



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA CHIMICA E DEI PROCESSI
INDUSTRIALI**

**Tesi di Laurea Magistrale in
Ingegneria Chimica e dei Processi Industriali**

**SINTESI DIRETTA DI H_2O_2 IN BATCH E SEMI BATCH
SU CATALIZZATORI A BASE DI PALLADIO
SUPPORTATO E BULK**

Relatore: Prof. Paolo Canu

Correlatore: Dott. Nicola Gemo

Laureando: FABIO BONATO

ANNO ACCADEMICO 2012 – 2013

Riassunto

Il perossido di idrogeno è uno degli agenti ossidanti più forti esistenti in commercio, largamente utilizzato nelle applicazioni industriali più disparate come la produzione della carta, la sintesi di composti chimici e l'estrazione di metalli. L'impiego di H_2O_2 nei processi industriali in cui è coinvolto permette di migliorare l'intera attività produttiva rispetto ad altre sostanze, rendendola complessivamente più semplice da gestire e comportando un sensibile risparmio economico in termini di apparecchiature.

Il perossido di idrogeno rappresenta un composto le cui caratteristiche sono coerenti con alcune delle disposizioni adottate dalla chimica verde, malgrado il processo per produrlo industrialmente sia molto costoso ed abbia un impatto ambientale non indifferente. Di conseguenza la ricerca di un metodo sostenibile per produrre l' H_2O_2 rappresenta un interessante argomento di investigazione, in quanto la sintesi diretta del composto permetterebbe di abbassare notevolmente i costi (d'impianto e d'esercizio) e soprattutto di evitare l'impatto ambientale del processo attualmente impiegato per la produzione industriale di H_2O_2 (autossidazione dell'antrachinone).

La sintesi diretta di perossido di idrogeno, l'oggetto dell'interesse di questa Tesi, prevede la dissoluzione di idrogeno ed ossigeno in un liquido e la reazione su di un catalizzatore solido. Negli esperimenti presentati viene impiegato metanolo in quanto nelle produzioni industriali che coinvolgono l' H_2O_2 , il perossido viene solitamente utilizzato in soluzioni di CH_3OOH e questa scelta garantisce quindi un evidente risparmio rispetto ad altri solventi di reazione.

Indice

INTRODUZIONE	1
CAPITOLO 1 – Produzione, caratteristiche e applicazioni del perossido di idrogeno ...	3
1.1 GREEN CHEMISTRY	3
1.2 PEROSSIDO DI IDROGENO: CARATTERISTICHE E PRODUZIONE	5
1.3 APPLICAZIONI DI H ₂ O ₂	7
1.3.1 Sicurezza	8
1.4 SINTESI DIRETTA DI H ₂ O ₂	9
1.4.1 Stato dell'arte	11
1.4.1.1 Catalizzatori	12
CAPITOLO 2 – Descrizione del sistema semi batch.....	15
2.1 MATERIALI.....	15
2.2 DESCRIZIONE DEL SISTEMA.....	16
2.3 DESCRIZIONE DELLA PROCEDURA SPERIMENTALE	20
2.4 DETERMINAZIONE DEL TEMPO DI SATURAZIONE DEL METANOLO.....	21
2.5 TARATURA DEI MASS FLOW CONTROLLER.....	25
2.6 PROCEDURE DI TITOLAZIONE	27
2.6.1 Titolazione di H ₂ O ₂	27
2.6.2 Titolazione di H ₂ O.....	29
2.6.3 Convenzione sui risultati	30
CAPITOLO 3 – Sistema semi batch: risultati sperimentali.....	33
3.1 INTRODUZIONE ALLE PROVE SPERIMENTALI.....	33
3.2 PELLET DI PALLADIO SUPPORTATO SU ALLUMINA	34
3.2.1 Effetto della composizione dell'alimentazione	34
3.3 PALLADIO SUPPORTATO SU CARBONE.....	37
3.3.1 Effetto della portata di idrogeno.....	38
3.3.2 Osservazioni	40
3.4 DISCO DI PALLADIO POLICRISTALLINO.....	40
3.5 CONCLUSIONI E INVESTIGAZIONI PROPOSTE	42
CAPITOLO 4 – Descrizione del sistema batch	45
4.1 DESCRIZIONE DELL'APPARATO SPERIMENTALE	45
4.1.1 Descrizione del sistema di controllo	48
4.2 CATALIZZATORI IMPIEGATI.....	48
4.3 DESCRIZIONE DELLA PROCEDURA SPERIMENTALE	50
4.4 ANALISI E RISOLUZIONE DELLE PERDITE DI PRESSIONE	51

CAPITOLO 5 – Sistema batch: risultati sperimentali	55
5.1 CONSIDERAZIONI PRELIMINARI	55
5.2 PALLADIO SUPPORTATO SU CARBONE	56
5.2.1 Effetto della velocità di agitazione	57
5.2.2 Effetto della massa di catalizzatore	58
5.3 PELLET DI PALLADIO SUPPORTATO SU ALLUMINA	59
5.3.1 Effetto della pressione	60
5.3.2 Analisi della composizione del catalizzatore	62
5.3.3 Problematiche riscontrate e risoluzione	63
5.4 DISCO DI PALLADIO POLICRISTALLINO	64
5.4.1 Disattivazione del catalizzatore	66
5.5 OSSERVAZIONI FINALI	68
CONCLUSIONI	73
NOMENCLATURA	75
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	77
RINGRAZIAMENTI	79

Introduzione

In questa sede si vuole investigare la sintesi diretta di perossido di idrogeno lavorando in sistemi batch e semi-batch ed impiegando diversi tipi di catalizzatore a base di palladio, al fine di individuare la procedura e le condizioni operative migliori per condurre la reazione di sintesi nei specifici casi. La sintesi diretta avviene attraverso la reazione tra idrogeno ed ossigeno disciolti in fase liquida, la cui conduzione è resa difficile dalla presenza di altre tre reazioni ugualmente favorite dai catalizzatori che portano alla formazione di sottoprodotti.

I catalizzatori utilizzati sono di tre tipi: disco di palladio policristallino, pellet commerciale di palladio (1%) supportato su allumina ed un catalizzatore commerciale in polvere, Pd (5%) supportato su carbone.

I reattori impiegati sono un autoclave di 100 ml di volume di acciaio inossidabile, per le prove nel sistema di tipo batch, ed un pallone di vetro con tre imboccature capiente 500 ml per gli esperimenti in condizioni semi-batch.

L'autoclave permette di operare a pressioni maggiori di 30 bar e ciò consente di introdurre una quantità più elevata dei gas reagenti rispetto all'operazione compiuta a pressione atmosferica, in cui si è dimostrata la difficoltà nel rilevare l'attività del disco di palladio policristallino a causa dell'insufficiente solubilizzazione dei gas nel liquido.

La Tesi è strutturata come segue.

Nel Capitolo 1 vengono descritte le caratteristiche principali del perossido di idrogeno e illustrate le applicazioni industriali, nonché i metodi di produzione. In questo lavoro di Tesi si desidera porre particolare attenzione allo studio della sintesi diretta mediante reazione tra idrogeno ed ossigeno disciolti in un liquido quale metanolo, descrivendo i motivi principali per cui è di interesse l'investigazione di questo metodo di produzione.

Il Capitolo 2 presenta la descrizione del sistema semi batch impiegato nella prima fase sperimentale, il quale consiste di un pallone di vetro a tre colli in cui viene condotta la reazione di sintesi diretta. Il reattore viene alimentato continuamente da H_2 , O_2 e CO_2 con una portata decisa dall'utente e governata da *mass flow controller*, di cui viene descritta la procedura di taratura. Infine si illustra dettagliatamente la procedura sperimentale adottata per la conduzione delle reazioni e la procedura di titolazione impiegata per determinare le quantità di H_2O_2 e H_2O prodotte durante gli esperimenti.

Nel Capitolo 3 vengono analizzati i risultati sperimentali ottenuti operando in regime semi batch, la logica conseguita comprende una prima fase in cui viene determinata l'efficienza del reattore impiegato e della procedura sperimentale, a cui segue l'individuazione e la quantificazione dei parametri che maggiormente influiscono sulla produzione di perossido di

idrogeno. In base ai dati conseguiti verranno tratte le dovute conclusioni a riguardo dei tre tipi di catalizzatori analizzati, definendo le potenzialità e i limiti del reattore impiegato.

Il Capitolo 4 descrive il sistema batch costituito da un'autoclave di acciaio inossidabile, in particolare vengono illustrate le caratteristiche del reattore e il sistema impiegato per controllare le condizioni interne. Si pone attenzione alla procedura sperimentale impiegata per avviare la prova sperimentale e le problematiche riscontrate per effettuare questa fase, infine vengono analizzate le azioni effettuate per individuare e risolvere le perdite di pressione dal sistema che impedivano la corretta conduzione dei test.

Nel Capitolo 5 si analizzano i risultati sperimentali, descrivendo le azioni intraprese per determinare l'efficacia del sistema impiegato e verificare la riproducibilità dei dati ottenuti. Vengono effettuati esperimenti finalizzati ad individuare i parametri che maggiormente influenzano la reazione di sintesi diretta di H_2O_2 , per poi definire le caratteristiche di ogni catalizzatore impiegato. Infine vengono definite le problematiche riscontrate durante le prove sperimentali e le spiegazioni proposte per i fenomeni occorsi.

Nelle Conclusioni vengono discussi tutti i risultati ottenuti e si indicano le prospettive di sviluppo future.

Capitolo 1

Produzione, caratteristiche e applicazioni del perossido di idrogeno

In questo capitolo si desidera fornire una panoramica sulle caratteristiche principali del perossido di idrogeno (H_2O_2) e le più importanti applicazioni in cui è coinvolto, illustrando come esso sia un prodotto largamente diffuso e rappresenti un interessante oggetto di investigazioni in quanto è rispettoso di alcuni concetti della *green chemistry*.

Il metodo di produzione attualmente più diffuso manifesta dei limiti importanti dal punto di vista economico e ambientale. Vi è pertanto un'accesa ricerca focalizzata su un'alternativa sostenibile per la sintesi di perossido di idrogeno, rappresentata dalla reazione elementare tra idrogeno ed ossigeno. La sintesi diretta di H_2O_2 è l'oggetto principale di questo lavoro di Tesi e ne vengono dettagliatamente descritte le caratteristiche e lo stato dell'arte.

1.1 Green Chemistry

La *green chemistry*, chiamata anche chimica sostenibile, è una filosofia sviluppata negli ambienti della ricerca e dell'ingegneria per indicare lo sviluppo di prodotti e processi che minimizzino l'uso e la produzione di sostanze pericolose.

Paul Anastas, l'ideatore del concetto di chimica verde, nel 2000 formulò 12 principi che servono per definire chiaramente gli obiettivi della chimica sostenibile nell'ambito dell'intero scibile della produzione industriale. I principi sono:

1. Prevenzione: è meglio prevenire le fonti di inquinamento piuttosto che intervenire a ridurlo dopo che lo si è prodotto,
2. Economia atomica: i metodi di sintesi devono essere progettati in modo da massimizzare l'incorporazione di tutti gli atomi usati nel processo all'interno del prodotto finale,
3. Reazioni chimiche meno pericolose: per quanto possibile, le metodologie di sintesi dovrebbero essere ideate per usare o generare sostanze che abbiano poca o nessuna tossicità per la salute umana e l'ambiente,
4. Prodotti chimici più sicuri: i prodotti chimici devono essere progettati per mantenere la propria funzione desiderata e l'efficacia, riducendo la tossicità,

5. Solventi e prodotti ausiliari più sicuri: l'uso di sostanze ausiliarie (come solventi, agenti di separazione, ecc.) deve essere reso non necessario se possibile e innocuo, se necessario,
6. Efficienza energetica: il consumo energetico dei processi chimici deve essere diminuito per minimizzare l'impatto economico ed ambientale. Se possibile le sintesi devono essere realizzate a temperatura e pressione ambiente,
7. Materie prime rinnovabili: ogni volta che sia tecnicamente ed economicamente possibile, le materie prime e le risorse naturali devono provenire da fonti rinnovabili,
8. Riduzione di derivati: bisognerebbe ridurre i prodotti secondari dovrebbe laddove possibile,
9. Catalisi: bisognerebbe usare catalizzatori (più selettivi possibile) che siano recuperabili e riutilizzabili,
10. Sostanze non persistenti nell'ambiente: i prodotti chimici devono essere progettati in modo che al termine della loro vita utile non siano persistenti e che i loro prodotti di degradazione siano innocui,
11. Analisi in tempo reale dei processi chimici: devono essere sviluppate metodologie analitiche che consentano il controllo e il monitoraggio dei processi in tempo reale, prima della formazione di sostanze indesiderate per prevenire l'inquinamento,
12. Chimica più sicura per la prevenzione degli incidenti: le sostanze e la forma in cui vengono utilizzate nei processi chimici devono essere scelte in modo da minimizzare il rischio di incidenti chimici.

La sintesi diretta di H_2O_2 offre l'opportunità di diminuire l'impatto ambientale derivante dalla produzione di prodotti chimici quali l'ossido di propilene, il caprolattame e l'acido adipico, ma permette anche di minimizzare la complessità dei processi industriali mediante un incremento del risparmio energetico e la diminuzione dei rischi connessi all'attività industriale.

In aggiunta, l'implementazione di un processo di piccola scala offre la possibilità pratica di sviluppare un'efficiente produzione *in situ* dei prodotti chimici. Tale aspetto rappresenta uno degli obiettivi della chimica sostenibile, ed è stato inserito tra le priorità dell'industria chimica dall'*European Technology Platform of Sustainable Chemistry*. La produzione *in situ* permette infatti di raggiungere i seguenti obiettivi:

- Minimizzare il trasporto delle sostanze e il loro immagazzinamento,
- Evitare impianti di grandi dimensioni e la concentrazione di molti processi in un unico sito,
- Abbattere i consumi energetici,
- Aumentare la sicurezza dei processi.

L'impiego di impianti di sintesi diretta di H_2O_2 consente anche di incentivare l'introduzione di nuovi processi secondo l'ottica dello sviluppo sostenibile, perché la loro implementazione è spesso limitata dagli investimenti necessari per lo sviluppo e la costruzione di processi di larga scala.

1.2 Perossido di idrogeno: caratteristiche e produzione

Il perossido di idrogeno appartiene alla classe di composti caratterizzata dalla presenza del legame tra due atomi di ossigeno, in virtù del quale l' H_2O_2 possiede un'elevata reattività. Il perossido di idrogeno viene infatti largamente impiegato come agente ossidante in moltissimi ambiti, per cui lo studio di un metodo efficiente per condurre la sintesi di questo composto su scala industriale risulta essere un interessante argomento di speculazione.

Il perossido di idrogeno è stato scoperto due secoli fa ma la produzione industriale inizia solo a metà del XIX secolo, mediante elettrolisi di bisolfato di ammonio $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$, mentre attualmente la sintesi di H_2O_2 su scala industriale è basata su un processo chiamato "autossidazione dell'antrachinone" ($\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2$), costituito da una riduzione seguita da un'ossidazione. Il ciclo delle reazioni che coinvolgono il processo è rappresentato in Figura 1.1.

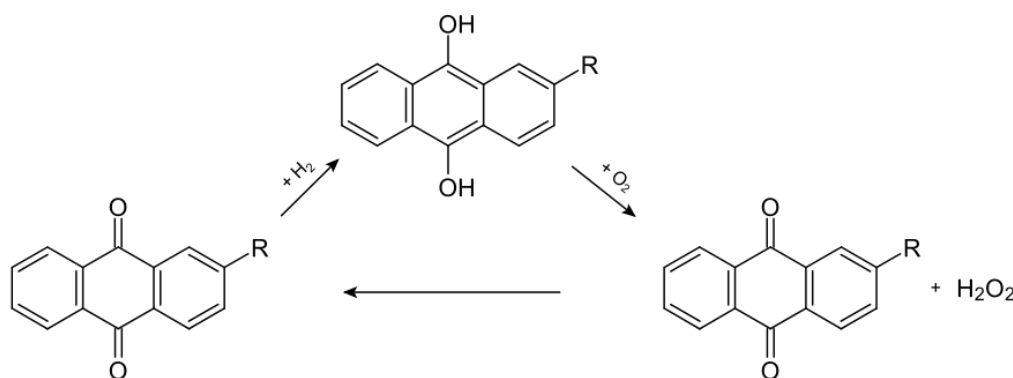


Figura 1.1: Rappresentazione del ciclo della sintesi tramite antrachinone.

