UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI "FEDERICO II"



FACOLTÀ DI INGEGNERIA

CORSO DI LAUREA SPECIALISTICA IN "INGEGNERIA PER L'AMBIENTE E IL TERRITORIO"

Curriculum Protezione e Risanamento dell'Ambiente (CLASSE DELLE LAUREE IN INGEGNERIA CIVILE E AMBIENTALE N°38/S)

Tesi di laurea specialistica

"Ossidazione fotocatalitica selettiva di alcoli tramite il sistema Cu²⁺/TiO₂/UV"

RELATORI:

Prof. Roberto Andreozzi Prof. Raffaele Marotta

CANDIDATO:

Mario Arcucci 324/192

CORRELATORE

Ing. Danilo Spasiano

Anno Accademico 2010/2011

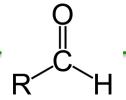
"GREEN CHEMISTRY"

NUOVO TIPO DI APPROCCIO TESO A:

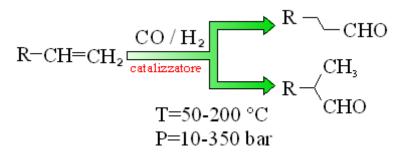


- MINIMIZZARE L'IMPATTO AMBIENTALE DI REAGENTI, PRODOTTI E DELLE STESSE PROCEDURE INDUSTRIALI
- SVILUPPO DI STRATEGIE ALTERNATIVE "SOSTENIBILI" PER LA SINTESI DI PRODOTTI CHIMICI
- UTILIZZO DI SOLVENTI "ECOSOSTENIBILI" COME ACQUA, CO₂ SUPERCRITICA E LIQUIDI IONICI
 - UTILIZZO DI CATALIZZATORI NON TOSSICI
- OTTIMIZZAZIONE DEI PROCESSI PRODUTTIVI IN MODO DA RIDURRE LA PRODUZIONE DI SOTTOPRODOTTI

PRODUZIONE DI ALDEIDI

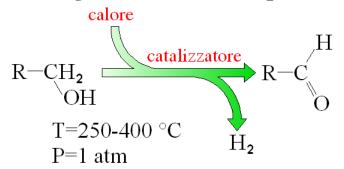


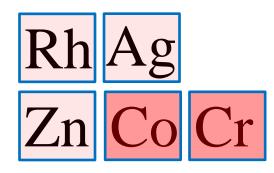
• Idroformilazione delle olefine:



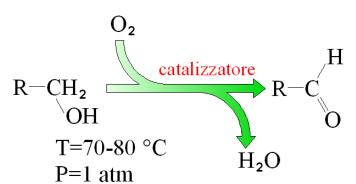


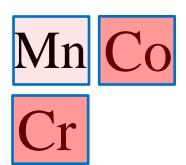
Deidrogenazione di alcoli primari:





Ossidazione parziale di alcoli primari:

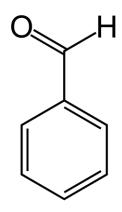




BENZALDEIDE

- INDUSTRIA ALIMENTARE (AROMA NATURALE)
- Intermedio per la produzione di farmaci, additivi per plastiche, profumi e prodotti cosmetici
- PRODUZIONE DI COLORANTI
- PRODUZIONE DI PRODOTTI CHIMICI AGRICOLI
- Idrolisi del dicloruro di benzile:

Ossidazione del toluene:



- ➤ Solventi organici: toluene e xilene
- $+ H^{+} + 2CI^{-} > T = 125 145^{\circ}C, p = 12 18 \text{ bar}$



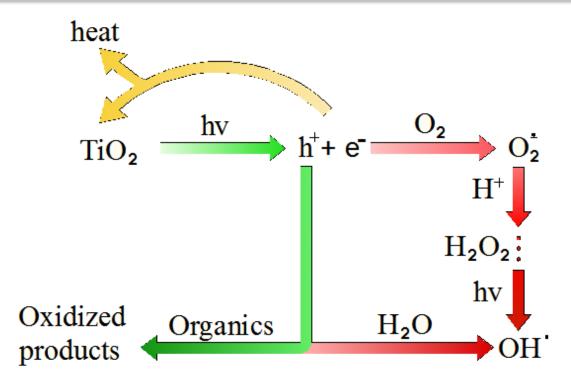
- ➤ Solventi organici: toluene (a contatto con aria)
- ➤ T=80-250°C







PROCESSI FOTOCATALITICI



UTILIZZI:

- DISINQUINAMENTO AMBIENTALE (AOP) UTILIZZO NON SELETTIVO
- EDILIZIA (SUPERFICI AUTOPULENTI)
- CEMENTI "MANGIASMOG"

VANTAGGI:

