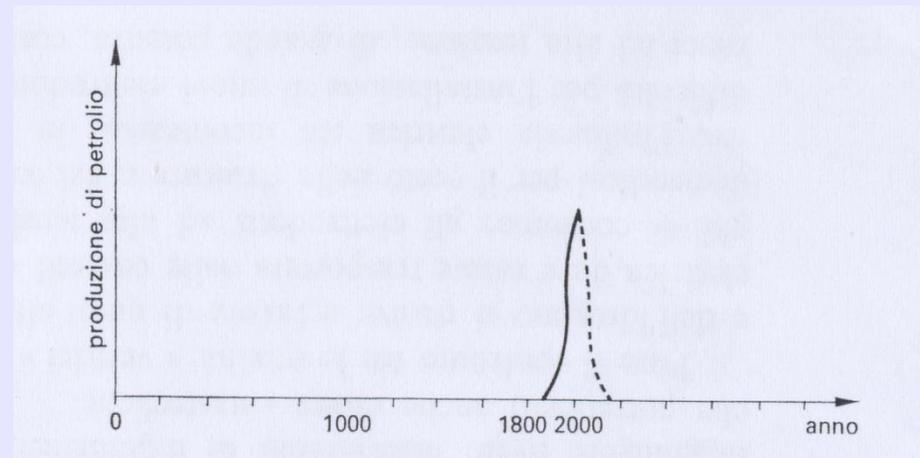


Problema Energetico

In questi ultimi dieci anni, ci siamo resi conto che il petrolio non è una risorsa rinnovabile, bensì destinata ad esaurirsi.

Quindi occorre una fonte di energia che abbia delle determinate caratteristiche:

- Flessibilità
- Trasportabilità
- Accumulabilità



Sviluppo del petrolio nei secoli



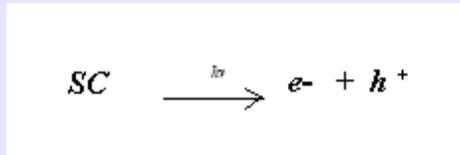
Vantaggi dell'uso dell'idrogeno

- Sotto l'aspetto ecologico, la combustione dell'idrogeno è a dir poco favorevole all'ambiente rispetto ai combustibili fossili, infatti produce soltanto acqua e quantità minime di ossidi di azoto, ma non ossido di carbonio e anidride carbonica.
 - L'idrogeno può essere distribuito al consumatore mediante normalissimi gasdotti.
 - Può essere prodotto utilizzando un fotocatalizzatore e l'energia solare (fotocatalisi).
-
-

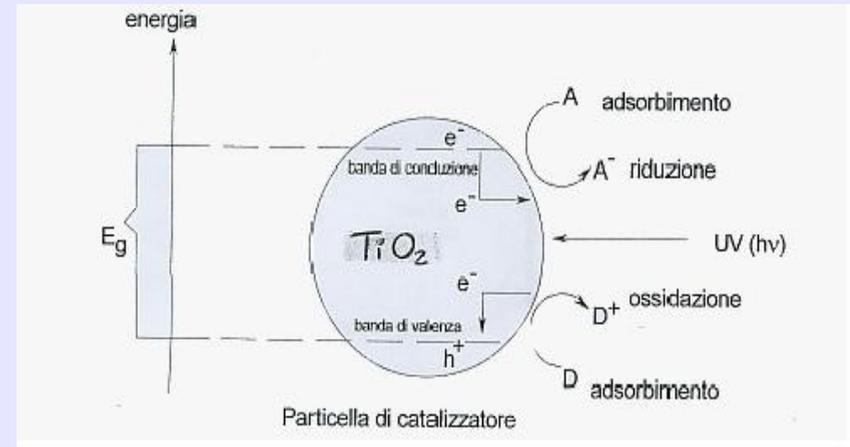


Fotocatalisi

Il processo inizia con l'assorbimento della radiazione e quindi la seguente formazione di una coppia “elettrone/buca”:



Dopo la formazione della coppia, l'ossigeno disciolto può essere ridotto con la formazione di $O_2^{\cdot -}$ grazie al potere riducente degli elettroni che si sono formati, mentre la buca, che forma la coppia, ossida direttamente la sostanza inquinante e genera radicali HO^{\cdot} .
Reagendo con l'acqua o con gli ioni adsorbiti.