La produzione del perossido tramite antrachinone è la più impiegata su scala mondiale poiché permette di operare in condizioni favorevoli e si evita il contatto diretto potenzialmente pericoloso tra O_2 e H_2 . In questo processo, il 2-alcil antrachinone (generalmente il gruppo alchilico è un etile, un terz-butile o pentile) è dissolto in una miscela di componenti apolari come la famiglia dei C6-C11 alchilbenzeni e un solvente polare, per il quale i composti più impiegati sono il triottil fosfato (TOP) il tetrabutyl urea (TBU) o il diisobutyl carbinolo (DIBC).

La miscela viene successivamente idrogenata in un reattore trifasico a letto fisso impiegando come catalizzatore un metallo nobile come palladio o nichel. Il vantaggio sostanziale è

rappresentato dalle blande condizioni per condurre la reazione, al massimo 5 bar e 80°C, per generare il 2-alchil antrachinone. Quest'ultimo viene infine auto ossidato con aria in un reattore bifasico per produrre H₂O₂ e rigenerare il 2-alchil antrachinone.

La produzione di perossido di idrogeno tramite antrachinone è soggetta alle seguenti complicazioni, Abate *et al.* (2009):

- Impatto ambientale non trascurabile e generazione di un'elevata quantità di scarti, in quanto la selettività del processo rispetto alla produzione di H₂O₂ è minore del 100%, soprattutto nelle reazioni di riduzione ed ossidazione,
- Bassa efficienza dovuta alla solubilità limitata dell'antrachinone nel solvente: generalmente 120 o 150 grammi per litro di soluzione, bassa concentrazione di perossido di idrogeno prodotto: in genere meno di 1.5% ponderale, conversione di idrogeno molto limitata: tipicamente meno del 70% per minimizzare le reazioni secondarie,
- Elevato consumo di energia, per produrre una soluzione di H₂O₂ del 50% il volume di sostanze impiegato è circa 50 volte più grande e pertanto devono essere rimesse in circolo portate molto elevate, in aggiunta la purificazione di perossido di idrogeno grezzo richiede un apporto energetico non trascurabile,
- L'intero processo è molto complesso,
- Vi è la presenza di limitazioni dovute a fenomeni di *mass transfer* nelle reazioni di idrogenazione ed ossidazione.

Questo processo è impiegato solo per produzioni di larga scala in quanto presenta alti livelli di difficoltà, ma la nascita di nuovi impianti di produzione che impiegano H₂O₂ come agente ossidante ha ben presto posto l'attenzione sulla necessità di sviluppare piccoli impianti produttivi *in situ* per evitare i rischi connessi al trasporto di soluzioni concentrate di perossido di idrogeno e la presenza dei necessari agenti stabilizzanti.

Vi sono alcuni elementi che incentivano la ricerca di metodi sostenibili per condurre la sintesi diretta di H₂O₂ a partire proprio da H₂ e O₂: uno di questo è economico, in quanto il costo dei gas reagenti rispetto al costo totale del perossido di idrogeno è circa il 30-35% e dipende soprattutto da quello dell'idrogeno.

La sintesi diretta può inoltre ridurre significativamente l'impatto ambientale, l'energia richiesta e il costo globale di tutti i processi rispetto alla produzione tramite antrachinone attualmente impiegata. Infine, la sintesi diretta è facilmente impiegabile per la produzione su media e piccola scala ed è quindi possibile la produzione *in situ*.

Un esempio di implementazione è l'impiego di perossido di idrogeno per la produzione della carta e di prodotti chimici, conseguentemente la produzione *in situ* permetterebbe di eliminare il costo del trasporto delle grandi quantità di H₂O₂ richieste dalle operazioni rendendo l'intero processo più sostenibile.

1.3 Applicazioni di H₂O₂

Il perossido di idrogeno è un potente e non inquinante agente ossidante, largamente impiegato su scala industriale. Il consumo globale è stato di circa 2.2 milioni di tonnellate l'anno nel 2009 ed è stato previsto un impiego di circa 4 milioni di tonnellate l'anno nel 2012 (Chemical Week, 2007). In Figura 1.2 è rappresentato il consumo globale di H₂O₂ per i principali settori.

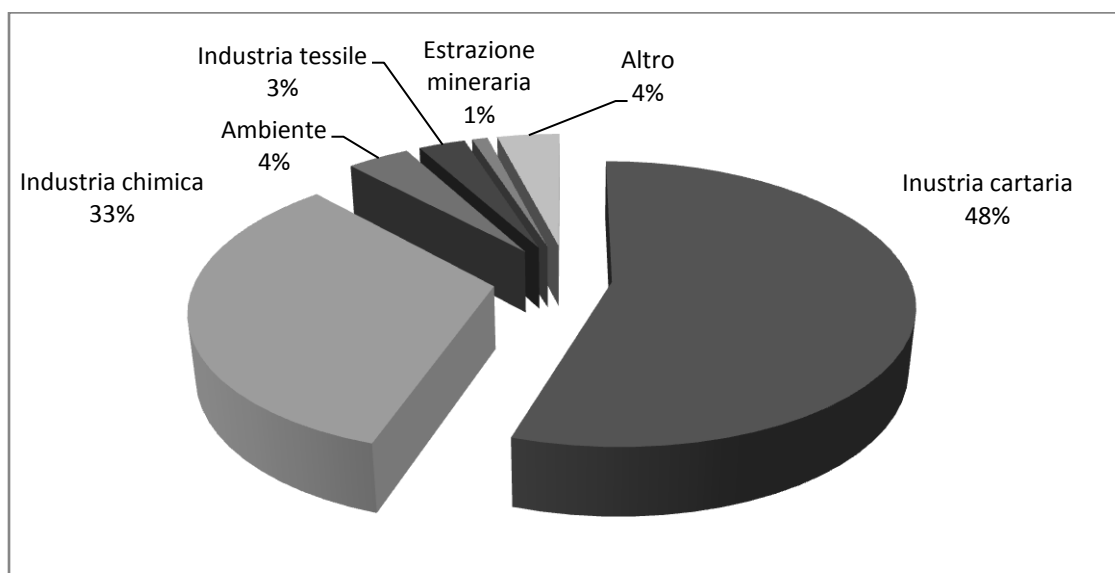


Figura 1.2: Rappresentazione del consumo globale di perossido di idrogeno.

L'impiego di H₂O₂ nei principali settori è elencato per ordine di importanza:

1. Il perossido di idrogeno è maggiormente impiegato nell'industria cartaria, il motivo di questa grande diffusione risiede nella capacità di non generare cloruri durante le operazioni di sbiancamento della pasta da cui si produce la carta. Nel processo di separazione meccanica delle fibre di legno si ottiene una polpa contenente circa il 20% di lignina, un polimero aromatico di colore scuro. L'obiettivo delle operazioni di sbiancamento è quello di distruggere i gruppi cromofori senza rimuovere la lignina, a tal fine si impiega l'H₂O₂ come agente sbiancante, garantendo un prodotto più luminoso e meno giallognolo rispetto all'altro agente largamente utilizzato, la ditionite di sodio (Na₂S₂O₄),
2. Numerose applicazioni nella sintesi inorganica di prodotti dell'industria chimica: il perossido di idrogeno è impiegato per produrre solfati ferrici di elevata purezza, idrazine, perborati e percarbonati. Le applicazioni nelle sintesi organiche includono l'epossidazione per la sintesi di ossido di propilene, l'idrossilazione nella produzione di plastiche e come stabilizzante nell'industria dei polimeri, l'ossoalogenazione come ritardante di fiamma, infine l'impiego come iniziatore nelle reazioni di polimerizzazione in emulsione,

3. Impiego nel trattamento di una grande varietà di rifiuti prodotti industrialmente e delle acque di scarico, rivelandosi una sostanza molto versatile in grado di provvedere alla risoluzione dei più disparati problemi dovuti al trattamento chimico dei reflui, come la rimozione di cianidi, nitriti, clorine e composti organici. L' H_2O_2 è anche utilizzato come fonte di radicali ossidrili nelle reazioni di ossidazione avanzata (AOP) per la depurazione delle acque,
4. Il perossido di idrogeno viene utilizzato nell'industria tessile per ottenere abiti completamente bianchi, trattando il tessuto inizialmente con ipocloriti per un pre-sbiancamento e poi l' H_2O_2 per lo sbiancamento vero e proprio ed eliminare le specie a base di cloro,
5. L' H_2O_2 viene impiegato in molte applicazioni riguardanti l'estrazione di metalli, l'idrometallurgia, trattamento superficiale di metalli e leghe. Il costo di queste applicazioni è maggiore rispetto ad altri processi normalmente impiegati ma a rendere preferibile l'impiego del perossido di idrogeno è la facilità delle operazioni che lo coinvolgono, minimizzando il costo delle apparecchiature, e la produzione di meno prodotti di scarto.

1.3.1 Sicurezza

Il perossido di idrogeno è normalmente disponibile sotto forma di soluzione acquosa concentrata (fino al 75% ponderale) oppure in soluzioni diluite come l'acqua ossigenata impiegata come disinfettante per le ferite (dal 3% al 6% ponderale).

E' indispensabile fare molta attenzione nello stoccaggio e nel trasporto dell' H_2O_2 in quanto bisogna evitare che impurità entrino in contatto con la sostanza: sostanze estranee presenti nei serbatoi potrebbero agire da catalizzatori per le reazioni di decomposizione che portano alla produzione di ossigeno gassoso.

La grande reattività del perossido di idrogeno non deve essere sottostimata in quanto esso può formare - con sostanze organiche - miscele esplosive in un ampio *range* di condizioni chimico/fisiche.

L' H_2O_2 è termodinamicamente instabile e subisce continuamente reazioni di dismutazione che portano ad acqua ed ossigeno, il quale incrementa notevolmente la pressione interna del recipiente dove è stoccata la miscela. Di conseguenza la stabilizzazione delle soluzioni impiegate commercialmente (contenenti inevitabilmente impurità) è un'operazione essenziale per inibire l'aumento di temperatura incontrollato dovuto all'esotermicità delle reazioni ed evitare il rischio di incidenti durante il trasporto.

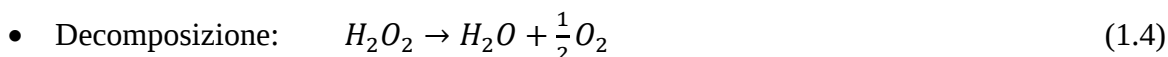
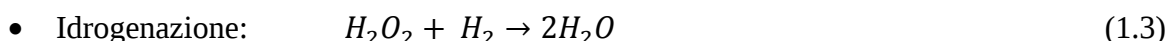
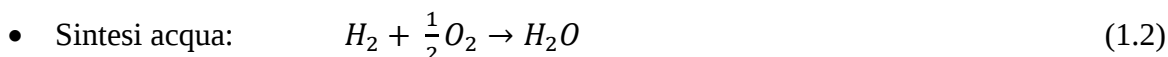
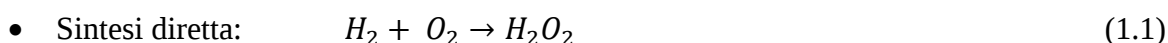
Un fattore di cui tenere in ulteriore considerazione, determinato da Jones (1999), è che la velocità di decomposizione aumenta di circa 2.3 volte ad ogni aumento della temperatura di 10°C.

Il perossido di idrogeno commerciale viene pertanto stabilizzato con fosfati e materiali a base di stagno, i quali ai normali valori di pH della miscela formano un colloide acquoso che assorbe i metalli di transizione presenti e riduce la loro attività catalitica.

1.4 Sintesi diretta di H₂O₂

La conduzione della sintesi diretta di perossido di idrogeno è complicata dalla presenza di tre reazioni secondarie ugualmente favorite dal catalizzatore, che incidono negativamente sulla selettività rispetto all'H₂O₂.

Le quattro reazioni coinvolte sono presentate di seguito:



La maggiore difficoltà nello studio delle singole reazioni risiede nella stretta interconnessione delle stesse, come si può evincere dallo schema riportato in Figura 1.3, e malgrado i numerosi studi riguardanti la sintesi diretta di H₂O₂ non è stato ancora scoperta una procedura sperimentale per controllare la reazione principale senza l'impiego di promotori, come attestano gli studi sperimentali di Biasi *et al.* (2012).

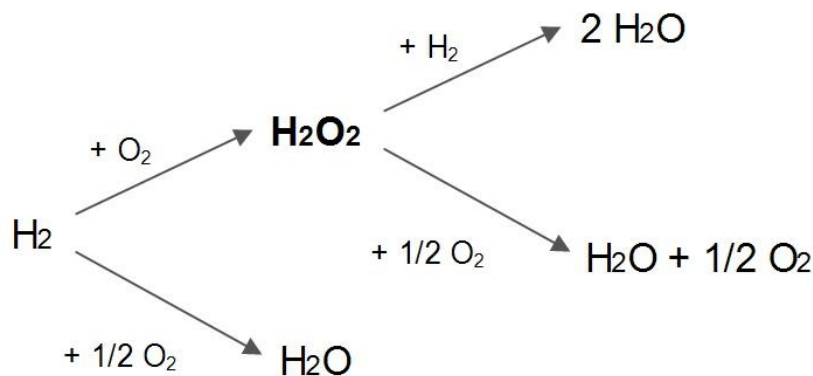


Figura 1.3: Rappresentazione schematica delle reazioni coinvolte.

Studi compiuti da Gemo *et al.* (2012) dimostrano che la reazione di decomposizione possiede un'influenza molto limitata sulla velocità globale di produzione del perossido, al contrario la reazione di idrogenazione è molto rapida e riduce notevolmente la sintesi diretta di H_2O_2 .

In letteratura sono stati proposti diversi meccanismi cinetici in grado di descrivere le reazioni illustrate in Figura 1.3. Voloshin *et al.* (2009) hanno proposto il meccanismo forse più complesso, in cui le reazioni superficiali rappresentano lo step controllante.

Lo schema, del tipo *Langmuir-Hinshelwood*, prevede una prima reazione di adsorbimento di H_2 e O_2 sui siti attivi del catalizzatore, a cui segue la reazione superficiale tra le specie adsorbite ed infine il desorbimento del prodotto. I passaggi fondamentali coinvolti nella reazione di sintesi sono descritti in Tabella 1.1.

Tabella 1.1: Descrizione degli step fondamentali.

Reazione	Passaggi
Adsorbimento	(1) $H_2(gas) \rightarrow H_2$
	(2) $O_2(gas) \rightarrow O_2$
Dissociazione	(3) $H_2 \rightarrow 2 H$
	(4) $O_2 \rightarrow 2 O$
Formazione di radicali	(5) $O_2 + H \rightarrow OOH$
	(6) $O + H \rightarrow OH$
	(7) $O_2 + H \rightarrow O + OH$
	(8) $H_2 + O \rightarrow H + OH$
Reazione degli OOH	(9) $OOH + H \rightarrow H_2O_2$
	(10) $OOH + H_2 \rightarrow H_2O_2 + H_2$
	(11) $OOH + H \rightarrow 2 OH$
	(12) $OOH \rightarrow O + OH$
Reazione degli OH	(13) $OH + H \rightarrow H_2O$
	(14) $OH + H_2 \rightarrow H_2O + H_2$
	(15) $2 OH \rightarrow H_2O + O$
	(16) $2 OH \rightarrow H_2O_2$
	(17) $OH + O_2 \rightarrow OOH + O$
	(18) $OH + OOH \rightarrow H_2O_2 + O$
Desorbimento	(19) $H_2O_2 \rightarrow H_2O_2(gas)$
	(20) $H_2O \rightarrow H_2O(gas)$

Le reazioni prevedono l'adsorbimento contemporaneo di idrogeno e ossigeno sulla superficie del catalizzatore, a cui segue la formazione di un gruppo -OOH superficiale che conduce alla sintesi di acqua e perossido di idrogeno.

