

**UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI NAPOLI
FEDERICO II**



FACOLTA' DI INGEGNERIA

Corso di Laurea in Ingegneria per l' Ambiente ed il Territorio

(CLASSE DELLE LAUREE IN INGEGNERIA CIVILE ED AMBIENTALE N.8)

ELABORATO DI LAUREA

Produzione di idrogeno mediante un processo fotocatalitico
basato sull' impiego di rame

Relatore:
Ch.mo Prof.
Roberto Andreozzi

Candidato:
Stefano Chiantese
Matr. 518/592

ANNO ACCADEMICO 2009-2010

Introduzione/1

- La questione energetica occupa da sempre una posizione di primo piano nell'economia e nello sviluppo, sia a livello nazionale che mondiale;
- l'intero sistema economico produttivo mondiale si appoggia sullo sfruttamento dei combustibili fossili come vettore energetico.
- Nel 2003 i consumi mondiali di energia sono stati pari a circa 10 miliardi di tonnellate equivalenti di petrolio (circa 10 Gtep), di cui circa il 79% derivavano dai combustibili fossili.



Introduzione/2

- L'energia legata ai combustibili fossili presenta due forti problematiche:
 1. Esaurimento delle fonti;
 2. Forte inquinamento.
- E' stata intrapresa la ricerca di una energia che consenta un alto livello di vita sostenibile senza la produzione di emissioni nocive.
- Tra le tecnologie di più vincente sviluppo, che più sembra soddisfare tali requisiti, è quella legata all'idrogeno.



L' idrogeno come vettore energetico

- VANTAGGI:
 1. Possibilità di sfruttare la combustione per ottenere energia elettrica;
 2. fonte potenzialmente inesauribile, in quanto lo si può, almeno in teoria, ricavare dall'acqua;
 3. non inquinante;
- SVANTAGGI
 1. Costo di produzione elevato;
 2. non si trova allo stato puro in natura, ma è sempre legato ad altri elementi chimici come l'ossigeno o il carbonio;
 3. facilmente infiammabile.



SCOPO DELLA TESI

- Analisi di una nuova metodologia per la produzione dell' idrogeno, che consente la contemporanea rimozione di una sostanza organica da un refluo liquido, mediante l'impiego di un processo fotocatalitico.
- Il sistema che si intende utilizzare è: $\text{TiO}_2/\text{Cu}^0/\text{H}^+/\text{Cl}^-/\text{ORG}/h\nu$.



FOTOCATALISI/1

- La fotocatalisi è un processo catalitico applicato a reazioni fotochimiche, condotto mediante l'ausilio di un catalizzatore (solido semi conduttore) che esplica la sua azione quando irradiato con luce ultravioletta.
- Un semiconduttore è un materiale con una struttura a bande, caratterizzata da una banda di valenza quasi piena, separata dalla banda di conduzione , quasi vuota.
- Il TiO_2 sembra essere il fotocatalizzatore ideale per molteplici motivi; infatti, oltre a garantire le migliori performance della reazione fotocatalitica, è poco costoso, disponibile in natura, non nocivo per l'uomo e stabile in un campo di PH piuttosto ampio.



FOTOCATALISI/2

- La fotocatalisi viene descritta dalle seguenti reazioni:

1. $h\nu + (SC) \rightarrow h^+ + e^-$
2. $A(ads) + e^- \rightarrow A^-(ads)$
3. $D(ads) + h^+ \rightarrow D^+(ads)$