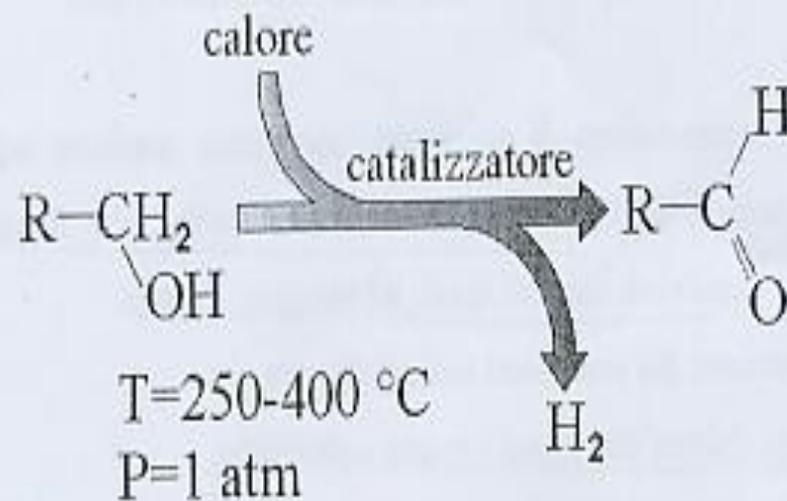
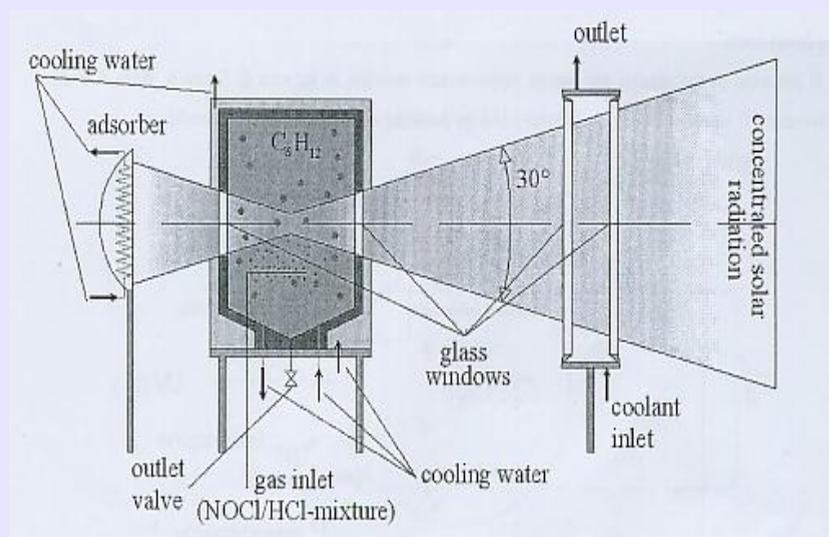


Schema della fotocatalisi, dove A è un accettore di elettroni (specie ossidante) e D è un donatore di elettroni (specie da ossidare).