1.4.1 Stato dell'arte

La sintesi diretta di perossido di idrogeno è oggetto di interesse dal 1913, quando i dottori Hugo Henkel e Walter Weber depositarono il primo brevetto concernente la combinazione diretta di H_2 e O_2 per formare H_2O_2 . Il processo sviluppato prevedeva l'impregnazione di una tubazione porosa con un catalizzatore a base di palladio, nichel o platino, il tubo veniva collocato in un recipiente e posto in acqua sotto un eccesso di ossigeno. All'interno del tubo veniva inviato l' H_2 ed avveniva la produzione del perossido.

I problemi che vennero riscontrati sono i medesimi che affliggono ancora oggi lo studio della sintesi diretta di H_2O_2 : innanzitutto l'elevata esplosività della miscela H_2/O_2 , in secondo luogo la bassa selettività della reazione in quanto la combinazione diretta tra idrogeno e ossigeno porta preferibilmente ad acqua rispetto che al perossido di idrogeno, oltretutto il catalizzatore stesso facilita la decomposizione di H_2O_2 a H_2O .

Le conoscenze tecnologiche dell'epoca non permisero di affrontare le maggiori problematiche riconosciute, soprattutto per quanto riguarda la sicurezza dell'impianto, fino agli anni '80 del ventesimo secolo, quando molte compagnie produssero un'intensa attività di ricerca che, come descrivono Centi *et al.* (2009), produsse circa 100 brevetti tra il 1980 e il 1990.

Air Products, BASF, Dow Chemicals, Dupont, ENI, Eka Nobel, FMC, Solvay Interlox, Mitsubishi Gas Chemical e Shell furono alcune delle principali industrie che si adoperarono per investigare la sintesi diretta di perossido di idrogeno, alcuni dei dati sono discussi in Tabella 1.2.

Tabella 1.2: Descrizione di alcuni dei principali brevetti depositati.

Compagnia	Catalizzatore	H_2O_2 prodotta % ponderale	Selettività %	Condizioni di reazione
BASF	Pd su monolite	7	84	144 bar, 10% di H_2 in O_2 , solvente di reazione: metanolo con additivi
Degussa	2.5% Pd:Au (95:5) su allumina	5.1	99	50 bar, 25°C, 3% H_2 , 20% O_2 , solvente di reazione: metanolo con additivi
DuPont	Pd/Pd colloidale su allumina	19.6	69	solvente di reazione: metanolo 136 bar, 5-8°C, 18% di H_2 in O_2 , soluzione acquosa acida (0.1N HCl)
ENI	Pd/Pt su nero di carbone	7.3	74	100 bar, 8°C, 3.6% H_2 , 11% O_2 , soluzione metanolo: H_2O 95:5
HTI	1% Pd – 0.1% Pd su carbone	9.1	99	120 bar, 35°C, 3% H_2 in aria solvente di reazione non indicato

I dati industriali sono forniti da Fisher *et al.* (2002) per BASF, Haas *et al.* (2006) per Degussa, Gosser *et al.* (1989) per DuPont, Paparatto (2003) per Eni e Zhou *et al.* (2001) per HTI.

Le ricerche condotte portarono alla scoperta delle condizioni migliori per condurre la reazione di sintesi diretta:

- Bassa temperatura: tra -10°C e 5°C per minimizzare le reazioni secondarie,
- Reazione condotta a tempi più brevi,
- Pressione elevata per aumentare la solubilizzazione dei reagenti nella fase liquida,
- Impiego di additivi e stabilizzanti,
- Catalizzatori: Au, Ag, Pd, Au-Pd, Pd-Pt,
- Promotori acidi.

La maggior parte delle ricerche condotte correntemente sulla sintesi diretta di perossido di idrogeno riguardano lo studio di catalizzatori più efficienti a determinate condizioni, dove diversi metalli o combinazioni di metalli e supporti sono impiegate per minimizzare le reazioni secondarie.

1.4.1.1 Catalizzatori

I catalizzatori più studiati in letteratura, come viene descritto nel lavoro di Campos-Martin *et al.* (2006), sono basati su metalli nobili supportati su substrati come allumina, silice e carbonio. Il Palladio è il metallo attivo più impiegato in quanto favorisce maggiormente la reazione di sintesi diretta di H₂O₂, mentre sono spesso impiegati degli opportuni acidi nel solvente di reazione per minimizzare la decomposizione del perossido di idrogeno, la quale avviene più frequentemente negli ambienti basici (Burch *et al.*, 2003).

Un altro metodo di indagine impiegato comunemente prevedere l'avvelenamento del catalizzatore con alogenuri per abbattere la produzione di acqua (formazione diretta ed idrogenazione e decomposizione di H₂O₂) ed incrementare la selettività verso il perossido di idrogeno (Liu *et al.*, 2006).

Gli alogenuri presentano anche un'ottima influenza sulla produzione di H₂O₂, lo studio condotto da Choudhary *et al.* (2006) suggerisce che gli ioni di alogenuri, soprattutto cloro e bromo, vengano adsorbiti sugli stessi siti attivi dove avviene la reazione tra idrogeno ed ossigeno.

La contemporanea presenza di acidi e ioni alogenuri provoca però la dissoluzione del metallo attivo nel solvente di reazione, determinando la disattivazione del catalizzatore. Proprio per questo vengono spesso impiegati supporti acidi in modo da minimizzare l'impiego degli acidi stessi e prevenire, oltre il processo descritto precedentemente, anche il fenomeno della corrosione.

Un incremento delle performance del catalizzatore può essere raggiunto modificando opportunamente i substrati impiegati, ad esempio rendendoli idrofobici. In questo modo viene

facilitato il trasporto di materia seguente alla formazione di H_2O_2 e viene ridotta la formazione di acqua tramite decomposizione ed idrogenazione.

Anche il materiale impiegato come può avere effetti significativi sull'attività e sulla selettività del catalizzatore, come descritto da Samantha *et al.*(2008). Nel loro studio è stato proposto che il supporto influenzi la struttura elettronica del metallo attivo, che può a sua volta condizionare l'adsorbimento chimico dei reagenti e quindi le proprietà metalliche del catalizzatore.

Capitolo 2

Descrizione del sistema semi batch

In questo capitolo si desidera illustrare l'apparato sperimentale adottato in questa trattazione e spiegare le motivazioni che hanno condotto all'impiego di un reattore in grado di operare a pressione atmosferica. Verranno in particolare descritti il funzionamento e le caratteristiche dell'intero sistema e ponendo particolare attenzione alla procedura sperimentale utilizzata per condurre le prove.

2.1 Materiali

La reazione di sintesi di perossido di idrogeno è condotta in fase liquida impiegando metanolo anidro (purezza superiore allo 99.9%, SigmaAldrich) e come specie gassose idrogeno, ossigeno e diossido di carbonio (purezza 99.999% Praxair) provenienti da bombole.

Il metanolo viene impiegato come solvente di reazione in quanto la solubilità di entrambi i gas reagenti risulta essere maggiore rispetto all'impiego di liquidi non organici come l'acqua. Studi condotti da Zhou *et al.* hanno infatti dimostrato che la produzione di H_2O_2 è linearmente dipendente dalla concentrazione dell'idrogeno in soluzione. Il loro studio fa riferimento al *Solvent Selection Parameter* (SSP), parametro definito come:

$$SSP = \sum_i (w_i \cdot S_i) \quad (1.5)$$

Dove

w_i è la frazione ponderale della specie solvente i nella miscela di reazione,

S_i è la solubilità dell'idrogeno nel componente puro i alle condizioni standard di 25°C e 1atm.

Il parametro è quindi attinente alla concentrazione dell'idrogeno in soluzione. Il suo valore è un ordine di grandezza superiore per il metanolo (1.6) rispetto all'acqua (0.14), suggerendo come la solubilizzazione dell' H_2 siano di gran lunga favorita in MeOH rispetto all'acqua.

Il secondo motivo che giustifica l'utilizzo di questo solvente è che molte reazioni di ossidazione su scala industriale che coinvolgono il perossido di idrogeno sono condotte in solventi organici come il metanolo: la sintesi diretta in questo liquido può quindi risultare vantaggiosa in quanto permette di evitare processi molto dispendiosi come la separazione e la concentrazione, comportando un risparmio economico non irrilevante. Infine, permette la

titolazione della quantità di acqua prodotta durante la reazione, di conseguenza è così possibile stimare la selettività del catalizzatore impiegato.

L'impiego di CO_2 come gas inerte permette di aumentare la solubilità dei gas reagenti disciolti nel solvente di reazione, in particolare la concentrazione dell'idrogeno disponibile in fase liquida è un parametro fondamentale nella sintesi diretta di H_2O_2 in quanto quest'ultima dipende in larga misura dal rapporto H_2/Pd , come dimostrato da Biasi *et al.* (2012).

L'anidride carbonica viene sfruttata per la capacità di modificare il *range* di esplosività della miscela gassosa costituita da H_2 , O_2 e dalla CO_2 stessa, conseguentemente è possibile incrementare le quantità delle specie reagenti senza incorrere nel rischio che il sistema sia a rischio di un fenomeno di esplosione.

In questa trattazione sono impiegati tre tipi diversi di catalizzatori, al fine di studiare l'andamento della produzione di perossido di idrogeno e di acqua al variare di alcuni parametri come la composizione dell'alimentazione e la quantità del reagente limitante alimentato al reattore. I catalizzatori studiati nel corso dell'esperienza sono i seguenti:

- Disco di palladio policristallino
- Pellet commerciali di allumina impregnati di palladio: 0.5% Pd su Al_2O_3 prodotti da *SigmaAldrich*, sotto forma di cilindri di 3.2 mm di diametro e 3.4 mm di lunghezza
- Catalizzatore commerciale costituito da palladio supportato su carbone e in forma di polvere, impregnato di acqua per il 50% del peso totale.

2.2 Descrizione del sistema

Si è scelto di operare con un sistema a pressione atmosferica in quanto tale situazione rappresenterebbe di fatto la soluzione più semplice ed economica per realizzare la sintesi di perossido d'idrogeno. A tal fine la condizione ottimale per condurre la reazione in queste condizioni è quella di operare in regime semi-batch, ovvero tramite un'immissione continua dei reagenti gassosi direttamente nel solvente nel quale avviene la reazione. Il campionamento viene compiuto a premeditati intervalli di tempo e la frequenza viene stabilita in modo tale da monitorare attentamente la reazione.

I test catalitici sono compiuti a temperatura ambiente, pressione atmosferica e ponendo particolare attenzione alla conduzione della reazione al di fuori dei limiti di esplosività della miscela gassosa costituita da ossigeno ed idrogeno, i gas reagenti impiegati per la sintesi diretta di H_2O_2 . Infatti, la miscela H_2/O_2 determina un'esplosione, quando innescata, se la presenza di H_2 in aria è nel *range* di concentrazioni che va dal 4 al 75% molare, oppure se la concentrazione di H_2 in O_2 è tra il 4 e il 96% molare.

I gas impiegati nelle reazioni sono ossigeno, idrogeno ed anidride carbonica. Per la scelta delle quantità di gas da inviare al reattore si è fatto inizialmente riferimento al lavoro di Pinna

et al. (2012) il quale fornisce importanti indicazioni riguardanti la realizzazione della reazione di sintesi di perossido d'idrogeno in un reattore di vetro condotta a pressione atmosferica.

I gas vengono inviati con un flusso totale di 50 ml/minuto mantenendo la proporzione tra moli di idrogeno ed ossigeno pari a 4:96, in questo modo la reazione avviene in un sistema che si trova al di sotto dei limiti di esplosività della miscela. Questa composizione dell'alimentazione è stata modificata durante lo sviluppo dei test sperimentali per analizzare l'andamento del profilo di produzione di H_2O_2 al variare di alcuni parametri quali la composizione dell'alimentazione e la portata del reagente limitante in particolare.

Il solvente di reazione è costituito da 150 ml di metanolo, il quale viene preventivamente saturato da CO_2 e O_2 per determinare sistematicamente l'avvio della reazione quando viene alimentato H_2 al sistema. La quantità di metanolo deve essere sufficiente da immergere completamente la strumentazione all'interno del liquido ma non troppo elevata da diluire eccessivamente la soluzione di perossido di idrogeno da analizzare.

Sono state analizzate sia l' H_2O_2 , mediante titolazione iodometrica, che l' H_2O , mediante il metodo volumetrico di Karl Fischer. L'analisi congiunta di entrambi i prodotti della reazione permette di determinare la selettività della reazione rispetto al perossido di idrogeno.

Le prove sperimentali sviluppate in questa sede vengono compiute all'interno di un pallone di vetro dalla capienza di 500 ml fornito di tre colli, l'intero apparato sperimentale è raffigurato nella Figura 2.1.

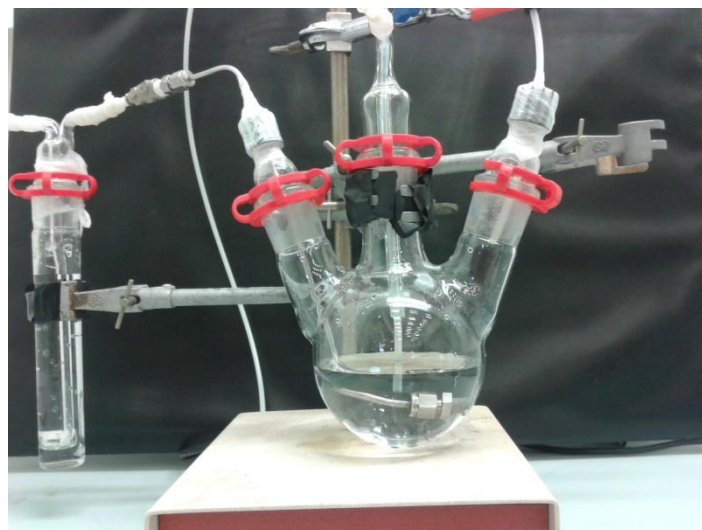


Figura2.1: Rappresentazione dell'apparato sperimentale.

La prima apertura viene impiegata per introdurre il tubo di acciaio che serve all'immissione dei gas all'interno del liquido di reazione. Tale tubo presenta all'estremità un filtro grazie al quale i gas vengono fatti gorgogliare all'interno del metanolo, in quanto la formazione di bolle di piccole dimensioni possiede una grande importanza nell'economia della reazione.

Tale argomento è trattato in maniera esaustiva del paragrafo dedicato alla determinazione del trasporto di materia.

Nella seconda apertura è inserito un tubicino di plastica flessibile la cui estremità inferiore è posta al di sotto del livello del liquido. Questo tubo viene utilizzato per prelevare il campione attraverso una siringa. Per poter impiegare il catalizzatore Pd/C in forma di polvere bisogna aggiungere un filtro alla siringa utilizzata per prelevare il campione in modo da evitare tracce di catalizzatore all'interno della soluzione da analizzare.

La terza apertura presenta un tappo in cui è inserito un tubo di plastica che collega l'ambiente interno alla cappa aspirante. Questo tubo rappresenta la linea di uscita dei gas reagiti e non reagiti presenti nel sistema, per evitare che si accumulino nell'ambiente di reazione.

L'agitazione del liquido, necessaria per garantire la perfetta omogeneizzazione della fase liquida, viene garantita attraverso un agitatore magnetico posto sotto il pallone di vetro.

Le portate dei gas sono regolate da *flow mass controller*, tarati secondo la procedura descritta nel seguito. Lo schema dell'apparato sperimentale è rappresentato in Figura 2.2, mentre in Tabella 2.1 vi è la lista dettagliata delle apparecchiature impiegate.