- UTILIZZO DI UNA FONTE DI ENERGIA RINNOVABILE (RADIAZIONE UV)
- TEMPERATURA E PRESSIONE AMBIENTE
- UTILIZZO DI CATALIZZATORI FACILMENTE RECUPERABILI ED ECOCOMPATIBILI (TiO₂)

FOTOCATALISI SACRIFICALE

1.
$$TiO_2 \xrightarrow{hv} TiO_2(h^+ + e^-)$$

$$2. \quad M^{n+} + e^{-} \longrightarrow M^{(n-1)+}$$

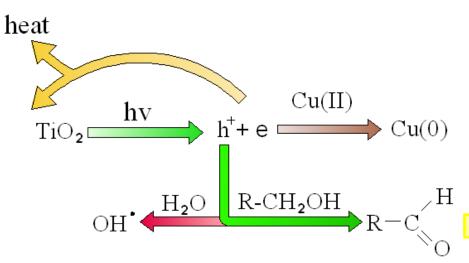
- 3. $OH^- + h^+ \longrightarrow HO^{\bullet}$
- 4. $HO^{\bullet} + RH \longrightarrow R^{\bullet} + H_2O \longrightarrow \longrightarrow CO_2 + H_2O + acidi inorganici$
- 5. $2H_2O + 4h^+ \longrightarrow O_2 + 4H^+$
- 6. $RH + h^+ \longrightarrow R^{\bullet} + H^+$

STUDI EFFETTUATI SU: Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II), Hg(II) e Zn(II).

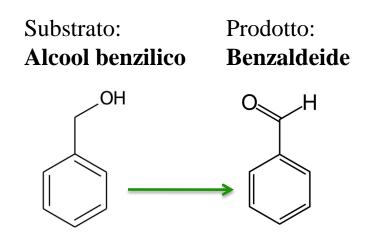
FOTORIDUZIONE DEL **Cu(II)**IN PRESENZA DI DIVERSE
SPECIE ORGANICHE.

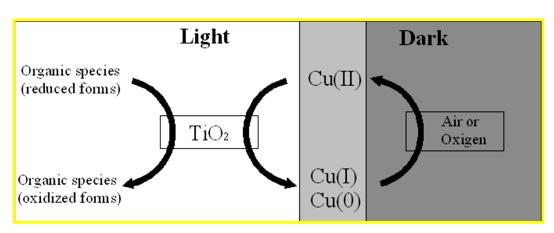
SCOPO DELLA TESI

STUDIO DEL SISTEMA FOTOCATALITICO TiO₂/Cu(II)/UV PER L'OSSIDAZIONE SELETTIVA DI ALCOLI AROMATICI AD ALDEIDI IN ACQUA.

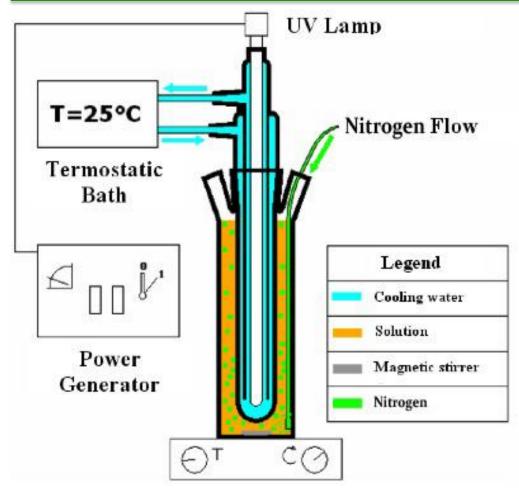


- UTILIZZO DI RADIAZIONE SOLARE
- TEMPERATURA A PRESSIONE AMBIENTALI
- UTILIZZO DI SOLVENTI NON ORGANICI (H₂O)
- Impossibilità di formazione di miscele infiammabili (assenza di O_2)
- UTILIZZO DI UN CATALIZZATORE (TiO₂)
- ECONOMICO E FACILE DA RECUPERARE.
- Possibilità di riossidare il Cu(0)





APPARECCHIATURE E PROCEDURE SPERIMENTALI



$$CuSO_4 \Leftrightarrow Cu^{2+} + SO_4^{--}$$

 $H_3PO_4 \Leftrightarrow H^+ + H_2PO_4^-$

- REATTORE BATCH IN VETRO: L = 1.1 cm; d = 6.3 cm; V = 280 ml
- LAMPADA A VAPORI DI Hg AD ALTA PRESSIONE CON CAMICIA DI VETRO:

P = 125W; $\lambda = 305,316,366$ nm

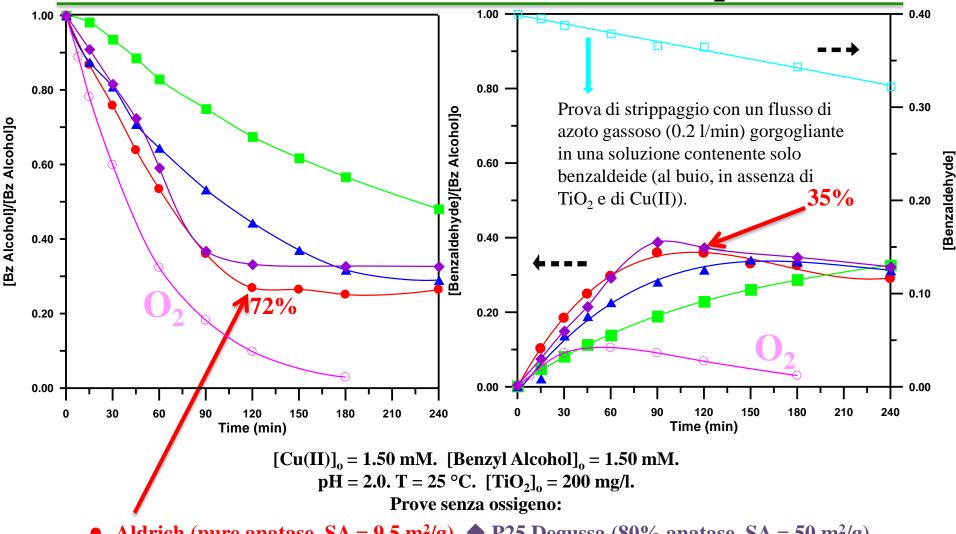
- STRIPPAGGIO ${\rm O}_2$ TRAMITE CORRENTE DI AZOTO GASSOSO INSUFFLATA CON GORGOGLIATORE
- ANALISI DEI CAMPIONI TRAMITE CROMATOGRAFIA LIQUIDA AD ALTA PRESTAZIONE (HPLC) EQUIPAGGIATO CON RILEVATORE SPETTROFOTOMETRICO UV/VIS

RISULTATI SPERIMENTALI

VARIABILI SPERIMENTALI:

- Tipo di TiO₂
- Carico di TiO₂
- Concentrazione iniziale di Cu(II)

EFFETTO DEL TIPO DI TiO,



Aldrich (pure anatase, $SA = 9.5 \text{ m}^2/\text{g}$) \spadesuit P25 Degussa (80% anatase, $SA = 50 \text{ m}^2/\text{g}$)

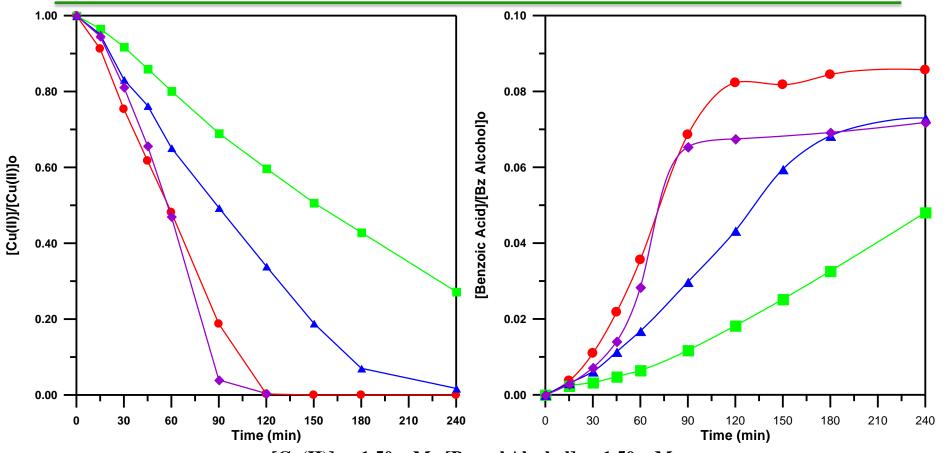
▲ Aldrich (pure rutile, $SA = 2.5 \text{ m}^2/\text{g}$) ■ Aldrich (prevalently rutile, $SA = 2.7 \text{ m}^2/\text{g}$)

Prove con ossigeno:

OAldrich (pure anatase)

Solo stripping con Azoto al buio \square .