Vantaggi della fotocatalisi

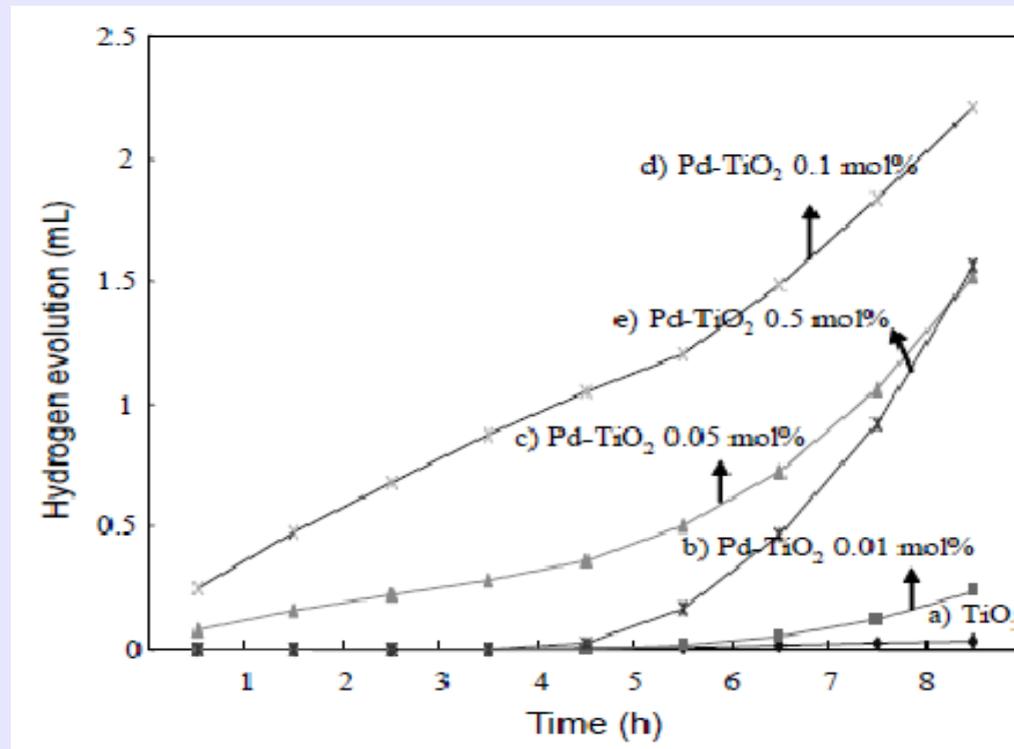
- L'utilizzo di una fonte d'energia rinnovabile
- Condizioni ottimali di esercizio: temperatura ambiente e pressione atmosferica
- L'utilizzo di catalizzatori facilmente reperibili ed ecocompatibili.



Stato dell'arte (1)



Introducendo nella soluzione un metallo in grado di catturare elettroni si aumenta la produttività del sistema come è stato dimostrato dal lavoro di Byeong Sub Kwak et alii. L'aumento della produttività è dato dal fatto che il palladio causa una riduzione del fenomeno della ricombinazione Buche-elettroni, che è dannosa per il processo.



Effetti della concentrazione del Pd.

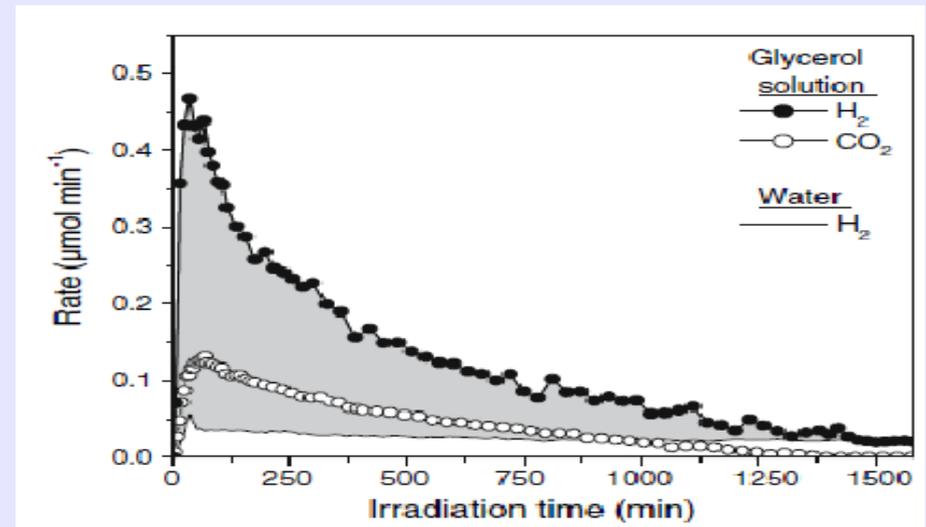
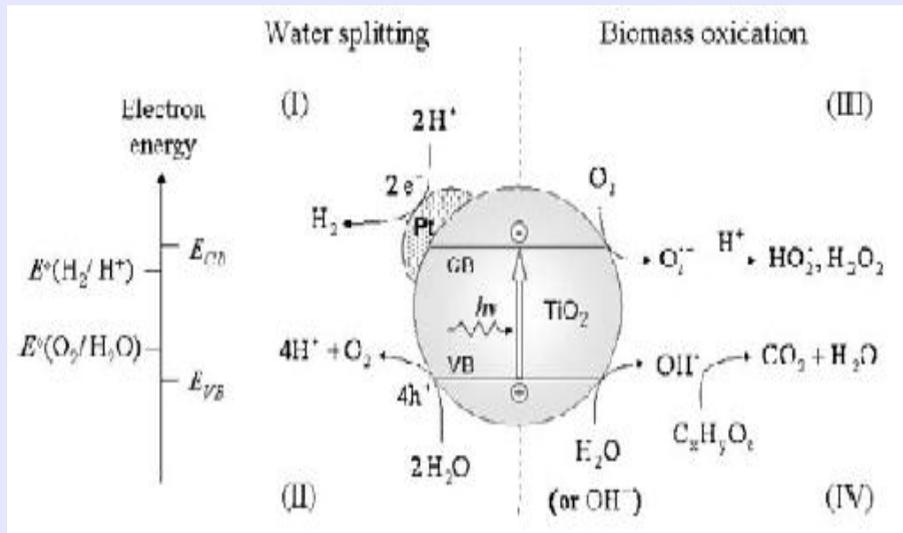