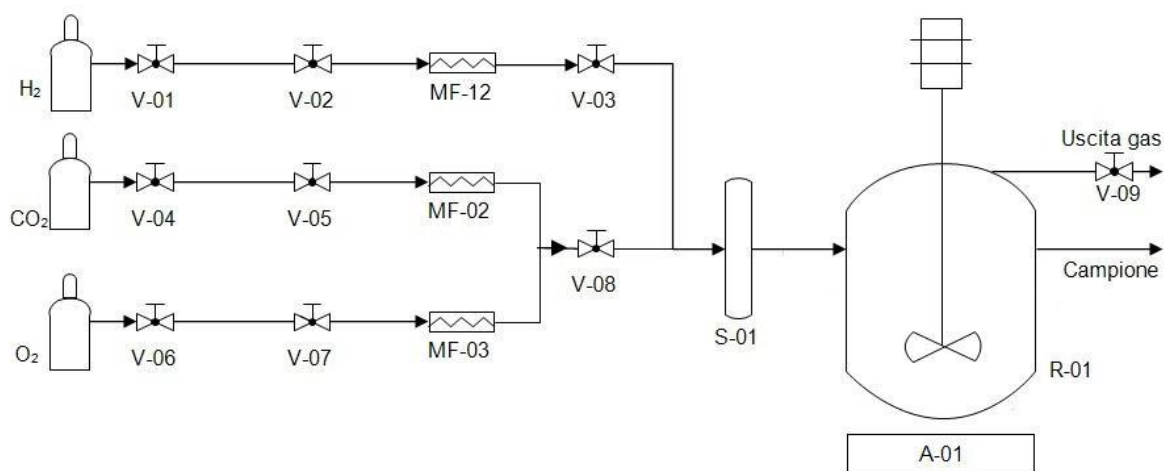


Figura 2.2: Rappresentazione schematica dell'apparato sperimentale.

Le bombole contenenti i gas sono collegate al pannello di controllo tramite dei tubi di acciaio e l'immissione delle sostanze è regolata dall'apertura delle valvole di sicurezza V01, V02, V03 poste all'estremità delle linee di alimentazione. Ogni linea è quindi collegata al rispettivo *flow mass controller*, in uscita dai quali vengono convogliati i tubi che contengono O₂ e CO₂, mentre la linea dell'H₂ è dedicata.

Le due linee dei gas così costituite convergono poi verso due gorgogliatori di vetro riempiti di metanolo per saturare i gas stessi che entrano nel reattore. In questo modo si evita che tracce di metanolo possano lasciare l'ambiente di reazione assieme alle specie gassose, modificando il rapporto solvente/catalizzatore durante la prova.

Tabella 2.1: Descrizione delle apparecchiature presenti.

Nome	Descrizione
A-01	Agitatore magnetico
MF-02	Mass flow controller
MF-03	Mass flow controller
MF-12	Mass flow controller
R-01	Reattore
S-01	Saturazione
V-01	Valvola di sicurezza
V-02	Valvola a sfera
V-03	Valvola a sfera
V-04	Valvola di sicurezza
V-05	Valvola a sfera
V-06	Valvola di sicurezza
V-07	Valvola a sfera
V-08	Valvola a sfera
V-09	Valvola a sfera

Le due linee dei gas così costituite convergono poi verso due gorgogliatori di vetro riempiti di metanolo per saturare i gas stessi che entrano nel reattore. In questo modo si evita che tracce di metanolo possano lasciare l'ambiente di reazione assieme alle specie gassose, modificando il rapporto solvente/catalizzatore durante la prova.

Nel caso si utilizzi il disco di palladio policristallino si deve far sì che il catalizzatore sia mantenuto in una posizione stabilita evitando che esso sia libero di circolare nel solvente, comportando danni irreversibili per l'urto con la strumentazione presente all'interno del reattore. Per far ciò si utilizza un supporto ricavato dal tappo di un *vial*, il catalizzatore inserito nel porta campione è raffigurato in Figura 2.3a.

Il catalizzatore viene poi assicurato al porta campione inserendo un cilindro di plastica cavo dotato di due fori, nei quali viene fatto passare un filo di alluminio utilizzato per legare il tutto al tubo di immissione dei gas immerso nel liquido, come raffigurato in Figura 2.3b.

**Figura 2.3:** Disco di palladio nel porta campione (a) ed inserito nel sistema di reazione (b).

Il catalizzatore in pellet viene avvolto dentro un lembo di garza e legato al tubo per l'immissione dei gas impiegando un filo di alluminio, in questo modo si evita che il catalizzatore sia libero di circolare all'interno del solvente di reazione.

Infine, il catalizzatore in polvere viene semplicemente disperso sul fondo del pallone di vetro.

2.3 Descrizione della procedura sperimentale

La procedura adottata per gli esperimenti è la seguente:

1. Inizialmente si provvede alla pulizia del reattore: esso va lavato abbondantemente con acqua deionizzata e poi avvinato con metanolo, così da togliere ogni traccia residua di acqua o di altre specie estranee che comprometterebbe la reazione. Similmente è necessario lavare accuratamente la strumentazione introdotta nell'ambiente,
2. Successivamente si inserisce la strumentazione all'interno del pallone di vetro, dopo aver predisposto il catalizzatore così come descritto precedentemente,
3. Si caricano 150 ml di metanolo all'interno del pallone di vetro (utilizzando una pipetta graduata da 50 ml),
4. Si collegano le linee di alimentazione dei gas ai rispettivi *mass flow controller*, a cui segue l'apertura delle valvole di sicurezza V01, V02, V03.

I tubi vengono "lavati" con i gas di reazione in modo da epurare gli stessi dalle tracce di aria presenti all'interno. In questo modo si evita che vengano immesse specie estranee all'interno del sistema di reazione. Il tempo necessario perché i tubi giungano a contenere solo il proprio gas di riferimento è diverso a seconda della massima portata erogabile dai *mass flow controller* che governano ciascuna portata di gas. Ogni tubo è lungo 15 m e possiede un diametro di 1/16 di pollice (circa 1.586 mm) per un volume complessivo di circa 118.475 cm³.

Nella normale impostazione del sistema l'idrogeno è erogabile alla massima portata di 8.25 ml/min, conseguentemente il lavaggio completo della propria linea di alimentazione avviene in 14 minuti e 30 secondi.

Per la linea costituita da ossigeno e anidride carbonica la massima portata complessiva è di 237 ml/min, il lavaggio della tubazione avviene in 30 secondi.

Si è pertanto deciso di rivolgere entrambe le linee di alimentazione alla cappa aspirante e lasciare fluire i gas nelle seguenti modalità: l'H₂ per 15 minuti alla massima portata, mentre per la miscela O₂/CO₂ è sufficiente l'erogazione un paio di minuti prima di procedere alla fase seguente,

5. Successivamente si collegano la linea di alimentazione dell'O₂ e della CO₂ al saturatore e si lasciano fluire i gas per qualche minuto prima di effettuare il collegamento al reattore,

6. In seguito si collega l'alimentazione al reattore e si osserva che le bolle prodotte dallo sparger siano regolari. E' indispensabile che i gas saturino il metanolo presente nel reattore e l'intero ambiente di reazione prima di avviare la reazione, i calcoli effettuati sono riportati nel paragrafo successivo.

Si accende l'agitazione magnetica e si analizza la quantità di acqua presente inizialmente mediante il metodo di Karl Fischer per poter calcolare l'eventuale produzione di H_2O nei successivi campionamenti;

7. Si collega la linea di alimentazione dell'idrogeno al saturatore: ciò rappresenta l'inizio della prova sperimentale.

2.4 Determinazione del tempo di saturazione del metanolo

In questa sezione vengono riportati i calcoli effettuati per la determinazione del tempo necessario alla saturazione del metanolo presente nel sistema di reazione. Questa precauzione è necessaria affinché si possa stabilire con precisione l'avvio della reazione: esso si determina infatti quando l'intero volume di metanolo è stato saturato dalla miscela CO_2/O_2 e viene collegata la linea di alimentazione dell' H_2 . Con ciò è possibile verificare la riproducibilità dei dati sperimentali in quanto ogni singola prova è stata predisposta allo stesso modo. La portata di gas inviata al reattore deve assicurare una veloce saturazione della fase liquida e fare in modo che le specie reagenti siano sempre presenti nella giusta quantità.

In questa sede i valori numerici calcolati per ogni grandezza descritta sono stati riassunti al termine dello studio al fine di semplificare la trattazione.

Il reattore impiegato in questa analisi è un pallone di vetro dotato di tre colli, in cui il volume di riferimento è rappresentato dal metanolo introdotto all'interno di esso.

La fase gassosa è assunta ben miscelata quindi il *mass transfer* tra gas e liquido è controllato dalla resistenza al trasporto in quest'ultimo, mentre all'interfaccia tra le due fasi la specie è in equilibrio. Gli unici gradienti di concentrazione sono dunque presenti nel liquido e sulla superficie del catalizzatore. Studi condotti da Gemo *et al.* (2012) hanno determinato che le limitazioni del trasporto di materia di quest'ultimo fenomeno sono trascurabili rispetto ai gradienti di concentrazione nel liquido.

Le assunzioni adottate sono elencate di seguito:

- Entrambe le fasi sono ben miscelate,
- Metanolo ed anidride carbonica non sono coinvolte nella reazione,
- L'incremento del volume liquido in cui avviene la reazione non varia sensibilmente a causa dell'accumulo di acqua e perossido di idrogeno prodotti dalla reazione, di conseguenza viene tralasciato in questa trattazione,
- La variazione di volume dovuto ai prelievi di campione è quantificata e tenuta in considerazione.

Il bilancio di materia utilizzato per calcolare le moli di gas che passano dallo stato gassoso a quello liquido è il seguente, riferito all'idrogeno:

$$\frac{dn_{H_2}}{dt} = K_{H_2}^L (C_{H_2}^{L,*} - C_{H_2}^L) V_L S, \quad (2.1)$$

Tale equazione si risolve esplicitando la concentrazione della specie nella fase liquida:

$$C_{H_2} = \left[1 - \exp\left(\frac{-K_{H_2}^L S t}{V_L}\right) \right] \quad (2.2)$$

dove:

$K_{H_2}^L$ è il coefficiente di trasporto di materia,

$C_a^{L,*}$ è la concentrazione dell' H_2 presente all'interfaccia nella fase liquida,

$C_{H_2}^L$ è la concentrazione dell' H_2 presente nel bulk della fase liquida,

V_L è il volume di metanolo presente nel reattore,

S è la superficie di interfaccia tra la fase liquida e quella gassosa.

La concentrazione dell' H_2 presente all'interfaccia è in equilibrio rispetto alla concentrazione della stessa specie in fase gassosa. La correlazione è esprimibile attraverso la legge di Henry:

$$C_{H_2}^{L,*} = C_{H_2}^G H, \quad (2.3)$$

dove:

$C_{H_2}^G$ è la concentrazione dell' H_2 presente nelle bolle, ovvero la fase gassosa,

H è la costante di Henry.

Le due grandezze sono disponibili dagli studi di Gemo *et al.* (2012), per le condizioni adottate in questa trattazione, nei valori rispettivamente di $1.31 \cdot 10^{-5}$ mol/ml e di 0.019.

L'interfaccia totale è data dalla somma di tutte le bolle di gas presenti all'interno del sistema ed è determinabile dall'equazione:

$$S = num_{bolle} S_B, \quad (2.4)$$

dove:

num_{bolle} è il numero di bolle presenti all'interno del volume di riferimento,

S_B è la superficie specifica di ogni bolla, supponendo che mediamente ogni bolla abbia le stesse dimensioni.

La superficie delle bolle è calcolabile attraverso la seguente formula:

$$S_B = 4 \pi r^2, \quad (2.5)$$

Dove r è il raggio della bolla, pari alla dimensione dei pori dello sparger.

Il numero totale di bolle prodotte è determinabile dalla seguente espressione:

$$num_{bolle} = \frac{V_L^G}{V_B}, \quad (2.6)$$

dove

V_L^G è il volume di gas presente all'interno del volume di riferimento,

V_B è il volume di ciascuna bolla,

La quantità di gas presente all'interno del metanolo è calcolabile con la seguente formulazione:

$$V_L^G = \dot{V} \tau, \quad (2.7)$$

dove

$\dot{V}$ è la portata volumetrica di gas che giunge all'interno del sistema di riferimento,

τ è il tempo di permanenza del gas all'interno del liquido, ovvero il tempo che intercorre tra l'immissione del flusso al fondo del reattore e la risalita verso l'alto.

Il tempo di permanenza è determinato dalla seguente equazione:

$$\tau = \frac{l}{v_{bouyancy}}, \quad (2.8)$$

dove

l è l'altezza del liquido,

$v_{bouyancy}$ è la velocità di risalita delle bolle di gas all'interno del liquido.

Infine, la velocità di *buoyancy* si può stimare da:

$$v_{bouyancy} = \frac{3}{2} \left(g r \frac{2(\rho^L - \rho^G)}{\rho^L} \right)^{0.5}, \quad (2.9)$$

dove

g è l'accelerazione di gravità,

ρ^L è la densità molare della fase liquida (metanolo),

ρ^G è la densità molare della specie gassosa, nel caso in esame si considera l'idrogeno.

Il coefficiente di trasporto di materia è funzione di diversi fattori, tra cui la densità del fluido impiegato, la velocità di agitazione e la temperatura del sistema. E' pertanto necessario definire la corretta correlazione per definire il sistema: esso può essere ricondotto ad un reattore perfettamente agitato in cui le specie passano dalla fase gassosa a quella liquida attraverso la superficie delle bolle.

La trattazione proposta ha lo scopo di individuare l'ordine di grandezza caratteristico del tempo necessario alla saturazione completa del metanolo. Pertanto, per la stima del coefficiente di trasporto di materia sono stati utilizzati valori di letteratura (Gemo *et al.* (2012)). Il valore del coefficiente di trasporto di materia dell' H_2 in metanolo è di $3.31 \cdot 10^{-1}$ cm/s.

Nella Tabella 2.2 sono riportati i valori numerici delle grandezze descritte in precedenza.

Tabella 2.2: descrizione dettagliata delle grandezze enunciate nella trattazione.

Grandezza	Simbolo	Valore	Unità di misura
Accelerazione di gravità	g	9.807	$\frac{m}{s^2}$
Densità del metanolo	ρ^L	24.69	$\frac{mol}{l}$
Densità dell'idrogeno	ρ^G	0.042	$\frac{mol}{l}$
Altezza liquido	l	3	cm
Velocità di buoyancy	$v_{buoyancy}$	25	$\frac{cm}{s}$
Tempo di permanenza	t	0.4	s
Portata volumetrica	$\dot{V}$	0.833	$\frac{cm^3}{s}$
Gas presente nel liquido	V_L^G	0.333	cm^3
Volume bolla	V_B	0.014	cm^3
Numero di bolle	num_{bolle}	24	
Raggio bolla	r	0.15	cm
Superficie bolla	S_B	0.283	cm^2
Superficie totale	S	6.663	cm^2
Concentrazione nel gas	$C_{H_2}^G$	$1.31 \cdot 10^{-5}$	$\frac{mol}{cm^3}$
Costante di Henry	H	0.019	
Concentrazione all'interfaccia	$C_{H_2}^{L,*}$	$2.498 \cdot 10^{-7}$	$\frac{mol}{cm^3}$
Volume di liquido	V_L	150	cm^3
Coefficiente di trasporto di materia	$K_{H_2}^L$	$3.31 \cdot 10^{-1}$	$\frac{cm}{s}$

Dai calcoli effettuati è stato possibile ricavare la corrispondenza tra quantità di gas solubilizzato nel liquido e tempo trascorso, riportata in Figura 2.4.

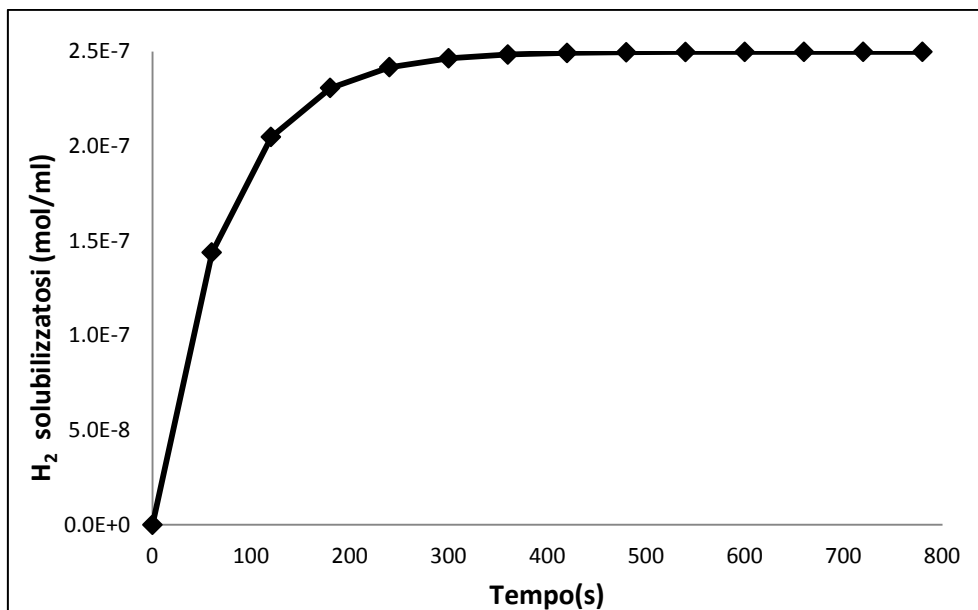


Figura 2.4: Rappresentazione della quantità di idrogeno solubilizzatosi nel metanolo al variare del tempo.