EFFETTO DEL TIPO DI TiO₂



 $[Cu(II)]_0 = 1.50 \text{ mM.}$ [Benzyl Alcohol]₀ = 1.50 mM. pH = 2.0. T = 25 °C. $[TiO_2]_0 = 200 \text{ mg/l.}$

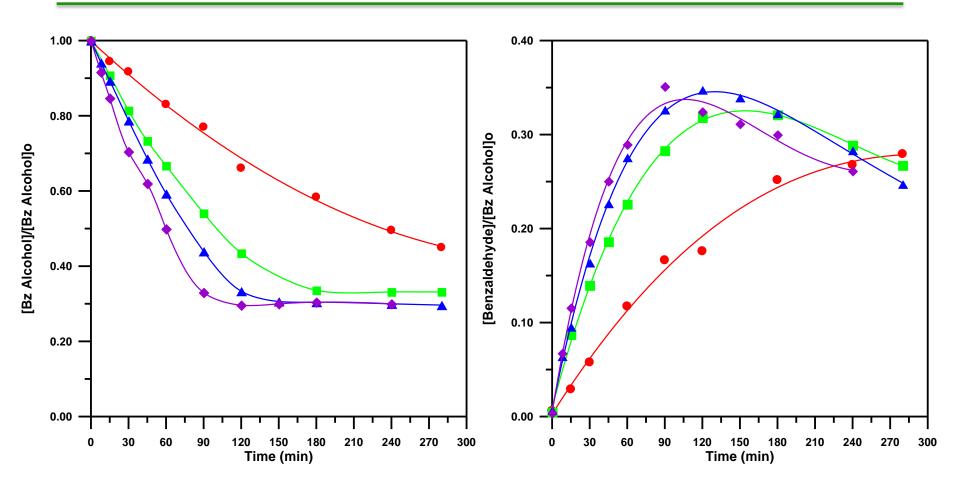
Prove senza ossigeno:

- Aldrich (pure anatase, $SA = 9.5 \text{ m}^2/\text{g}$) P25 Degussa (80% anatase, $SA = 50 \text{ m}^2/\text{g}$)
- ▲ Aldrich (pure rutile, $SA = 2.5 \text{ m}^2/\text{g}$) Aldrich (prevalently rutile, $SA = 2.7 \text{ m}^2/\text{g}$)

Prove con ossigeno:

OAldrich (pure anatase)

EFFETTO DEL CARICO DI TiO₂



[Benzyl alcohol]_o = 1.50 mM. [Cu(II)]_o = 1.50 mM. pH = 2.0. T = 25 °C.

 TiO_2 (Aldrich, pure anatase): • 55 mg/l, • 100 mg/l, • 150 mg/l, • 200 mg/l.

REAZIONI SECONDARIE

RAPPORTO DI CONVERSIONE [Alcool benzilico]/[Cu(II)] < 1.0 OSSERVATO IN TUTTI I DATI SPERIMENTALI RIPORTATI



ESISTENZA DELLE REAZIONI SECONDARIE

$$Ti^{IV} - H_2O + h^+ \longrightarrow Ti^{IV} - OH^+ + H^+$$



PER OGNI IONE DI Cu(II) RIDOTTO A Cu(0) SI CONSUMANO 2 ELETTRONI FOTOGENERATI E 2 BUCHE RESTANO DA SATURARE ALTRE SPECIE PRESENTI NEL SISTEMA VENGONO OSSIDATE, IN COMPETIZIONE CON LE MOLECOLE DI ALCOOL BENZILICO.

SOTTOPRODOTTI

TRACCE DI "BY – PRODUCTS" INDESIDERATI SONO STATE RILEVATE NELLE SOLUZIONI REAGENTI DURANTE LE PROVE SPERIMENTALI.

La formazione di tali sottoprodotti è riconducibile a reazioni di attacco radicalico degli HO' con i substrati:

Alcool benzilico + HO' --> ···· --> 2-idrossibenzilalcool o 4-idrossibenzilalcool