Stato dell'arte (2)

Di notevole importanza è anche il lavoro di D.I. Kondarides, dove l'idrogeno viene prodotto tramite l'utilizzo di un foto catalizzatore (Pt-TiO₂).

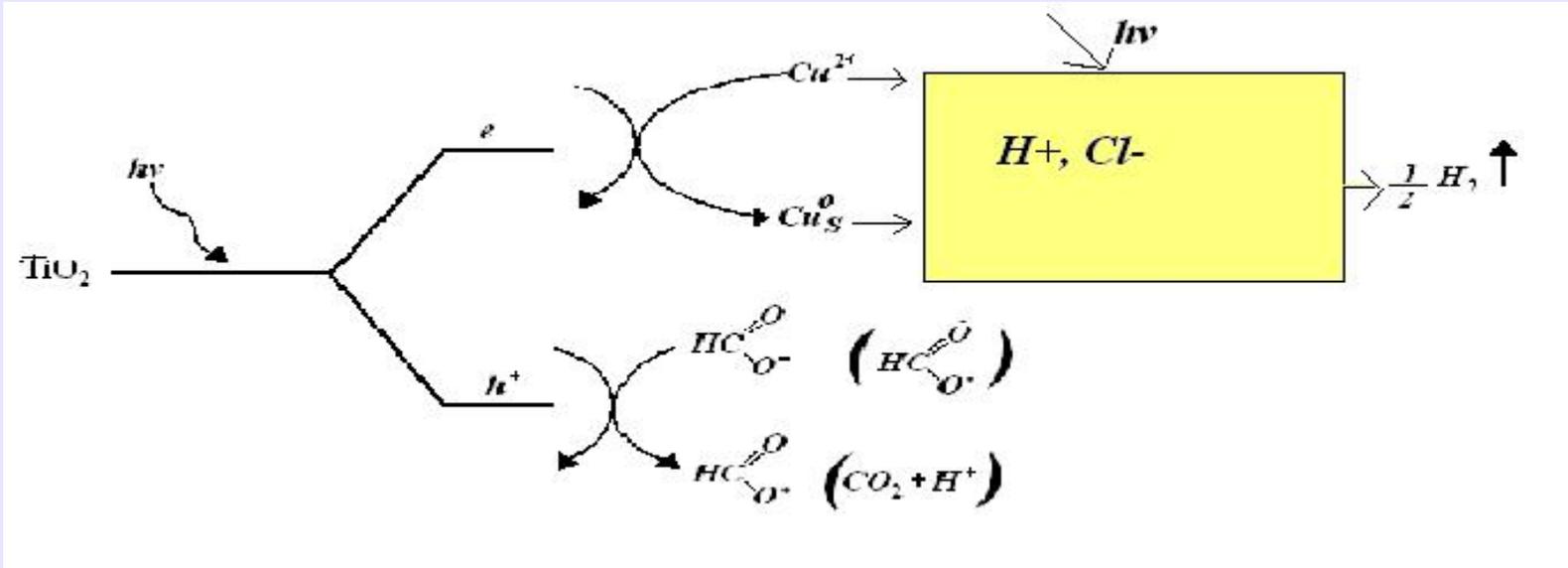
2

Il metodo combina la fotoscissione dell'acqua con l'ossidazione di composti organici, in un unico processo in grado di produrre idrogeno a temperatura ambiente e a pressione atmosferica.





Obiettivo della tesi



Sappiamo che da questo sistema si può ottenere idrogeno.

Il nostro obiettivo è quello di capire quali reazioni avvengano affinché si produca quest'ultimo.