Il tempo necessario affinché la specie chimica sia solubilizzata nel metanolo è nell'ordine dei minuti. Per tener conto delle incertezze delle correlazioni utilizzate nel calcolo, si è deciso di raddoppiare il numero dei minuti richiesti, in modo da garantire la saturazione del metanolo anche a fronte di un elevato errore.

2.5 Taratura dei mass flow controller

L'immissione dei gas all'interno del reattore è subordinata all'impiego di controllori di portata o *mass flow controller* – analogici e digitali – che consentono di controllare la portata gassosa entro il *range* di valori specifico dello strumento in uso. Il range di portate impiegabili è il discriminante con cui vengono scelti i flussimetri, in virtù della quantità che si prevede di impiegare.

Per la CO₂ è previsto di mandare una portata compresa tra 40 ml/min e 80 ml/min, mentre per O₂ e H₂ una portata inferiore a 10 ml/min: proprio a causa delle modeste quantità impiegate la scelta per il flussimetro deve cadere su strumenti in grado di offrire un'elevata precisione su questi valori.

Una volta stabiliti gli accoppiamenti si è passati alla taratura vera e propria: si collega l'uscita dei controllori di portata al fondo di un secondo flussimetro a bolle. La misurazione della portata di gas avviene misurando il tempo che impiegano le bolle nel percorrere un volume stabilito.

La portata di gas viene modificata tramite software di controllo. Per tarare correttamente il flussimetro bisogna assegnare almeno 4 o 5 valori di portata e per ognuno di questi si effettuano almeno 6 o 7 misurazioni. Per ogni valore di input si ottiene una media delle

misure effettuate, e a partire da questi valori viene costruito un grafico e tramite interpolazione viene ricavato il coefficiente angolare specifico per il gas e il flussimetro impiegati. In Figura 2.5 è riportato un esempio di grafico risultante dalla taratura di un *mass flow controller*.

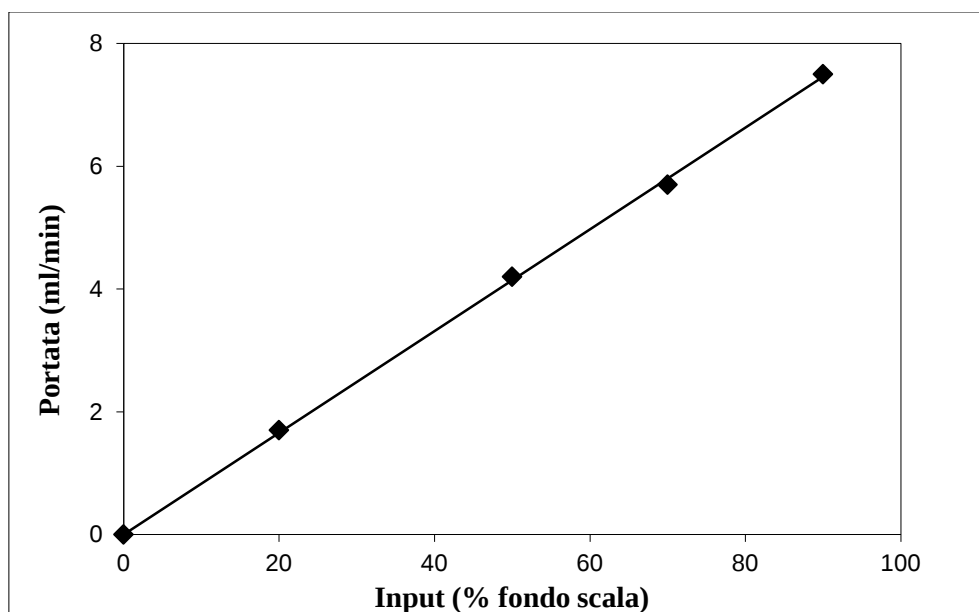


Figura 2.5: Retta di taratura per il mass flow controller MF-12, impiegato per il controllo della portata di idrogeno. In ascissa vi sono i valori di input, espressi in percentuale di fondo scala, in ordinata è riportata la portata erogabile.

In Tabella 2.3 è riportata sinteticamente la configurazione adottata per la maggior parte delle prove sperimentali compiute, correlata dai coefficienti angolari delle rette di taratura specifiche per ogni *mass flow controller*.

Tabella 2.3: Descrizione delle specie gassose erogate dallo specifico mass flow controller.

Mass Flow Controller	Gas impiegato	Coefficiente angolare [% fondo scala/(ml/min)]
MF-2	CO ₂	32.417
MF-3	O ₂	15.413
MF-12	H ₂	0.0828

Le variazioni che portano mutamenti alla configurazione standard verranno adeguatamente illustrate nel corso della trattazione.

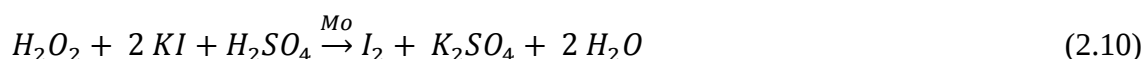
2.6 Procedure di titolazione

La determinazione della quantità di perossido di idrogeno e di acqua prodotti durante le prove sperimentali avviene rispettivamente mediante titolazione iodometrica e metodo di Karl Fischer, i quali verranno presentati di seguito.

2.6.1 Titolazione di H_2O_2

In questa sezione si desidera illustrare la tecnica di titolazione impiegata per determinare la quantità di perossido di idrogeno presente nei campioni che vengono analizzati.

La tecnica di titolazione impiegata in questa sede è detta titolazione iodometrica poiché consiste nella misurazione dello iodio molecolare prodotto dalla reazione di ossidazione tra perossido di idrogeno e ioduro di potassio (KI) in ambiente acido e in presenza di molibdeno (Mo):



Per stimare la quantità di iodio molecolare prodotto dalla reazione viene impiegato come titolante secondario il tiosolfato di sodio pentaidrato $Na_2S_2O_3 \cdot 5 H_2O$, il quale riduce lo iodio molecolare in ioduro:



La reazione determina il viraggio della colorazione della miscela verso una tonalità semi trasparente e l'esatto titolo di H_2O_2 è di difficile determinazione. Per questo motivo si aggiunge della salda d'amido, la quale determina una colorazione violacea della soluzione ed è possibile ripetere la titolazione con il tiosolfato con un'elevata precisione in quanto la miscela vira sensibilmente verso la trasparenza.

La concentrazione di perossido di idrogeno presente nel campione viene quindi determinata indirettamente conoscendo la quantità di tiosolfato impiegata nella titolazione e il volume della soluzione analizzata:

$$M_{H_2O_2} = \frac{1}{2} \frac{M_{Na_2S_2O_3} \cdot V_{Na_2S_2O_3}}{V_{H_2O_2}} \quad (2.12)$$

Dove

$M_{H_2O_2}$ è la molarità della soluzione di perossido di idrogeno, $\left[\frac{mol}{l}\right]$

$M_{Na_2S_2O_3}$ è la molarità della soluzione di tiosolfato, $\left[\frac{mol}{l}\right]$

$V_{Na_2S_2O_3}$ è la quantità di titolante impiegato, $[l]$

$V_{H_2O_2}$ è il volume della soluzione di H_2O_2 analizzata, $[l]$.

Di seguito viene presentata l'intera procedura adottata per la determinazione della quantità di perossido di idrogeno.

Un campione della soluzione di H_2O_2 nella quantità di 0.5 ml viene prelevato dall'ambiente di reazione ed inserito in un becher o una beuta, ed esso viene diluito con circa 20 ml d'acqua deionizzata in modo da bagnare le pareti e portare sul fondo eventuali tracce del campione deposte sulle stesse. Il contenitore in cui avviene la titolazione è provvisto di un'ancora magnetica per permettere l'agitazione della fase liquida presente al suo interno.

Alla soluzione vengono aggiunti 5 ml di ioduro di potassio e circa 1.5 ml di molibdato, dopodiché la beuta o il becker viene posizionato sopra un agitatore magnetico posto in funzione. La contemporanea presenza di ioduro di potassio e di molibdeno fa sì che la miscela diventi di colore giallastro a seconda del titolo di perossido di idrogeno presente in essa.

Si pone la fase liquida in agitazione sotto un titolatore elettronico contenente il tiosolfato di sodio pentaidrato, che viene aggiunto in piccole quantità alla miscela finché non si osserva il viraggio verso una tonalità semi trasparente.

A questo punto si inserisce un'ultima sostanza impiegata come indicatore, la salda d'amido, nella quantità di 1.5 ml per mezzo della quale il liquido diventa di colore viola. Viene dosato il tiosolfato di sodio finché si osserva la scomparsa della colorazione e la soluzione diventa trasparente.

Si descrive ora la procedura utilizzata per la preparazione delle sostanze impiegate come titolanti.

- Il tiosolfato di sodio utilizzato viene prodotto inserendo circa 0.5 g di tiosolfato pentaidrato ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) in una beuta contenente 500 ml di acqua deionizzata.
- La salda d'amido impiegata come indicatore si ottiene riscaldando 50 ml di acqua deionizzata all'interno di un becher a circa 100°C e introducendo la salda d'amido fino alla saturazione (circa 1.5 g).
- La soluzione di ioduro di potassio viene prodotta introducendo 2g di KI all'interno di una beuta contenente circa 50 ml di acqua deionizzata.
- Il molibdato si ottiene inserendo 0,125 g di sale di molibdeno e 2,4 ml di acido solforico (H_2SO_4) all'interno di una beuta contenente 100 ml di acqua deionizzata.

La soluzione di ioduro di potassio deve essere prodotta ad ogni nuovo ciclo di titolazioni poiché tale soluzione si degrada con il passare del tempo. Le altre soluzioni usate come titolanti possono essere utilizzate fino a 10 giorni prima che si accusino tali problemi.

2.6.2 Titolazione di H_2O

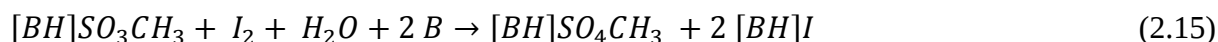
L'analisi del titolo di acqua presente nei campioni analizzati viene eseguita tramite il metodo di Karl Fischer, il quale consente di rilevare tracce di acqua con una sensibilità di alcune parti

per milione. La procedura si basa sull'ossidazione dell'anidride solforosa ad opera dello iodio, osservata originariamente da Robert Bunsen per una soluzione non acquosa:



La procedura di titolazione stabilita da Karl Fischer viene condotta in un solvente anidro, generalmente metanolo, in presenza di una base capace di neutralizzare l'acido solforico prodotto dalla reazione e di creare una soluzione tampone che stabilizzi il pH su valori ottimali per lo svolgersi della reazione, compresi tra 5 e 7; a tal fine la base impiegata è la dietanolammina. Inizialmente venne scelta la piridina, prima che se ne determinasse l'elevata tossicità e l'instabilità rispetto all'ambiente di reazione.

La reazione avviene in due stadi: nel primo il metanolo reagisce con l'anidride solforosa a dare un monometil-solfito che viene successivamente ossidato dallo iodio nel secondo passaggio:



Dove "B" è la base utilizzata, la dietanolammina. Diversi studi cinetici di Bruttel *et al.* hanno dimostrato che la reazione è del primo ordine rispetto a tutti e tre i reagenti ed è indipendente dalla concentrazione della base impiegata. Essa può quindi essere impiegata in eccesso in quanto la sua funzione fondamentale è di provvedere con un effetto tampone sull'ambiente di reazione.

Il punto di viraggio è rilevato automaticamente per via amperometrica tramite un doppio elettrodo di platino immerso nella soluzione anodica, mantenendo una corrente costante tra i due. All'immissione del campione la miscela contiene molto I^- e poco I_2 e vi è passaggio di corrente, al punto di equivalenza invece si ha un eccesso di iodio molecolare che provoca di conseguenza una brusca caduta di tensione, rilevata dagli elettrodi.

La determinazione della quantità di acqua è molto complessa in quanto la soluzione analizzata è composta prevalentemente da metanolo, il quale è fortemente igroscopico ed assorbe molto velocemente l'umidità presente nell'ambiente. A tal fine è stato necessario sviluppare una procedura sistematica che possa minimizzare l'errore relativo all'introduzione del campione nel titolatore, prevedendo di effettuare gli stessi passaggi per ogni campionamento: in tal modo le analisi sono esentate dalle problematiche descritte in quanto l'acqua assorbita è pressappoco la medesima ad ogni analisi.

Il campione prelevato dall'ambiente di reazione è posto in un vial il quale viene repentinamente tappato e spostato di fronte al titolatore. Successivamente si prelevano 0.5 ml della soluzione e si avvia la titolazione, inserendo il campione da analizzare avendo

l'accortezza di immettere il liquido esattamente all'interno della soluzione anionica presente, in quanto eventuali tracce depositate sulle pareti potrebbero non essere rilevate.

La taratura dello strumento deve essere effettuata ogni giorno mediante la titolazione di 10 μ l di acqua bidistillata, la procedura va ripetuta almeno tre volte e viene calcolato il valore medio della quantità di titolante impiegato nel processo.

2.6.3 Convenzione sui risultati

I risultati ottenuti in questo lavoro di Tesi sono espressi in termini di molarità della soluzione di H₂O₂ o di H₂O analizzata. La molarità della soluzione di perossido di idrogeno è calcolata come:

$$M_{H_2O_2} = \frac{V_{Na_2S_2O_3} \cdot M_{Na_2S_2O_3}}{2 \cdot V_{H_2O_2}}, \quad (2.16)$$

Dove

$V_{Na_2S_2O_3}$ è il volume di titolante (tiosolfato) utilizzato [ml],

$M_{Na_2S_2O_3}$ è la molarità della soluzione di tiosolfato [mol/ml],

$V_{H_2O_2}$ è il volume della soluzione di H₂O₂ analizzata [ml].

La molarità della soluzione di acqua è definita come:

$$M_{H_2O} = \frac{V_{titol} \cdot fc}{PM_{H_2O} \cdot V_{H_2O}}, \quad (2.17)$$

Dove

V_{titol} è il volume di titolante utilizzato [ml],

PM_{H_2O} è il peso molecolare dell'acqua [g/ml],

$V_{H_2O_2}$ è il volume della soluzione di H₂O analizzata [ml],

fc è il fattore di conversione risultante dalla taratura giornaliera del titolatore Karl Fischer [g/ml], esprimibile come

$$fc = \frac{0.01 \text{ g}}{\text{media delle tarature (ml)}}. \quad (2.18)$$

Il valore presente al denominatore dell'equazione (2.18) è la media delle tarature giornaliere del titolatore Karl Fischer, [ml]. Ciò permette di correlare la massa di acqua bidistillata impiegata nella taratura (10 μ l pari a 0.01g) con il valore medio della quantità di titolante necessaria.

La selettività della reazione rispetto al perossido di idrogeno è definita attraverso la seguente equazione:

$$S = 100 \frac{n_{H_2O_2}}{n_{H_2O_2} + n_{H_2O}} \quad (2.19)$$

Dove

$n_{H_2O_2}$ è la quantità di perossido di idrogeno prodotto [moli],

n_{H_2O} è la quantità di acqua prodotta [moli].