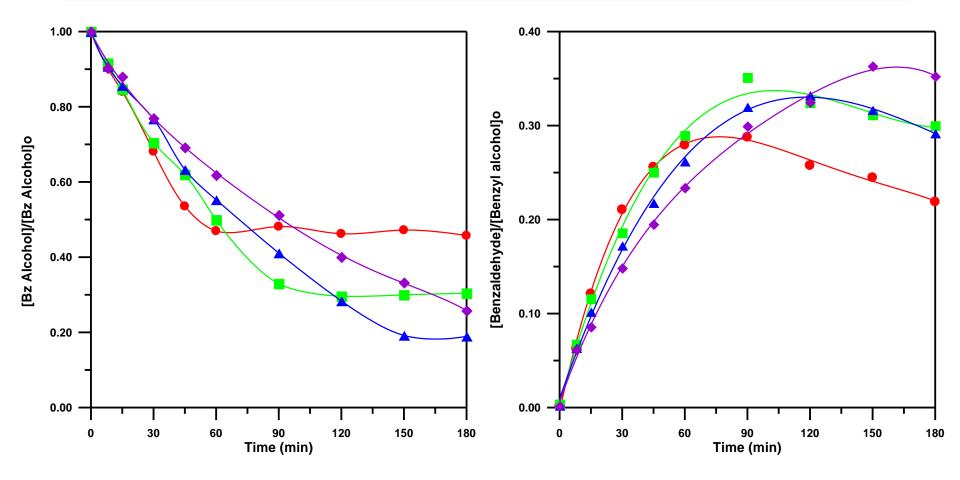
Benzaldeide + HO' → ····

OH CH₂

OH — CH₂ — OH

2-idrossibenzaldeide o 4-idrossibenzaldeide

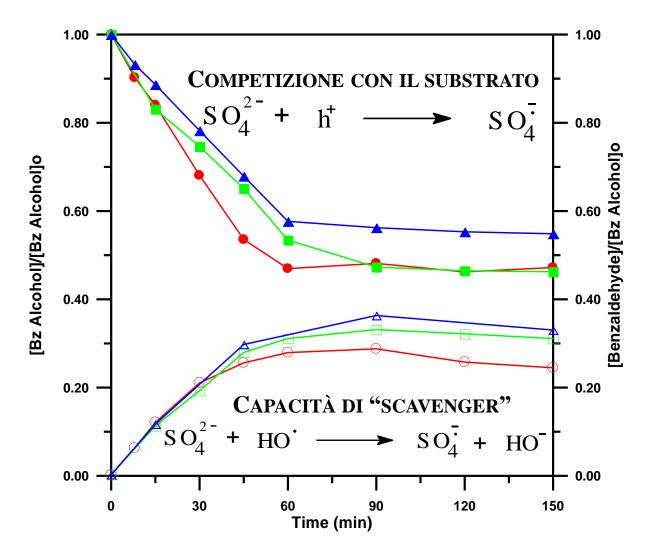
EFFETTO DELLA CONCENTRAZIONE INIZIALE DI Cu(II)



 TiO_2 (Aldrich, pure anatase) = 200 mg/l pH = 2.0, T = 25 °C [Benzyl alcohol]₀ = 1.50 mM.

 $[Cu(II)]_0$: • 1.12 mM, • 1.42 mM, • 1.84 mM, • 2.30 mM.

EFFETTO DEI SOLFATI (prove con aggiunta di Na₂SO4)



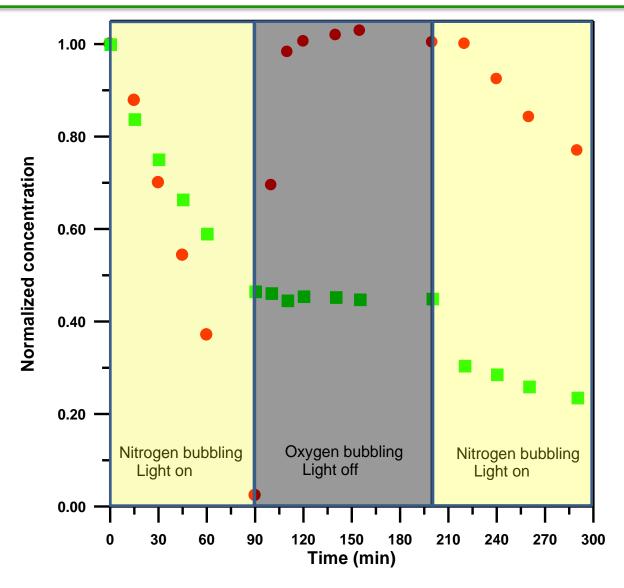
 $[Benzyl \ alcohol]_o = 1.50 \ mM.$ $[Cu(II)]_o = 1.15 \ mM.$ $TiO_2 = 200 \ mg/l.$ $pH = 2.0. \ T = 25 \ ^{\circ}C.$

Simboli pieni: conversione di alcool benzilico

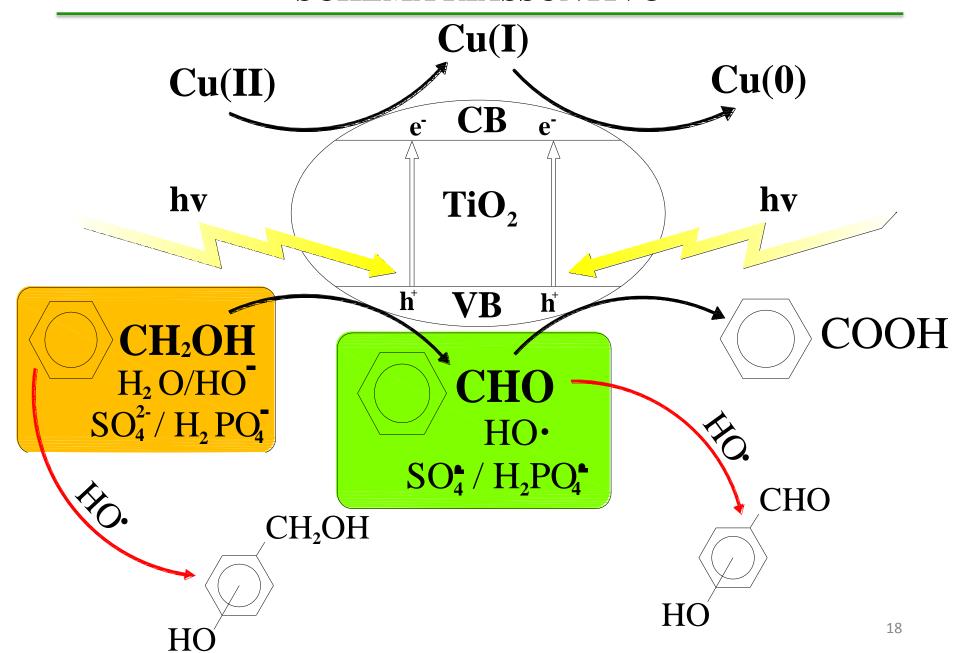
Simboli vuoti: produzione di benzaldeide.