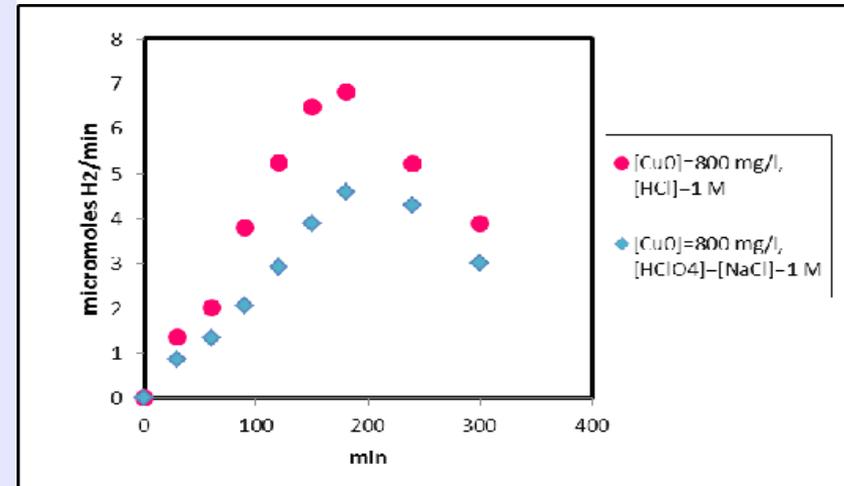
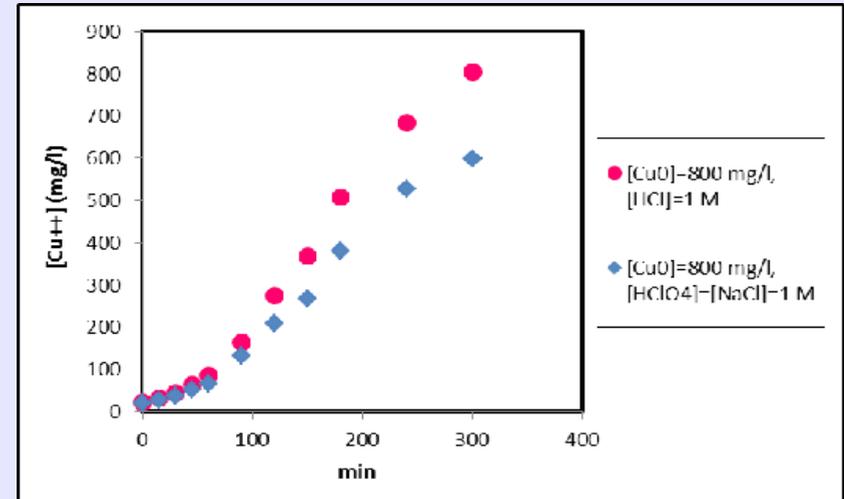


Risultati sperimentali (1)

Vengono mostrati i risultati raccolti durante un esperimento d'irradiazione del Cu(0) sospeso in una soluzione acquosa di 1,0 M di HCl.

La velocità della produzione d'idrogeno presenta un massimo in corrispondenza del più alto tasso della concentrazione del Cu(II).

Vengono riportati anche percorsi sperimentali successivi in cui il Cu(0) è stato sospeso in una soluzione 1,0 M di HClO₄, a cui è stata aggiunta una certa quantità di NaCl per avere una concentrazione di cloruri ancora uguale a 1,0 M.