Capitolo 3

Sistema semi batch: risultati sperimentali

In questo capitolo si desidera descrivere i risultati sperimentali ottenuti dalle prove condotte impiegando un reattore di vetro conducendo le reazioni in un sistema semi batch. I dati ottenuti relativi ai diversi test sperimentali condotti servono ai fini di stimare le produzione di perossido di idrogeno impiegando diversi catalizzatori e modificando le condizioni fisiche al fine di individuare i parametri principali con i quali incrementare la sintesi di H_2O_2 .

3.1 Introduzione alle prove sperimentali

Le prove sperimentali condotte in questa sede hanno come scopo l'implementazione di un sistema semi batch a pressione atmosferica e lo studio dell'attività dei catalizzatori rispetto alla reazione di sintesi diretta di perossido di idrogeno. Come già descritto precedentemente, la scelta di tale sistema è importante dal punto di vista economico ed ambientale perché comporta un risparmio energetico considerevole soprattutto nei confronti delle condizioni di temperatura e pressione adottate.

L'interesse di questa trattazione è rivolto anche allo studio della produzione di H_2O_2 catalizzata sulla superficie del disco di palladio, in quanto esso è dotato di un'elevata area superficiale e di conseguenza è possibile stimare le proprietà che possiede la superficie di esposizione in rapporto alla portata delle specie reagenti alimentate al reattore. In aggiunta è possibile determinare gli effetti del palladio di bulk sulla reazione di sintesi, compito per il quale il disco rappresenta il candidato ottimale in quanto nei normali catalizzatori supportati il metallo non è uniformemente distribuito come in questo caso bensì è disperso e difficile da quantificare.

La conduzione ottimale delle reazioni è stata decisa dopo aver stabilito se il sistema costituito fosse in grado di produrre risultati coerenti e se fosse in grado di replicare tali valori ripetendo la prova mantenendo le medesime condizioni operative. A tal fine sono stati impiegati due catalizzatori commerciali: pallet di palladio supportato su allumina e polvere di pellet supportato su carbone. Con tali catalizzatori sono stati ricercati i principali parametri che governano la sintesi di perossido di idrogeno e ed è stata individuata la procedura sperimentale adatta al sistema in uso prima di procedere con il disco di palladio.

3.2 Pellet di palladio supportato su allumina

Di seguito verranno descritte le prove effettuate impiegando il catalizzatore sotto forma di pellet di palladio supportato su allumina (0.5 % ponderale).

I test sperimentali vengono effettuati su un catalizzatore commerciale in modo da sviluppare la procedura da impiegare per impostare la reazione e soprattutto per individuare la composizione ottimale dell'alimentazione.

Il pellet di palladio di allumina è un catalizzatore molto adatto allo studio che si vuole compiere in quanto esso è facilmente maneggiabile e non sporca il reattore, è infatti possibile fissare i pellet alla strumentazione presente nel sistema senza correre il rischio che avvengano urti che potrebbero comportare la polverizzazione parziale degli stessi con conseguente invalidazione della prova sperimentale.

Il catalizzatore in esame possiede una struttura del tipo *shell*, ovvero la presenza della specie catalitica (palladio) è dispersa solo nella parte esterna del supporto costituito da allumina. Questa caratteristica permette di escludere l'effetto negativo prodotto dall'eventuale presenza di un meccanismo di *mass transfer* limitante dovuto alla diffusione dei reagenti all'interno del catalizzatore stesso.

Il flusso in ingresso al reattore è composto da tre specie allo stato gassoso: ossigeno, idrogeno ed anidride carbonica, si possono pertanto variare le quantità relative ed assolute compatibilmente con il vincolo di lavorare in condizioni di sicurezza. L'ostacolo più rilevante è infatti rappresentato dall'elevata esplosività della miscela.

Per queste prove vengono impiegati 13 pellet per un totale di 0.6335g, in questo modo il palladio globalmente presente è 0.0032g in un volume costituito da 150 ml di metanolo.

3.2.1 Effetto della composizione dell'alimentazione

Le prove illustrate in questa sezione hanno l'intento di determinare l'effetto della composizione dell'alimentazione – relativa e totale – sulla produzione di perossido di idrogeno. Esse sono state eseguite a temperatura ambiente e pressione atmosferica mantenendo costante l'agitazione del sistema. La sequenza dei test sperimentali condotti è riportata in Tabella 3.1, nella quale viene riportata la composizione della miscela gassosa alimentata al reattore.

Tabella 3.1: Descrizione delle prove condotte correlate delle specifiche composizioni dell'alimentazione.

Numero prova:	Portata CO ₂ [ml/min]	Portata O ₂ [ml/min]	Portata H ₂ [ml/min]	Concentrazione H ₂
1	40	6	4	8%
2	0	72	3	4%
3	0	72	6	7.69%

Si può osservare che la scelta di non impiegare anidride carbonica per le ultime due prove porta all'aumento della portata di ossigeno, in quanto l'assenza di un gas inerte nel sistema di reazione costringe ad una maggiore attenzione nel lavorare al di sotto dai limiti di esplosività, i quali per la miscela a due componenti corrisponde al rapporto molare tra O_2 e H_2 di 96 : 4. In Figura 3.1 e Figura 3.2 sono illustrati rispettivamente l'andamento della produzione di perossido di idrogeno e di acqua, entrambi espressi in termini di molarità.

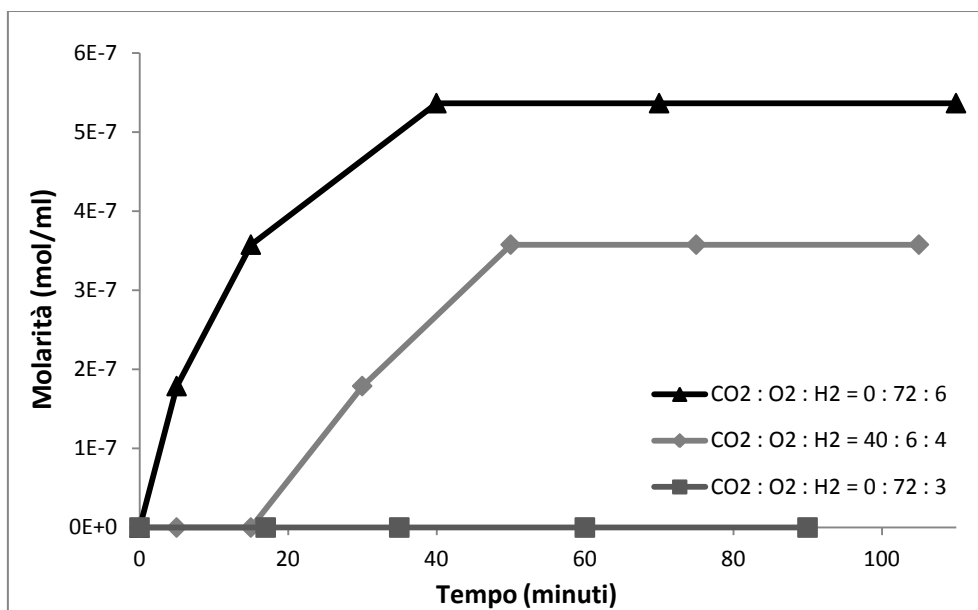


Figura 3.1: Rappresentazione dell'andamento della produzione di H_2O_2 nel tempo, espressa in moli/ml.

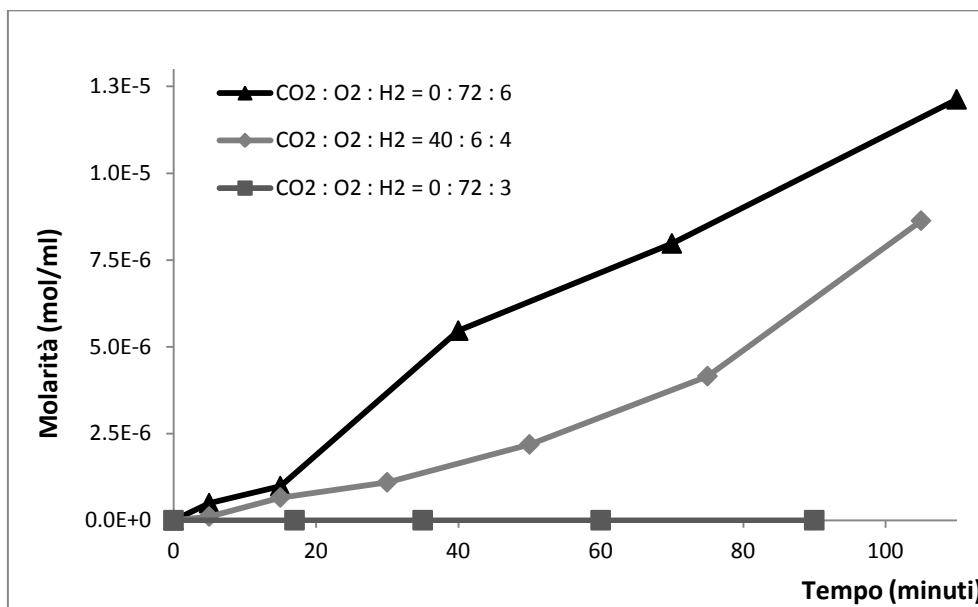


Figura 3.2: Rappresentazione dell'andamento della produzione di H_2O nel tempo, espressa in moli/ml.

Nel caso di assenza di CO_2 non sono misurate né H_2O , né H_2O_2 . Negli altri due esperimenti si registra un comportamento analogo, ovvero la produzione di perossido di idrogeno aumenta

quasi linearmente con il tempo per 50 minuti circa per poi assestarsi ad un valore costante, il quale è di $3.576 \cdot 10^{-7}$ mol/ml per il primo test sperimentale (composizione $CO_2 : O_3 : H_2 = 40 : 6 : 4$) e $5.364 \cdot 10^{-7}$ mol/ml per il terzo test (composizione $CO_2 : O_3 : H_2 = 0 : 72 : 6$).

La sintesi di acqua, dovuta alle tre reazioni secondarie di sintesi diretta, idrogenazione e decomposizione, segue un andamento crescente con il passare del tempo per le due prove suddette, in cui il valore riportato alla fine degli esperimenti è di $8.631 \cdot 10^{-6}$ mol/ml per il primo test sperimentale e $7.844 \cdot 10^{-5}$ mol/ml per il terzo.

La selettività delle tre reazioni rispetto alla produzione di perossido di idrogeno al termine della prova sperimentale sono rispettivamente:

- 1) 6.4%
- 2) 0%
- 3) 6.3%

In Tabella 3.2 vi è la descrizione riassuntivi dei risultati sperimentali.

Tabella 3.2: Descrizione dei risultati sperimentali ottenuti.

Numero prova:	Portata CO_2 [ml/min]	Portata O_2 [ml/min]	Portata H_2 [ml/min]	Produzione H_2O_2 [mol/ml]	Produzione H_2O [mol/ml]	Selettività %
1	40	6	4	$3.576 \cdot 10^{-7}$	$8.631 \cdot 10^{-6}$	6.4
2	0	72	3	0	0	0
3	0	72	6	$5.364 \cdot 10^{-7}$	$7.844 \cdot 10^{-5}$	6.3

Si può constatare come ci sia un doppio contributo che influisce sulla produzione di perossido di idrogeno. Confrontando le prime due prove si può dedurre che la presenza di anidride carbonica influisca positivamente sul processo grazie alla capacità di rendere più acido il sistema e quindi stabilizzare l' H_2O_2 prodotta: la CO_2 che si dissolve nel metanolo forma acido carbonico in presenza di acqua, riducendo il pH del sistema. E' stato dimostrato da Menegazzo *et al.* (2009) che la presenza di un basso valore di pH stabilizza l' H_2O_2 sintetizzata limitando le reazioni di idrogenazione e decomposizione che portano al consumo del perossido di idrogeno stesso.

La terza prova sperimentale dimostra che l'effetto potenzialmente negativo dovuto dell'assenza di anidride carbonica è controbilanciato dall'aumento della portata di H_2 del 25%. Si può constatare come una maggiore quantità di idrogeno comporti direttamente un'elevata produzione di H_2O_2 rispetto al primo caso trattato: tale considerazione consente pertanto di stabilire come procedere nelle successive prove sperimentali nel caso non dovesse manifestarsi una resa di H_2O_2 soddisfacente. Non è però auspicabile operare solo attraverso un banale aumento della quantità di idrogeno introdotto nel reattore, in quanto bisogna fare attenzione soprattutto ad evitare di porre il sistema in condizioni a rischio di esplosione.

L'impiego dei pellet di palladio supportato su allumina nel sistema semi-batch è in grado di restituire dei valori attendibili, a dimostrazione che la procedura adottata per impostare la reazione e il reattore stesso sono adatti per lo studio che si vuole compiere in questa sede.

Nel corso delle prove sperimentali condotte è stato possibile individuare nella composizione dell'alimentazione un parametro chiave da poter modificare per aumentare la sintesi di H_2O_2 , in particolare è stato possibile osservare gli effetti di una variazione della portata di idrogeno e di anidride carbonica.

I test effettuati possono quindi essere considerati soddisfacenti, ma prima di poter testare il disco di palladio policristallino si è deciso di verificare ulteriormente la capacità del sistema di produrre dati coerenti e riproducibili impiegando un terzo catalizzatore diverso dai due precedenti.

3.3 Palladio supportato su carbone

Nelle prove sperimentali descritte in questa sezione è stato impiegato come catalizzatore il palladio supportato su carbone, sotto forma di polvere. E' infatti necessario effettuare una seconda verifica per stimare l'efficacia dell'apparato sperimentale ed individuarne le eventuali problematiche.

Il quantitativo di catalizzatore introdotto è pari a 0.1g, di conseguenza il palladio supportato su carbone globalmente presente nel volume di reazione di 150 ml di metanolo è di 0.05g; questo perché il catalizzatore è impregnato di acqua per il 50% del proprio peso.

Le portate dei gas sono le seguenti: 2 ml/min per l'idrogeno e 48 ml/min per l'ossigeno, la prova è stata attuata una volta determinata la riproducibilità dei dati sperimentali impiegando questo catalizzatore. Il test sperimentale è stato condotto a temperatura ambiente e a pressione atmosferica.

In Figura 3.3 è illustrato l'andamento della sintesi di H_2O_2 in termini di molarità, a confronto con l'andamento della produzione di H_2O .

La quantità di perossido di idrogeno aumenta costantemente, dimostrando una dipendenza quasi lineare con il tempo. Al termine della prova sperimentale la molarità della soluzione di H_2O_2 prodotta è pari a $8.403 \cdot 10^{-6}$ mol/ml mentre la molarità della soluzione di H_2O ottenuta è $4.478 \cdot 10^{-5}$ mol/ml.

Dai profili ottenuti risulta evidente come il Palladio supportato su carbone favorisca molto di più le reazioni secondarie, nelle quali viene prodotta acqua tramite sintesi diretta, idrogenazione o decomposizione, rispetto alla sintesi di perossido di idrogeno: quasi un ordine di grandezza di differenza.

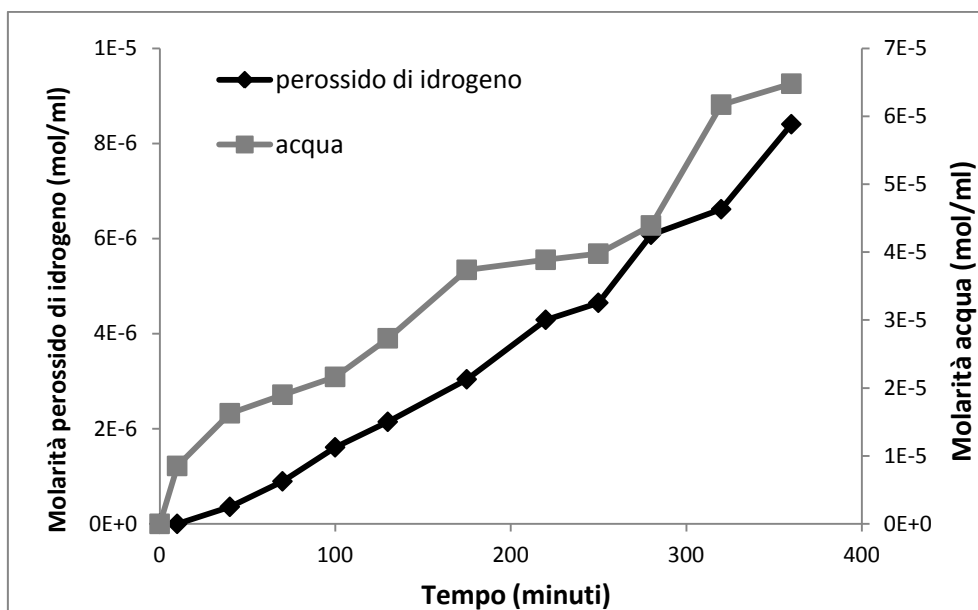


Figura 3.3: Confronto tra la produzione di H_2O_2 e H_2O nel tempo.