 $[SO_4^{2-}]_0$: (•, O) 1.15 mM (•, \square) 1.90 mM; (•, Δ) 2.40 mM

RECUPERO DEL RAME



SCHEMA RIASSUNTIVO



MODELLO MATEMATICO – CINETICO (ipotesi)

Per l'elaborazione del Modello matematico – cinetico sono state assunte le seguenti ipotesi:

- È stata trascurata l'aliquota di aldeide persa a causa dello stripping
- Pseudocomponente che tiene conto della concentrazione di solfati e fosfati in soluzione:

$$[BC] = [SO_4^{2-}] + [H_2PO_4^{-}]$$

• È stata trascurata la presenza dei sottoprodotti

MODELLO MATEMATICO – CINETICO (schema di reazioni)

$$(r_1)$$
 $TiO_2 \xrightarrow{hv} h^+ + e^-$

$$(r_2) h^+ + e^- \xrightarrow{k_r} calore$$

$$(r_3) H_2O_{ads} + h^+ \xrightarrow{k_4} HO_{ads}$$

$$(r_4) BAlc_{ads} + 2h^+ \xrightarrow{k_a} BAld_{ads}$$

$$(r_5) BAld_{ads} + 2h^+ \xrightarrow{k_a} BAcid_{ads}$$

$$(r_6) BC_{ads} + h^+ \xrightarrow{k_{BC}} BC^{\bullet}$$

$$(r_7) BAlc_{ads} + HO_{ads}^{\bullet} \xrightarrow{k_{OH}} HBAlc$$

$$(r_8) BAld_{ads} + HO_{ads}^{\bullet} \xrightarrow{k'_{OH}} HBAld$$

$$(r_9) BC_{ads} + HO_{ads}^{\bullet} \xrightarrow{k_{OH}^{"}} BC^{\bullet} + HO^{-}$$

$$(r_{10}) BAcid_{ads} + HO_{ads}^{\bullet} \xrightarrow{k_{OH}^{"}} HBAcid$$

$$(r_{11}) Cu^{2+} + 2e^{-} \xrightarrow{k_{Cu}} Cu^{0}$$

$$(eq_1) BAlc + SL \longleftrightarrow BAlc_{ads}$$

$$(eq_2) BAld + SL \xleftarrow{K'_{ads}} BAld_{ads}$$

$$(eq_3)$$
 $BC + SL \xrightarrow{K_{ads}} BC_{ads}$

$$(eq_4) BAcid + SL \longleftrightarrow BAcid_{ads}$$

$$k_r = 3 \cdot 10^{10} \, M^{-1} s^{-1} \, (Krysa \, 2006)$$

$$K'_{ads} = 322 \, M^{-1}$$
 (Matthews 1992)

$$K''_{ads} = 322 M^{-1}$$
 (Matthews 1992)

$$K^{""}_{ads} = 10 M^{-1}$$
 (Matthews 1992)

$$k_{OH} = 8.4 \cdot 10^9 \, M^{-1} s^{-1}$$
 (Buxton et al. 1988)

$$k'_{OH} = 4.4 \cdot 10^9 \, M^{-1} s^{-1}$$
 (Buxton et al. 1988)

$$k''_{OH} = 2 \cdot 10^4 \, M^{-1} s^{-1}$$
 (Buxton et al. 1988)

$$k^{"'}_{OH} = 4.3 \cdot 10^9 \, M^{-1} s^{-1}$$
 (Buxton et al. 1988)

$$k_{Cu} = 8.88 \cdot 10^5 \, M^{-1} s^{-1}$$
 (Canterino et al. 2008)