J.-M. Herrmann / Catalysis Today 53 (1999) 115-129

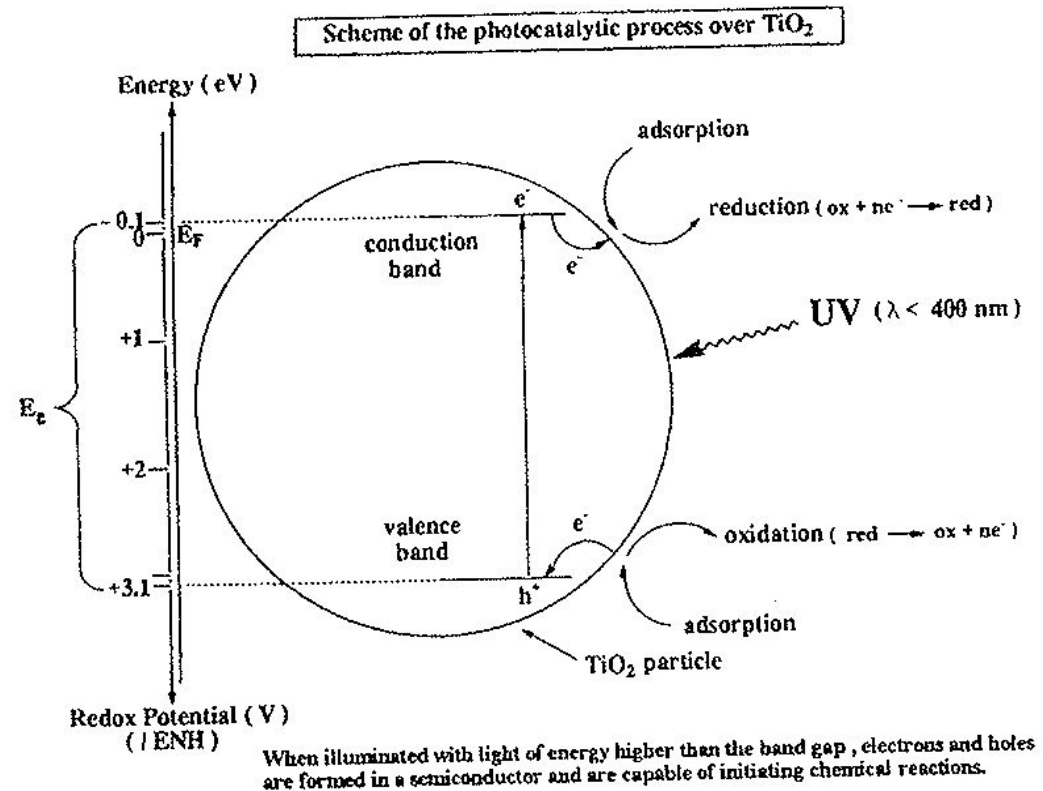


Fig. 1. Energy band diagram of a spherical titania particle.

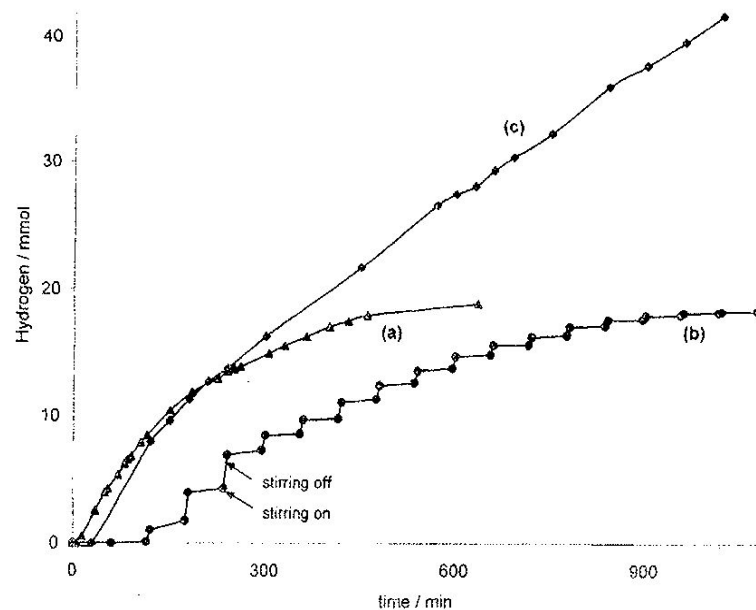
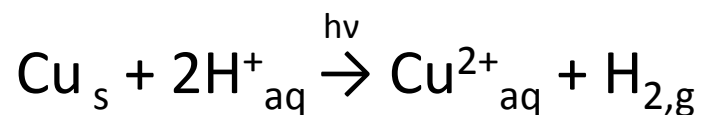
FOTO RIDUZIONE DEL RAME

- Il processo fotocatalitico può essere applicato nell'ambito della rimozione di ioni metallici dall'acqua.
- Il caso particolare che noi affrontiamo in questo lavoro riguarda la fotoriduzione del rame.
- se mettiamo del biossido di titanio in una soluzione acquosa contenente acido formico (HCOOH) e Cu(II) e la sottoponiamo ai raggi UV , si registra:
 1. diminuzione di concentrazione dell'acido formico
 2. Cu(II) dopo 3 ore scompare portando alla formazione di CuO
 3. formazione di biossido di carbonio.