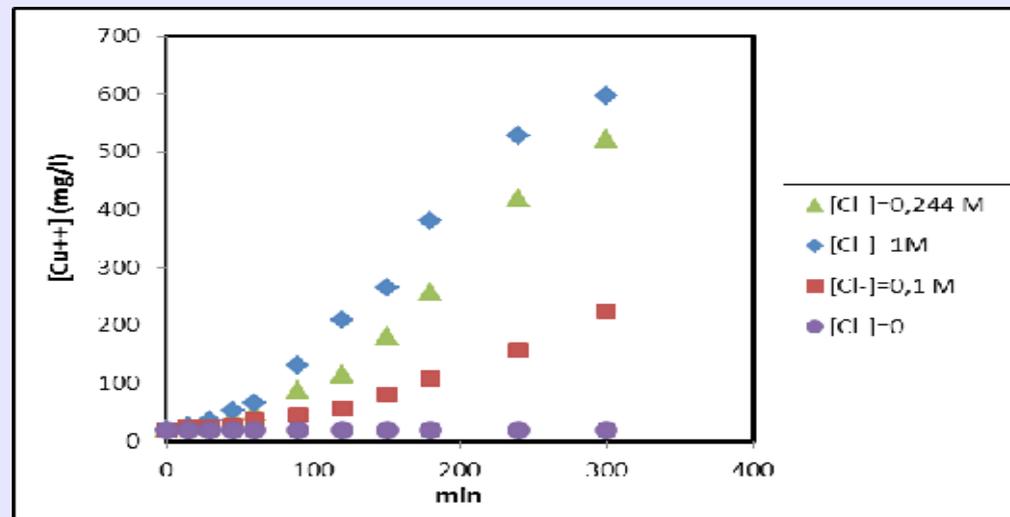


Risultati sperimentali (2)

Successivamente è stato effettuato un tentativo per valutare l'effetto della concentrazione degli ioni cloruro sulla reattività del sistema.

Infatti sono state eseguite quattro prove in cui si è avuta una variazione di quest'ultima.

Come si evince dai dati in figura, quando diminuisce la concentrazione degli ioni cloruro, la reattività tende ad annullarsi, diventando quasi trascurabile per concentrazioni degli Cl^- prossime allo zero (cerchi pieni in figura).



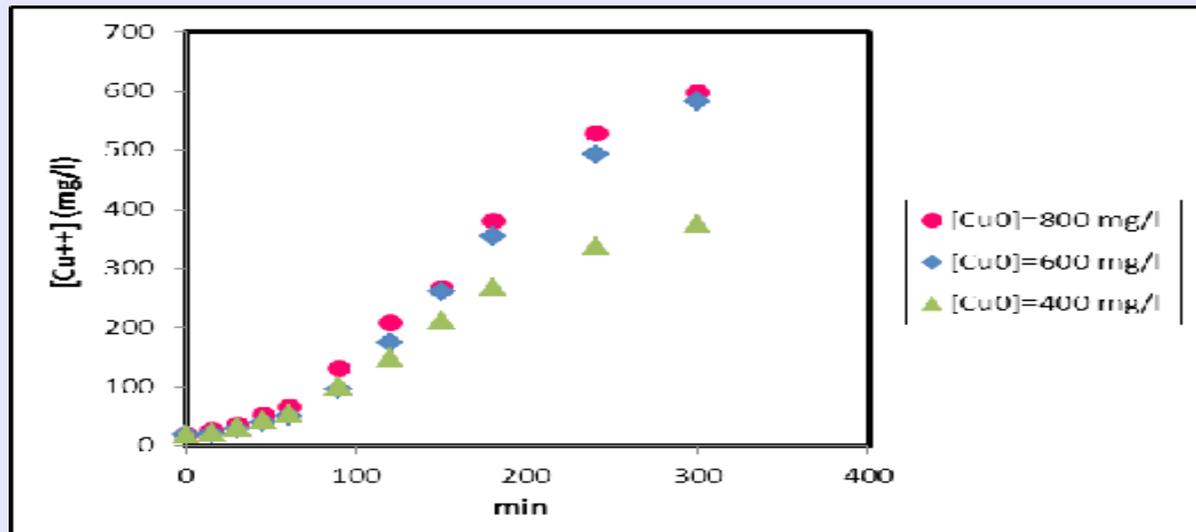


Risultati sperimentali (3)

L'effetto del carico di rame sulla reattività del sistema, è stato studiato su tre prove facendola variare da 400 a 600 per poi passare ad 800 mg/l.

I risultati indicano chiaramente che un aumento del carico di rame, influenza la reattività del sistema.

Da notare che i grandi cambiamenti si notano variando il carico del Cu(0) da 400 a 600 mg/l e solo piccoli cambiamenti si sono osservati variandolo da 600 ad 800 mg/l.