BILANCI DI MATERIA (1/2)

$$C_{t} = C_{SL} + C_{OCC} = C_{SL} + [BAlc]_{ads} + [BAld]_{ads} + [BC]_{ads} + [BAcid]_{ads}$$

$$C_{t} = C_{SL} + K_{ads}^{'}C_{SL}[BAlc] + K_{ads}^{''}C_{SL}[BAld] + K_{ads}^{'''}C_{SL}[BC] + K_{ads}^{''''}C_{SL}[BAcid]$$

$$C_{SL} = \frac{C_{t}}{1 + K_{ads}^{'}[BAlc] + K_{ads}^{''}[BAld] + K_{ads}^{'''}[BC] + K_{ads}^{''''}[BAcid]}$$

$$C_{SL} = \frac{\alpha[TiO_{2}]}{1 + K_{ads}^{'}[BAlc] + K_{ads}^{''}[BAld] + K_{ads}^{'''}[BC] + K_{ads}^{''''}[BAcid]}$$

$$[BAlc]_{ads} = \frac{\alpha[TiO_{2}] \cdot K_{ads}^{'}[BAlc]}{1 + K_{ads}^{'}[BAlc] + K_{ads}^{'''}[BAld] + K_{ads}^{'''}[BC] + K_{ads}^{''''}[BAcid]}$$

$$[BAld]_{ads} = \frac{\alpha[TiO_{2}] \cdot K_{ads}^{''}[BAld]}{1 + K_{ads}^{''}[BAlc] + K_{ads}^{'''}[BC] + K_{ads}^{''''}[BAcid]}$$

$$[BC]_{ads} = \frac{\alpha[TiO_{2}] \cdot K_{ads}^{'''}[BC]}{1 + K_{ads}^{''}[BAlc] + K_{ads}^{'''}[BAld] + K_{ads}^{''''}[BC] + K_{ads}^{''''}[BAcid]}$$

$$[BAcid]_{ads} = \frac{\alpha[TiO_{2}] \cdot K_{ads}^{'''}[BAcid]}{1 + K_{ads}^{''}[BAlc] + K_{ads}^{'''}[BAcid]}$$

BILANCI DI MATERIA (2/2)

$$\frac{d[h^{+}]}{dt} = \frac{\phi \cdot I_{A}}{V} - k_{r} [h^{+}] [e^{-}] - k_{BC} [h^{+}] [BC]_{ads} - 2k_{a} [h^{+}] [BAlc]_{ads} - 2k_{a} [h^{+}] [BAld]_{ads} - k_{5} [h^{+}]$$

$$I_{A} = I_{0} (1 - \exp(-2.3 \cdot L \cdot \varepsilon_{TiO_{2}} \cdot [TiO_{2}]))$$

$$\frac{d[e^{-}]}{dt} = \frac{\phi \cdot I_{A}}{V} - k_{r} [h^{+}] [e^{-}] - 2k_{Ca} [Cu^{2+}] [e^{-}]$$

$$\frac{d[HO^{\bullet}]_{ads}}{dt} = k_{5} [h^{+}] - k_{OH} [HO^{\bullet}]_{ads} [BAlc]_{ads} - k_{OH} [HO^{\bullet}]_{ads} [BC]_{ads} - k_{OH} [HO^{\bullet}]_{ads} [BC]_{ads} - k_{OH} [HO^{\bullet}]_{ads} [BAcid]_{ads}$$

$$k_{5} = k_{4} [H_{2}O]$$

$$\frac{d[BAlc]_{ot}}{dt} = -k_{a} [h^{+}] [BAlc]_{ads} - k_{OH} [HO^{\bullet}]_{ads} [BAlc]_{ads}$$

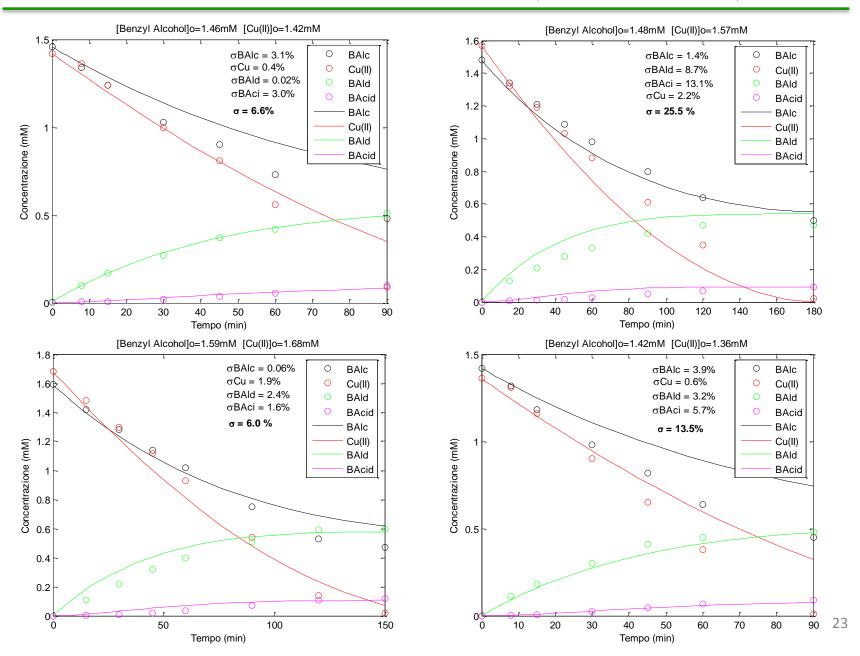
$$\frac{d[BAld]_{ot}}{dt} = k_{a} [h^{+}] [BAlc]_{ads} - k_{a} [h^{+}] [BAld]_{ads} - k_{OH} [HO^{\bullet}]_{ads} [BAcid]_{ads}$$