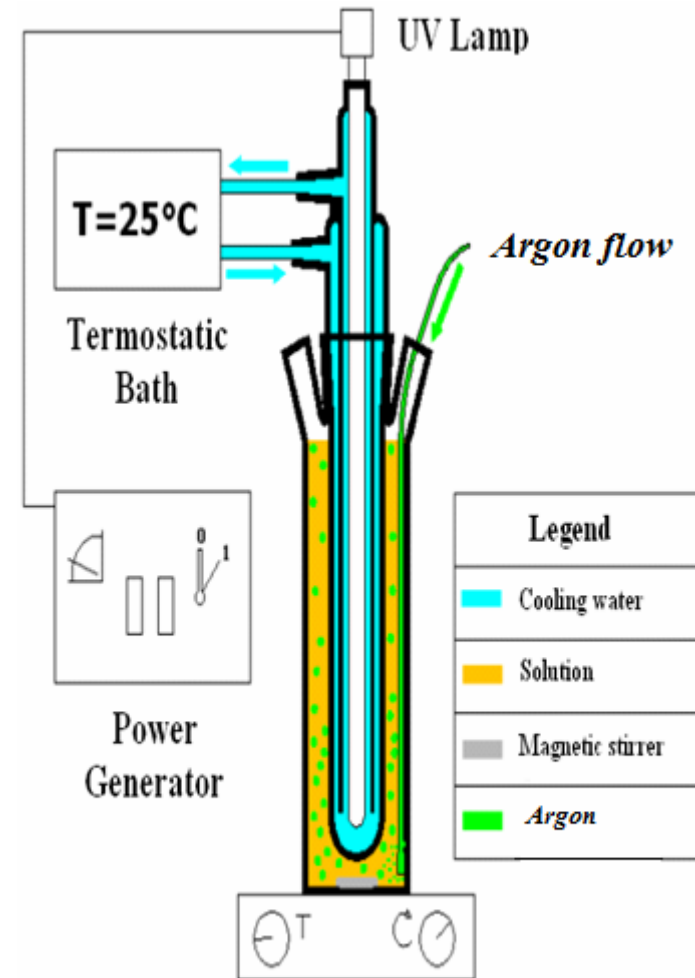
Produzione fotochimica di idrogeno mediante Cu^0

- E' riportata in letteratura la possibilità di produrre idrogeno immettendo in una soluzione rame zero con acido cloridrico sfruttando una radiazione ultravioletta. La reazione che caratterizza il processo è la seguente:



PARTE SPERIMENTALE

- In una soluzione di volume pari a 280 ml (=0,28 l) sono state immessi rame zero ad una concentrazione pari a $[Cu^0] = 371,4 \text{ mg/l}$ e una di acido cloridrico $[HCl] = 1 \text{ M}$ (=1 mol/l). Tale soluzione viene messa in un reattore fotochimico con una lampada UV.
- Tramite un tubo viene immessa una corrente con una portata di Argon pari a $Q_{Ar} = 0,2 \text{ l/min}$.
- $$Cu^0 + 2HCl \xrightarrow{h\nu} Cu(II) + H_2 + 2Cl^-$$



RISULTATI/1

- La produzione di idrogeno è stata infine controllata e quantificata in diversi intervalli di tempo t:

t (min)	[Cu(II)] (mg/l)	[Cu(II)]/[Cu0]	[H ₂] ppm
0	5,73	0,015	0
30	18,35	0,049	112,64
60	32,61	0,088	
120	54,83	0,147	184,11
180	83,56	0,225	155,76
240	101,67	0,274	167,07

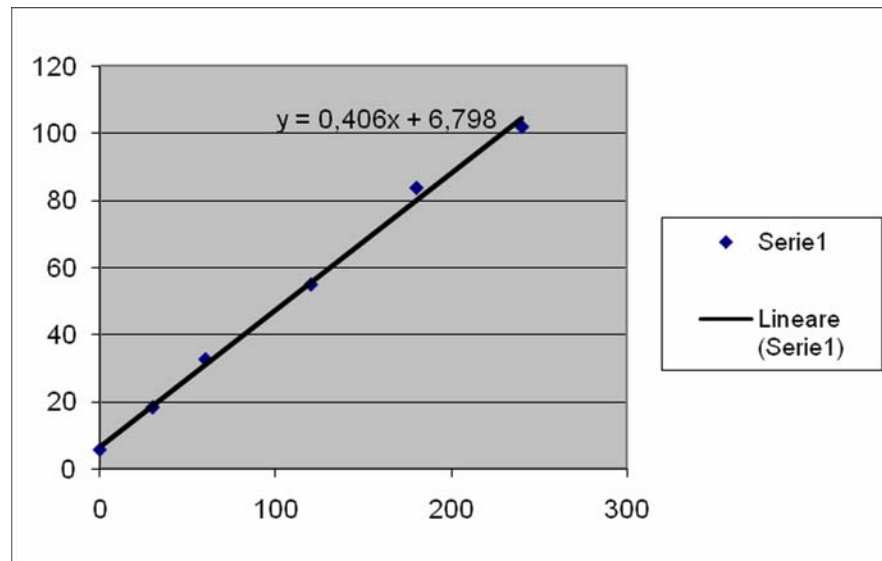


RISULTATI/2

$$[H_2]=160\text{ppm}=10^{(-6)}*160*PM/(R*T)=10^{(-6)}*160*2/(0,082*298)=1,31*10^{-5} \text{ g/l}$$