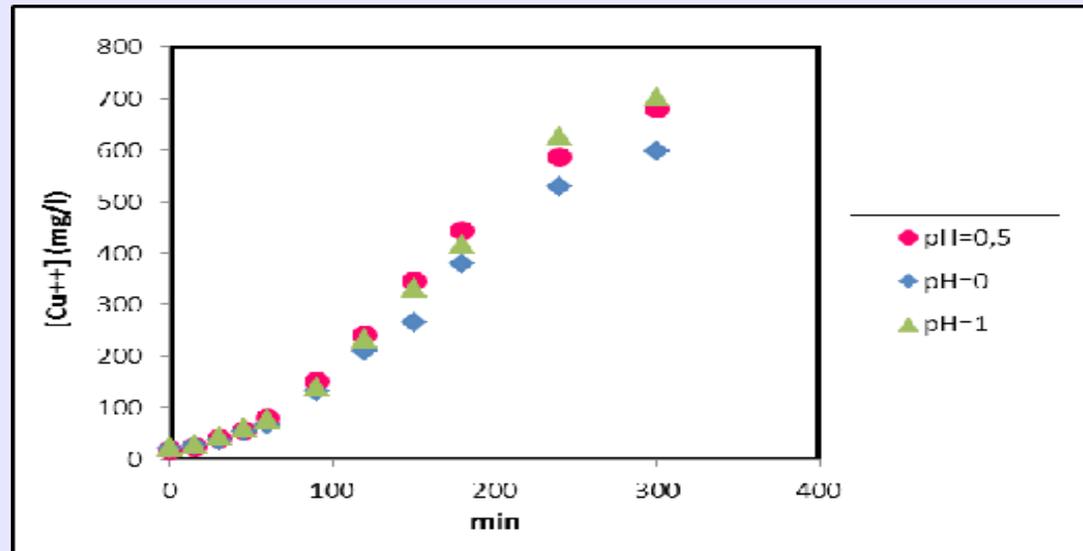


Risultati sperimentali (4)

È stata effettuata successivamente un'altra serie di esperimenti, modificando il pH della soluzione ma mantenendo costante le concentrazioni del rame e dei cloruri rispettivamente a 0,8 e 1 M.

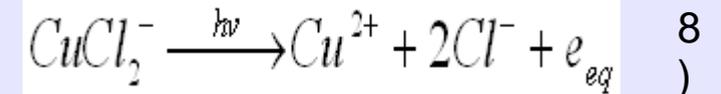
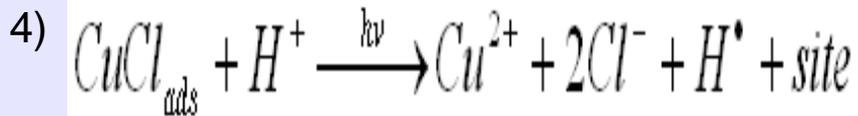
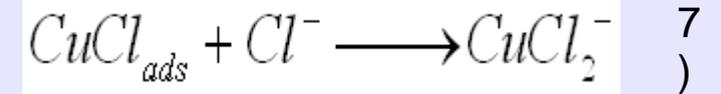
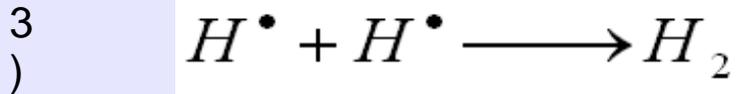
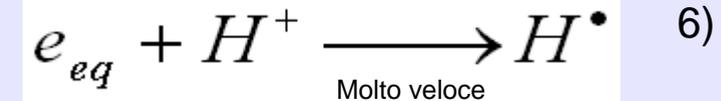
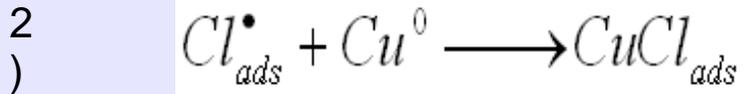
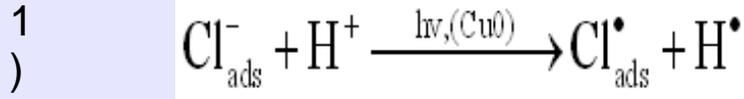
vengono mostrati le concentrazioni degli ioni Cu(II).

Si nota che se si riduce la concentrazione dei protoni da 1 a 0,1 M, non si ha una significativa riduzione della reattività del sistema.