La selettività della reazione rispetto al perossido di idrogeno, al termine del test sperimentale, è del 10.7%.

3.3.1 Effetto della portata di idrogeno

In questa sezione si desidera descrivere l'andamento della produzione di H_2O_2 variando la portata di idrogeno alimentata al reattore. Nel corso degli studi illustrati nelle sezioni precedenti è risultato essere determinante il controllo della quantità del reagente limitante presente nel reattore per ottenere la sintesi del prodotto richiesto e minimizzare le reazioni indesiderate.

Il test sperimentale è stato compiuto mantenendo costanti la portata di ossigeno a 48 ml/min e la velocità di agitazione, conducendo la prova a temperatura ambiente e a pressione atmosferica. La sequenza delle azioni intraprese è riportata in Tabella 3.3.

Tabella 3.3: Descrizione delle prove condotte correlate delle specifiche composizioni dell'alimentazione.

Sequenza prova:	Tempo [min]	Portata O_2 [ml/min]	Portata H_2 [ml/min]	Concentrazione H_2
1	0	48	2	4%
2	220	48	1	2%
3	380	48	4	8%

In Figura 3.4 è riportata la produzione di perossido di idrogeno espressa in termini di molarità, comprendente l'indicazione della miscela alimentata.

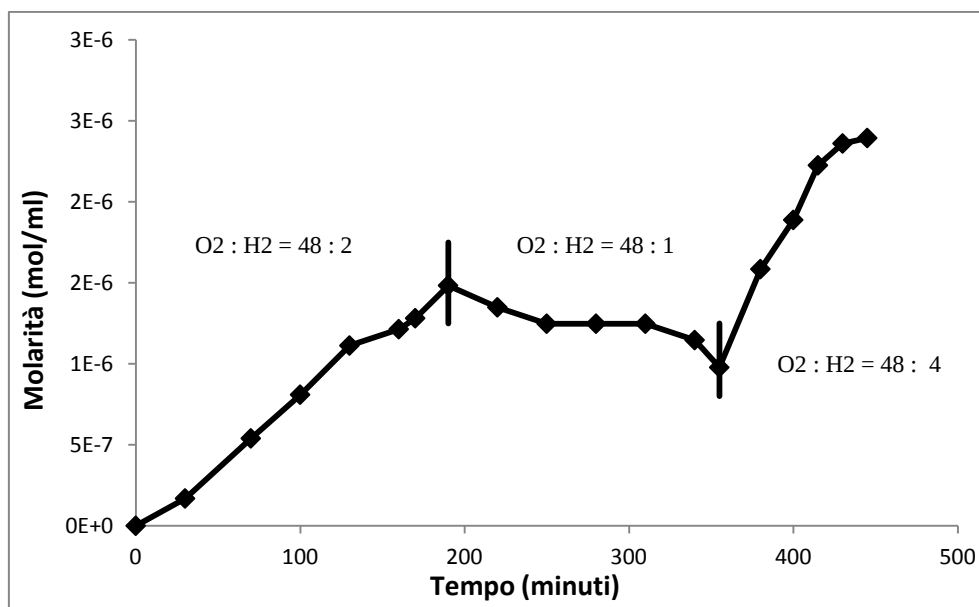


Figura 3.4: Andamento della produzione di H_2O_2 nel tempo, espressa in moli/ml.

Nella prima fase si osserva una produzione di H_2O_2 nella quantità di $1.837 \cdot 10^{-6}$ mol/ml in 190 minuti, valore che si riduce al termine della seconda fase a $9.778 \cdot 10^{-5}$ mol/ml in un lasso di tempo di 165 minuti. Infine nella terza fase la molarità raggiunta è di $2.934 \cdot 10^{-6}$ mol/ml nei finali 90 minuti di reazione. In Tabella 3.4 sono riepilogati i valori ottenuti.

Tabella 3.4: Descrizione riassuntiva dei dati di produttività ottenuti.

Sequenza prova:	Portata H_2 [ml/min]	Soluzione di H_2O_2 prodotta [mol/ml]	Velocità di produzione [mol/(ml · min)]
1	2	$1.837 \cdot 10^{-6}$	$7.809 \cdot 10^{-9}$
2	1	$- 5.058 \cdot 10^{-7}$	$- 3.065 \cdot 10^{-9}$
3	4	$1.416 \cdot 10^{-6}$	$1.574 \cdot 10^{-8}$

Si può osservare che la quantità di idrogeno somministrata al sistema è molto importante, difatti una riduzione del reagente limitante provoca direttamente una diminuzione della produzione di H_2O_2 . Ciò può significare che il parametro fondamentale per la conduzione della reazione di sintesi è appunto la quantità di H_2 immessa nel sistema: a prova di questa considerazione si osservi come il raddoppio della portata del reagente (rispetto alla condizione iniziale) porti ad un profilo di molarità caratterizzato da una pendenza maggiore.

Esiste una precisa equivalenza tra la pendenza della curva che illustra l'andamento della produzione di perossido di idrogeno nel tempo e la velocità con cui viene sintetizzato il prodotto: come si può constatare dal confronto con i dati riportati nella tabella precedente, ad una maggiore pendenza nel grafico corrisponde un incremento di H_2O_2 . Di conseguenza l'aumento repentino dell'inclinazione della curva che si può osservare nella terza fase

sperimentale è dovuto ad una accelerazione della velocità di reazione in quanto viene prodotta una quantità maggiore di H_2O_2 a parità di tempo.

La diminuzione del perossido nella seconda fase è probabilmente causata dalla reazione di idrogenazione, il cui effetto sulla reazione globale è tanto maggiore più ci si avvicina alla conversione totale dell'idrogeno. L'effetto è il medesimo che si presenta in questa circostanza, infatti il reagente limitante viene ridotto del 50% rispetto alla portata iniziale e viene consumato in tempi brevi.

3.3.2 Osservazioni

Le prove sperimentali condotte hanno avuto come obiettivo la dimostrazione dell'efficienza della procedura sperimentale condotta, come controprova dei precedenti test condotti impiegando il catalizzatore a base di palladio supportato su allumina. Dai dati ottenuti il sistema di reazione in semi-batch risulta essere efficiente e versatile, potendo variare le portate di reagenti nel corso della stessa prova.

E' stato possibile individuare nella portata di idrogeno alimentata al reattore il parametro fondamentale da modificare per incrementare la produzione di H_2O_2 ed è stata stimata una corrispondenza tra la velocità (portata) di alimentazione del reagente limitante e la velocità di reazione stessa: tale relazione non è lineare ma segue una legge di tipo esponenziale, quindi può risultare un parametro molto versatile da sfruttare per massimizzare la sintesi di perossido di idrogeno a parità degli altri gas introdotti.

In conclusione, gli esperimenti effettuati fin'ora sono riusciti a definire la procedura sperimentale e le condizioni preferibili per condurre la reazione: è quindi possibile impiegare il disco di palladio policristallino con la certezza di impiegarlo in un sistema dall'efficienza comprovata.

3.4 Disco di palladio policristallino

Il disco di palladio policristallino è stato testato con le condizioni operative riportate in Tabella 3.5 al fine di stimarne l'attività, conducendo le prove a temperatura ambiente e a pressione atmosferica e mantenendo la medesima velocità di agitazione per tutti i test sperimentali.

Tabella 3.5: Descrizione delle condizioni operative adottate per ogni prova.

Numero prova:	Portata CO_2 [ml/min]	Portata O_2 [ml/min]	Portata H_2 [ml/min]	Concentrazione H_2
1	40	6	4	8%
2	0	48	2	4%
3	0	48	4	7.69%

Non è stato possibile riscontrare alcun dato che lasciasse presumere la presenza di attività da parte del catalizzatore in esame, poiché in nessuna prova non si è osservata la produzione né di H_2O_2 né di H_2O .

Le prove precedenti hanno permesso di indicare alcuni parametri con i quali è possibile incrementare la quantità di perossido di idrogeno sintetizzata, uno dei quali è la portata di reagente limitante introdotta nel sistema. Le condizioni operative precedentemente impiegate si sono dimostrate inadatte per l'esperimento e quindi si è provveduto a progettare una nuova sequenza per condurre il test sperimentale, concernente l'incremento delle portate di gas al reattore nel caso non si dovesse osservare produzione di H_2O_2 .

Nella necessità di dover aumentare la portata di H_2 fino al 150% della quantità iniziale si è deciso di cambiare i *mass flow controller* impiegati normalmente per i gas in modo da permettere l'impiego di portate maggiori. I flussi di O_2 e CO_2 devono essere anch'essi aumentati proporzionalmente a quello del gas reagente in quanto i limiti di esplosività della miscela impongono seri vincoli di sicurezza e si è preferito non superare una portata di H_2 di 10 ml/min. Per ogni variazione di portate si è tenuta sotto osservazione la reazione per almeno 60 minuti, le condizioni operative adottate sono riportate in Tabella 3.6.

Tabella 3.6: Descrizione delle condizioni operative adottate per ogni sequenza.

Sequenza prova:	Portata CO_2 [ml/min]	Portata O_2 [ml/min]	Portata H_2 [ml/min]	Concentrazione H_2
1	50	7.5	5	8%
2	60	9	6	8%
3	80	12	8	8%
4	100	15	10	8%

In Figura 3.5 viene riportato il profilo di produzione di H_2O_2 assieme alle portate di idrogeno impiegate.

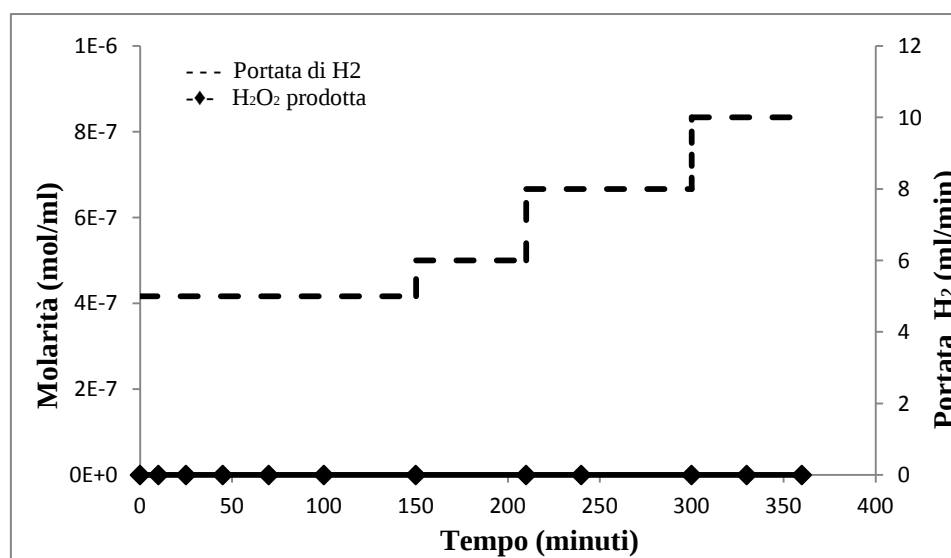


Figura 3.5: Andamento della produzione di H_2O_2 nel tempo, espressa in moli/ml.

Come si può osservare non viene prodotta H_2O_2 neppure aumentando drasticamente la quantità di idrogeno alimentata al sistema. Similmente non viene prodotta neppure H_2O : ciò implica che il disco di palladio policristallino non è impiegabile in un sistema a pressione atmosferica e a temperatura ambiente.

3.5 Conclusioni e investigazioni proposte

I test sperimentali condotti impiegando il catalizzatore sotto forma di pellet di Pd su allumina e in forma granulare di Pd su carbone hanno dato risultati soddisfacenti, permettendo di individuare la possibilità di operare a pressione atmosferica e a temperatura ambiente per produrre perossido di idrogeno.

Le indagini compiute hanno individuato nella quantità di idrogeno alimentata al reattore il parametro fondamentale da impiegare per aumentare la produzione di H_2O_2 seppur nella necessità di condurre la reazione in condizioni di sicurezza.

In ultima, la procedura semi-batch si è dimostrata adeguata e in grado di produrre risultati riproducibili impiegando catalizzatori attivi in questo sistema. Un aspetto negativo riscontrato durante i test sperimentali è la constatazione della quantità di sottoprodotto (H_2O) sintetizzato durante il processo: su tale problema è possibile intervenire mediante l'aggiunta di acidi in grado di stabilizzare il perossido di idrogeno ed evitare che si trasformi in acqua.

La conduzione della reazione di sintesi a pressione atmosferica risulta essere inefficace impiegando il disco di palladio policristallino in quanto non viene prodotta né acqua né perossido di idrogeno, malgrado entrambe le reazioni di sintesi di queste due sostanze siano avvantaggiate dal catalizzatore.

La conclusione che si può trarre per la mancanza di attività da parte del disco di palladio policristallino è che la scarsa solubilizzazione dei gas all'interno del metanolo abbia un effetto determinante sull'economia della reazione.

La concentrazione di H_2 e O_2 presenti in soluzione non è in grado di generare una velocità di reazione sufficiente in relazione alla superficie catalitica presentata dal disco di palladio, a questo problema si potrebbe porre rimedio aumentando di alcuni ordini di grandezza la superficie attiva e quindi il catalizzatore (ma tale via risulta fisicamente impraticabile) oppure incrementando la concentrazione dei gas.

Non è stato possibile definire l'effetto del palladio di bulk del catalizzatore a causa della totale assenza di dati sperimentali ottenuti, in quanto i gas per poter reagire nel bulk dovrebbero prima diffondere attraverso la superficie esterna: tale fenomeno non avviene, pertanto l'attività del palladio di bulk rimane sconosciuta.

Non è da escludere la possibilità che il disco sia totalmente inattivo a causa di fenomeni di disattivazione intercorsi durante l'impiego del catalizzatore in reazioni precedenti compiute prima che venisse applicato in questa trattazione.

A fronte dei risultati ottenuti in questa sede, si è deciso di condurre la reazione di sintesi diretta di H_2O_2 in un reattore nel quale si possa aumentare la pressione a discrezione delle necessità operative in modo da incrementare la solubilità dei reagenti e quindi la velocità di reazione.

La scelta è ricaduta su un sistema batch nel quale si impiega un'autoclave capace di gestire pressioni interne molto elevate, la descrizione del sistema e dei risultati sperimentali sono trattate dettagliatamente nei capitoli successivi.

Capitolo 4

Descrizione del sistema batch

In questo capitolo si desidera illustrare il sistema batch impiegato nella conduzione della sintesi diretta di H_2O_2 , descrivendo sia l'apparato reattoristico che il sistema di controllo. Si pone l'attenzione sulla disposizione dei catalizzatori impiegati e sulla procedura adottata per la conduzione delle prove sperimentali, in ultima si descrivono le problematiche affrontate nella gestione della pressione interna e sulla risoluzione delle stesse.

4.1 Descrizione dell'apparato sperimentale

I test catalitici sono condotti in un reattore prodotto da *Autoclave Engineers*, esso possiede una capacità nominale di 120 ml ma a causa della strumentazione presente all'interno (agitatore, catalizzatore e suo supporto, termocoppia, linea di prelievo del campione, linea di emissione dell'idrogeno) il volume effettivo è ridotto a circa 100 ml. In Figura 4.1 è raffigurato il reattore impiegato in questa trattazione.