$$[H_2]=0.655 * 10^{-5} \text{ moli/l}$$

Produzione di H_2 \Rightarrow $[H_2]*Q_{Ar}=0.655*10^{-5}*0,2=1,31*10^{-6} \text{ moli/min}$



Produzione di Cu(II)

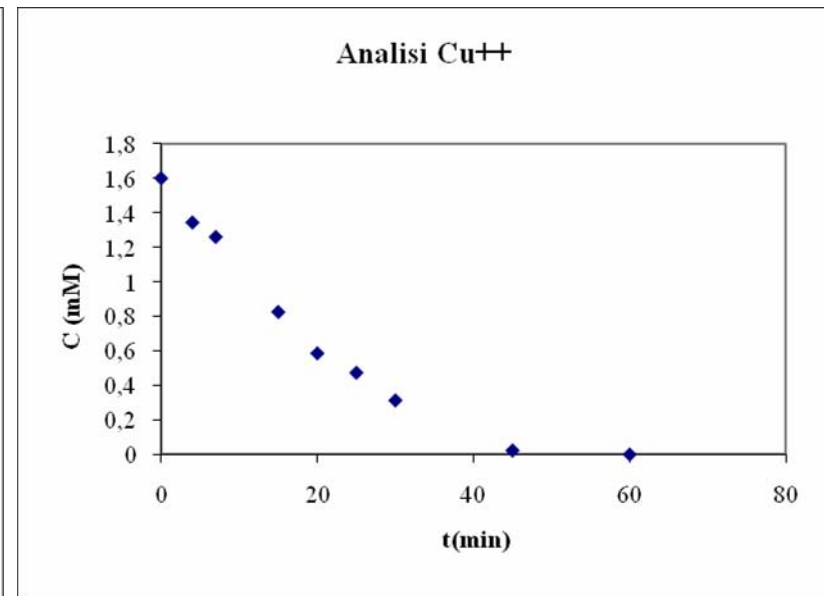
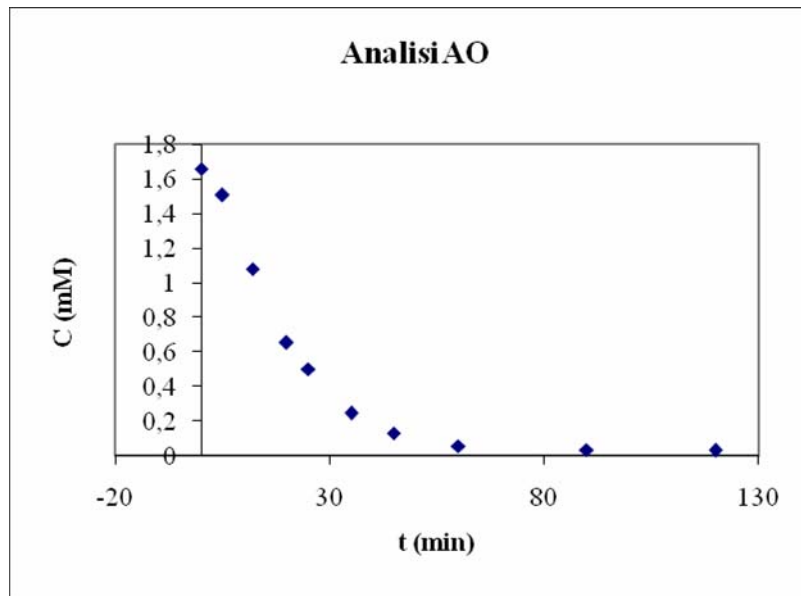


$$\begin{aligned} &=0,4063*V_{reattore}*(1/PM)*10^{-3}= \\ &=0,4063*0,28*(1/63,5)*10^{-3}= \\ &=1,76*10^{-6} \text{ moli/min} \end{aligned}$$