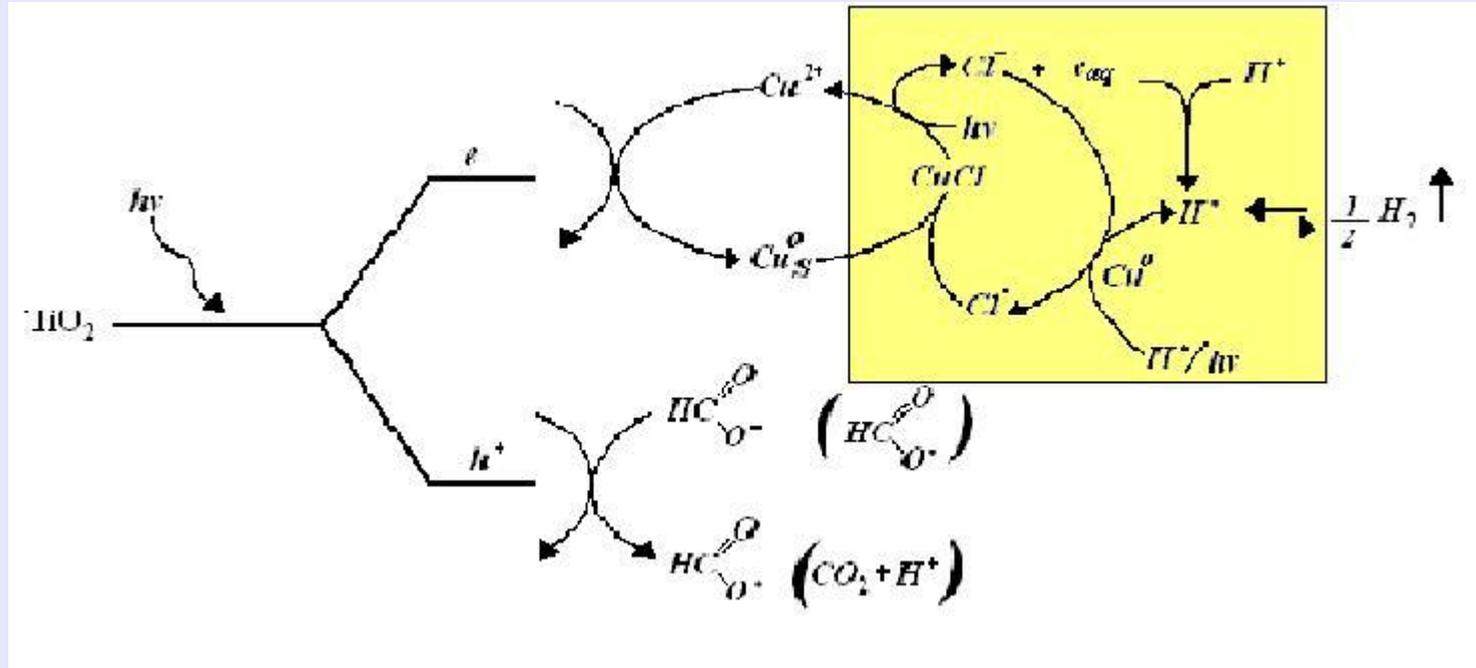


Risultati sperimentali (5)





Nuovo sistema fotocatalitico



Lo schema riassume il sistema completo, noi ci siamo concentrati sulla prima parte ovvero il sistema $\text{TiO}_2 / \text{Cu(II)} / \text{Cl}^- / \text{UV}$ solare (parte superiore nello schema).



Conclusioni

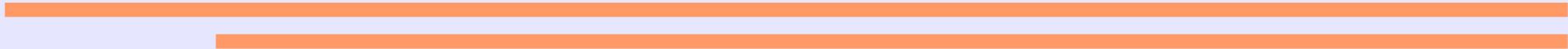
Le indagini effettuate nel corso del presente lavoro hanno dimostrato che la produzione d'idrogeno è possibile solo quando sono presenti simultaneamente Cl⁻, Cu(0) e H⁺ sempre sotto l'irradiazione solare.

Ed inoltre è stata dimostrata la forte dipendenza della reattività del sistema dalla concentrazione degli ioni cloruro e dal carico di rame.

Il bisogno di un ambiente più pulito e di una migliore qualità della vita esortano a pensare ad un uso eco-compatibile della luce e del sole ed in questo contesto la fotochimica applicata alle sostanze inquinanti potrebbe trasformarsi in una soluzione molto interessante tanto da diventare parte integrante della strategia mirante a ridurre l'inquinamento ambientale.

Infatti si avrebbe un doppio vantaggio:

- La produzione d'idrogeno che potrebbe essere utilizzato come fonte d'energia.
- L'ossidazione completa della sostanza inquinante.





Grazie per l'attenzione

Fine