$$\frac{d[BAcid]_{ot}}{dt} = k_{a} [h^{+}] [BAld]_{ads} - k_{OH} [HO^{\bullet}]_{ads} [BAcid]_{ads}$$

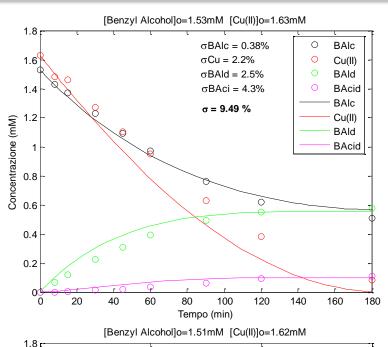
$$\frac{d[BC]_{ot}}{dt} = -k_{BC} [h^{+}] [BC]_{ads} - k_{OH} [HO^{\bullet}]_{ads} [BC]_{ads}$$

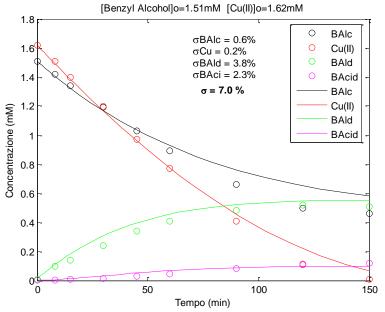
$$\frac{d[Cu^{2+}]}{dt} = -k_{Cu} [Cu^{2+}] [e^{-}]$$

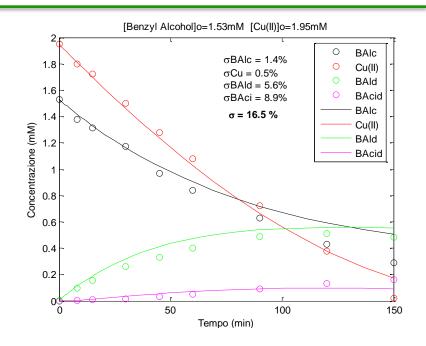
RISULTATI DEL MODELLO (ottimizzazione)



RISULTATI DEL MODELLO (simulazione)







$$k_a = 1.03 \cdot 10^8 \pm 8.4 \cdot 10^6 M^{-1} s^{-1}$$
 $k'_a = 1.05 \cdot 10^8 \pm 1.2 \cdot 10^7 M^{-1} s^{-1}$
 $K'''_{ads} = 2.63 \cdot 10^5 \pm 1.7 \cdot 10^4 M^{-1}$
 $k_{BC} = 7.43 \cdot 10^4 \pm 4.5 \cdot 10^4 M^{-1} s^{-1}$
 $k_5 = 3.6 \cdot 10^{-4} \pm 1.9 \cdot 10^{-5} s^{-1}$

CONCLUSIONI

- È possibile ossidare selettivamente l'alcool benzilico a benzaldeide tramite il sistema Cu²⁺/TiO₂/UV con rese in benzaldeide generalmente del 35%.
- La benzaldeide subisce una ulteriore ossidazione ad acido benzoico (8% circa).
- I solfati e i fosfati in soluzione provenienti dal solfato rameico e dall'acido fosforico utilizzato per acidificare le soluzioni, competono con i substrati per la reazione con le buche causando una diminuzione della conversione di alcool benzilico e fungono da scavenger nei confronti dei radicali ossidrili, innalzando la selettività in benzaldeide.
- Il Cu(0) può essere facilmente riossidato a Cu(II) tramite una corrente di aria.
- Il modello elaborato ha fornito risultati generalmente soddisfacenti ma, per alcune condizioni operative, la sua capacità di prevedere l'andamento delle concentrazioni sperimentali non è stata ottimale, evidenziando la necessità di ulteriori approfondimenti e sviluppi.