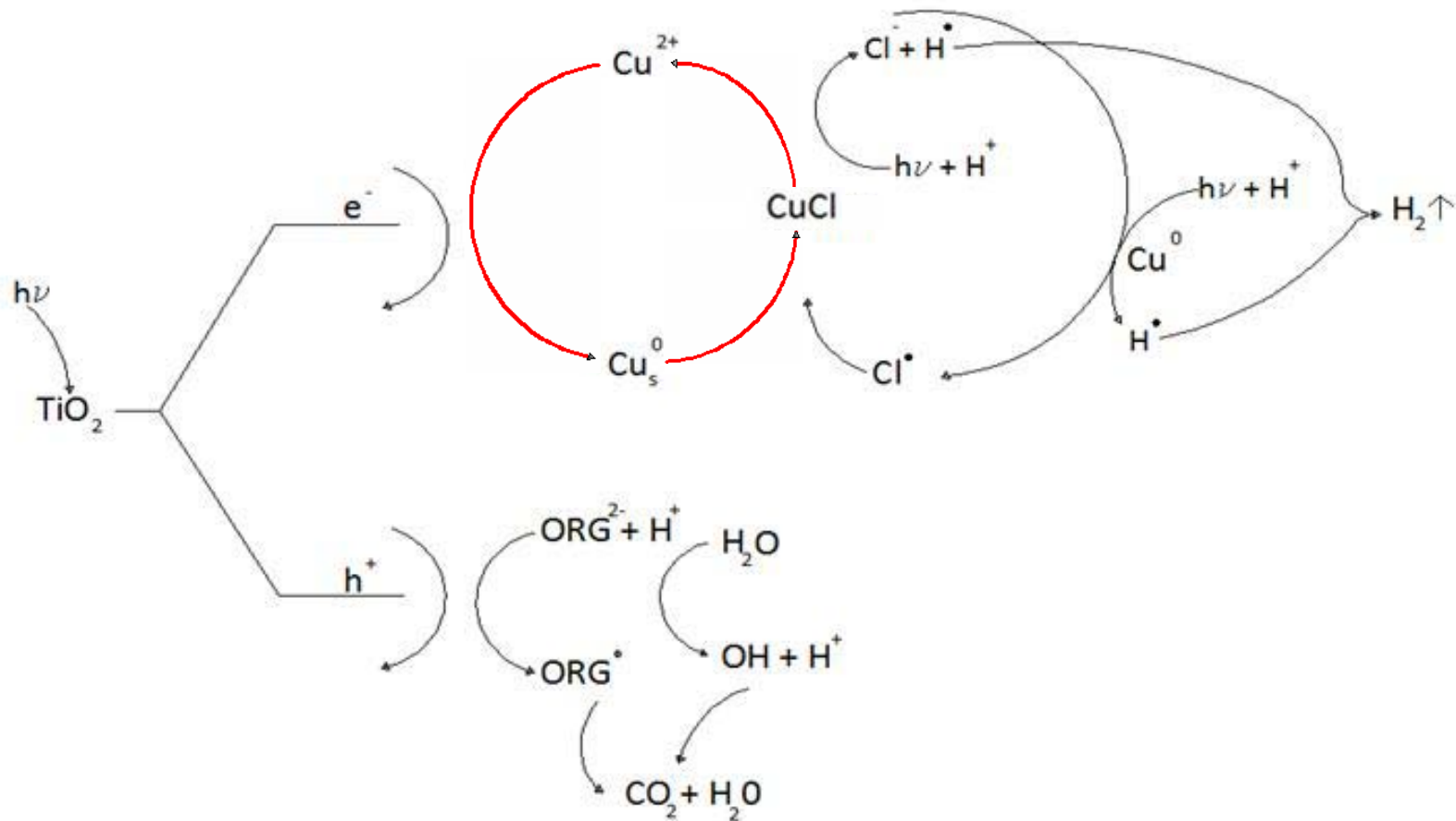
RISULTATI/3

- Sperimentalmente si è verificato l'efficacia del processo globale anche in presenza dell'acido ossalico.



RISULTATI/4

Il processo globale può essere descritto dal seguente schema:



CONCLUSIONI

- è stata valutata la possibilità di utilizzare un processo fotocatalitico che consenta la contemporanea rimozione di una sostanza organica da un refluo e la produzione di idrogeno.
1. l'idrogeno viene generato da Cu^0 e H^+ , in presenza di Cl^- e di una radiazione ultravioletta.
 2. Il rame (II) ottenuto viene ridotto nel secondo stadio in presenza di TiO_2 , di una radiazione e di un agente sacrificale (acido ossalico).