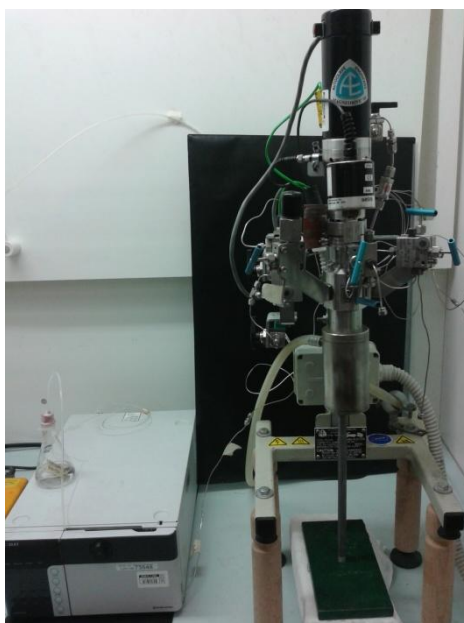


Figura 4.1: Rappresentazione dell'apparato sperimentale.

Il reattore possiede un sistema di agitazione a trascinamento magnetico *Autoclave EngineersMagneDrive* in cui la rotazione dei magneti esterni induce al movimento i magneti

interni connessi all'albero. L'agitazione è infine fornita da una girante radiale di politetrafluoroetilene (PTFE): tale materiale risulta essere ottimale per i test sperimentali compiuti in questa sede poiché è inerte nei confronti della reazione.

L'autoclave è inoltre fornita di una camicia di raffreddamento percorsa da acqua corrente, che permette di contenere la temperatura interna in un intervallo tra 13 e 19°C: in questo modo la reazione può essere condotta mantenendola costantemente a temperatura ambiente. La misurazione della temperatura interna è condotta da una termocoppia la cui precisione è del decimo di grado centigrado.

In Figura 4.2 è illustrato uno schema dell'intero apparato sperimentale, mentre in Tabella 4.1 sono descritte le apparecchiature utilizzate.

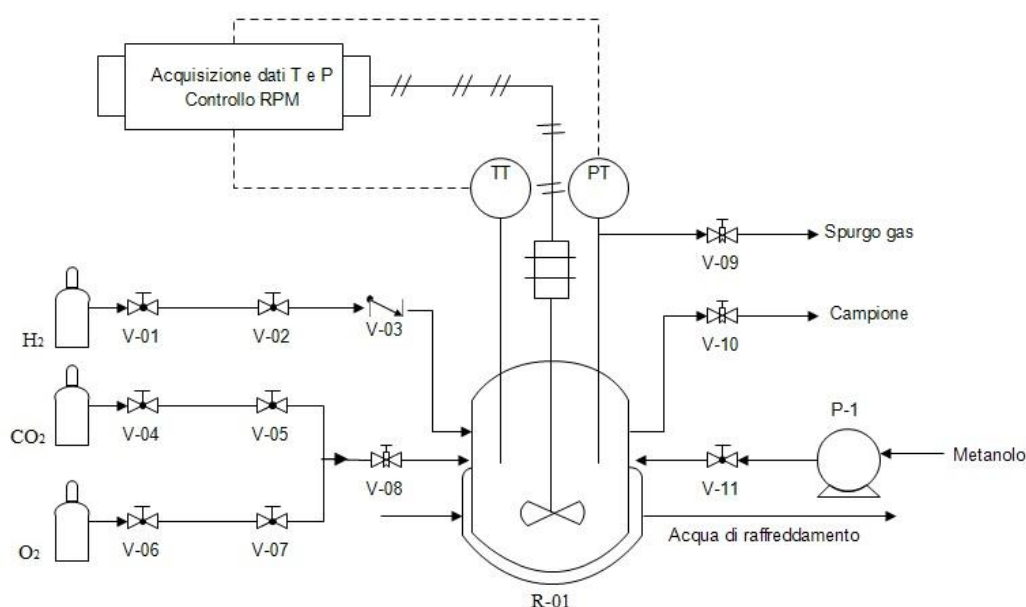


Figura 4.2: Rappresentazione schematica dell'apparato sperimentale.

Tabella 4.1: descrizione delle apparecchiature presenti.

Nome	Descrizione
P-01	Pompa HPLC
R-01	Reattore
V-01	Valvola a sfera
V-02	Valvola a sfera
V-03	Valvola di non ritorno
V-04	Valvola a sfera
V-05	Valvola a sfera
V-06	Valvola a sfera
V-07	Valvola a sfera
V-08	Valvola a spillo
V-09	Valvola a spillo
V-10	Valvola a spillo
V-11	Valvola a sfera

L'autoclave è composta da acciaio inossidabile *AISI 136* con un sottile film di ossido di cromo impiegato come barriera protettiva che permette al tempo stesso di mantenere stabile il perossido di idrogeno prodotto, molto reattivo con il ferro.

Il reattore è dotato di 6 porte utilizzabili a seconda delle esigenze come ingressi, uscite e per un eventuale serpentino di raffreddamento. La configurazione delle porte è stata mantenuta costante durante l'intera esperienza ed è rappresentata in Tabella 4.2.

Tabella 4.2: Descrizione dell'impiego di ciascun ingresso presente nel reattore..

Numero porta	Descrizione dell'impiego
1	Ingresso H ₂
2	Ingresso CO ₂ e O ₂
3	Ingresso liquido
4	Prelievo campione
5	Termocoppia
6	Sfiato gas

I gas vengono alimentati direttamente da bombole, le quali sono presenti esternamente al laboratorio per motivi di sicurezza. L'immissione di H₂ viene controllata attraverso una prima valvola a sfera che garantisce la tenuta (V-01), da qui la linea continua per qualche metro e seguono una valvola a spillo di regolazione (V-02) ed una di non ritorno per evitare il *back mixing* (V-03). Le linee di CO₂ e O₂ sono anch'esse dotate ciascuna di una valvola a sfera (rispettivamente V-04 e V-05) posta direttamente sulla bombola e di un'altra valvola (V-06 e V-07), esse convergono verso un'unica porta attraverso una valvola a spillo (V-08).

In caso di un aumento incontrollato di pressione il reattore è dotato di un disco di rottura come dispositivo di sicurezza di emergenza.

Tutte le linee di alimentazione dei gas al reattore, per il prelievo del campione e lo sfiato delle specie gassose sono costituite di acciaio inossidabile ed hanno un diametro di 1/16".

Il solvente impiegato in questa sede (metanolo) viene introdotto mediante una pompa a stantuffo *HPLC Shimadzu* e passa attraverso una valvola a sfera (V-11) impiegata per evitare il *back mixing* dei gas presenti nel reattore. La quantità di metanolo introdotta nel reattore è di 70ml, stabilita attraverso una bilancia analitica sulla quale è posta una beuta contenente il solvente di reazione.

Il trasduttore per il monitoraggio della pressione interna al reattore è montato direttamente sopra la valvola a spillo V-09 con la quale si comanda l'uscita della fase gassosa.

Il prelievo della fase liquida viene permesso tramite l'apertura della valvola a spillo V-10.

4.1.1 Descrizione del sistema di controllo

Il software di controllo (sviluppato in LabVIEW) è installato in un computer *touch screen*, il quale funge da interfaccia ad un controllore in grado di interagire con il reattore.

E' possibile monitorare continuamente:

- la temperatura del reattore misurata per mezzo di una termocoppia con precisione al decimo di grado,
- la pressione interna mediante un trasduttore di pressione *Setra Systems* modello C206, con precisione di 0.01 bar,
- numero di giri dell'albero motore, rilevati da un ago magnetico a partire dalla frequenza di rotazione del magnete di trascinamento,
- sforzo al motore, misurato a partire dall'assorbimento di corrente.

In Figura 4.3 è rappresentato un esempio di schermata del controllo della pressione e della temperatura, in particolare viene descritta la fase di introduzione delle specie reagenti.

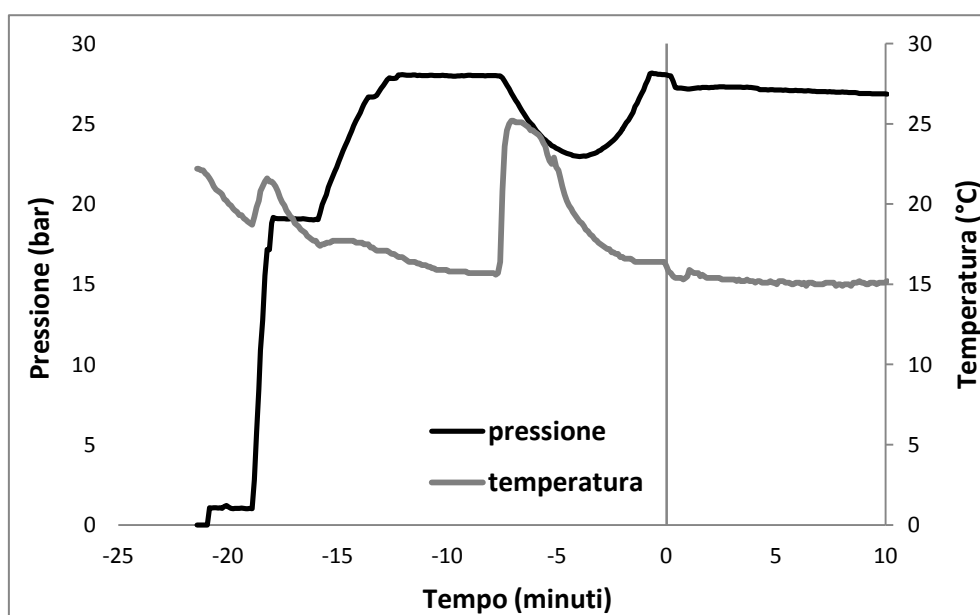


Figura 4.3: Schermata di controllo del sistema.

La velocità di rotazione dell'agitatore può essere impostata mediante profili a rampa, ciò garantisce una discreta flessibilità nella conduzione delle prove sperimentali in quanto permette di definire in anticipo le condizioni operative.

4.2 Catalizzatori impiegati

Negli esperimenti compiuti sono stati utilizzati gli stessi tre catalizzatori precedente descritti in precedenza:

- Disco di palladio policristallino;

- Pellet di palladio supportato su allumina;
- Polvere di pellet supportato su carbone.

Il disco di palladio policristallino viene inserito nel porta campione come illustrato nel Capitolo 2 e legato alla sonda di temperatura e al pescante: in questo modo il catalizzatore rimane appeso all'interno del medium di reazione e riceve continuamente il liquido ben miscelato. In Figura 4.4 è illustrato il posizionamento del disco all'interno del sistema di reazione.



Figura 4.4: Rappresentazione del corretto posizionamento del disco di palladio policristallino.

Il catalizzatore sotto forma di pellet viene impiegato in due diversi modi. Il primo metodo impiegato per compiere l'esperimento è di avvolgere il catalizzatore dentro un lembo di garza e di legare il tutto alla sonda della temperatura impiegando un filo di alluminio. Purtroppo è stato constatato come l'impiego del pellet comporti a volte l'innesco di una reazione di esplosione all'interno del reattore con conseguente incendio della garza, la quale è un ottimo combustibile. Le problematiche riscontrate sono state trattate dettagliatamente nelle sezioni successive. La bruciatura della garza comporta il deposito di ceneri sulla sonda, sull'agitatore e sul cilindro rendendo necessaria un trattamento di pulizia molto intensivo per rimuovere i residui presenti. Per evitare questa problematica in numerose esperienze il pellet è stato adagiato sul fondo del cilindro e reso libero di circolare nel medium liquido.

Il catalizzatore in polvere viene pesato con una bilancia analitica (precisione di 10^{-4} g) e posto nel fondo del cilindro di acciaio, ma per poterlo impiegare bisogna preventivamente aggiungere un filtro al tubo di pescaggio del campione, così da evitare l'aspirazione delle polveri durante la fase di campionamento.

4.3 Descrizione della procedura sperimentale

Ogni esperimento viene compiuto intraprendendo una serie di azioni preliminari atte a preparare nel modo ottimale l'ambiente di reazione e a rendere riproducibili le prove sperimentali successive.

All'inizio di ogni test viene riempita una beuta con circa 100 ml di metanolo e collocata al di sopra di una bilancia elettronica, posta di fianco alla pompa. Dopodiché viene inserito il tubo di aspirazione della pompa all'interno della beuta, facendo attenzione che il filtro all'estremità del tubo sia ben immerso nel metanolo.

Si procede quindi all'innesco della pompa per l'introduzione del metanolo, facendo circolare una piccola quantità di metanolo all'interno della pompa.

Come già descritto, l'ambiente di reazione consta di un cilindro d'acciaio dalla capacità di 100 ml che deve essere avvitato al resto del reattore. La tenuta è garantita da una guarnizione di testa in teflon, che si è rivelato necessario sostituire varie volte. L'aggiunta di nastro di teflon alla filettatura di testa aiuta ad evitare qualunque rischio di calo incontrollato di pressione.

La procedura sperimentale adottata è la seguente:

1. Si procede con l'apertura delle valvole a sfera V-01, V-04 e V-06 connesse alle bombole contenenti i gas reagenti e il gas inerte e viene innescata la pompa per l'introduzione del metanolo,
2. Dopodiché si effettua la procedura di inserimento del catalizzatore come spiegato nella sezione precedente,
3. Si avvita il cilindro al resto del reattore,
4. Successivamente si inseriscono circa 15 bar di anidride carbonica tramite l'apertura della valvola V-05 e della valvola V-06, verificando la presenza o meno di perdite di gas dalla guarnizione con la schiuma di sapone. Se esse dovessero essere presenti bisogna svitare il cilindro e ripetere l'operazione aggiungendo ulteriore nastro di teflon. L'impiego di CO_2 in questa fase serve anche per eliminare tracce d'aria all'interno del reattore,
5. Una volta constatata l'assenza di perdite di pressione dalla guarnizione si infila la camicia esterna di raffreddamento al reattore, immettendo successivamente l'acqua di rubinetto all'interno della stessa,
6. Il reattore deve essere "lavato" con idrogeno prima di iniziare la prova sperimentale, in quanto all'interno contiene circa 1 atm di anidride carbonica. Pertanto si introducono nel reattore 5 bar di H_2 . La procedura viene ripetuta 3 volte, per garantire la totale assenza di residui di CO_2 ,
7. Viene introdotto 1 bar di idrogeno. Una delle problematiche riguardo l'introduzione dei gas è rappresentata dal lasso di tempo che intercorre tra la chiusura della valvola

V-02 che regola l'immissione del gas e il segnale che il trasduttore di pressione invia al terminale. Prima di procedere bisogna attendere che temperatura e pressione si stabilizzino al fine di poter immettere la quantità di gas con la massima precisione possibile,

8. Successivamente vengono introdotti nell'ordine anidride carbonica e ossigeno in quantità variabili a seconda dell'esperimento che si intende intraprendere. Ogni immissione di gas è regolata dalle due valvole a spillo con le quali è possibile dosare a poco a poco il gas. Per ogni specie introdotta bisogna attendere che i valori di temperatura e pressione si stabilizzino così da poter compiere l'intera procedura senza errori,
9. La fase seguente consiste nell'introduzione del metanolo: viene accesa la bilancia e si aziona il pompaggio, fermando l'azione quando la bilancia ha segnalato che sono stati sottratti 55.3g, corrispondenti a 70ml di metanolo,
10. Infine si avvia l'agitazione: questa azione definisce il tempo "zero" dell'esperimento e si preleva un campione per determinare la quantità di acqua presente.

La procedura di arresto della prova sperimentale passa attraverso le seguenti operazioni:

1. Si preme il tasto del computer di controllo associato all'arresto del test sperimentale, provocando conseguentemente l'interruzione dell'agitazione,
2. Successivamente si arresta il flusso dell'acqua corrente alla camicia di raffreddamento e si estrae la stessa dal reattore,
3. Di seguito si accende l'aspirazione della cappa e si apre la valvola V-09 permettendo la fuoriuscita dei gas dal reattore,
4. Infine si svita il reattore dal resto dell'autoclave e lo si svuota dal metanolo, riponendo il catalizzatore nella propria locazione: il disco di palladio viene rimesso nella propria custodia, mentre il pellet viene smaltito. Nel caso si utilizzi il catalizzatore sotto forma di polvere, esso va separato dal metanolo mediante un filtro di carta.

4.4 Analisi e risoluzione delle perdite di pressione

Il reattore impiegato in questa sede presentava inizialmente elevate perdite di pressione, le quali hanno inficiato le prime prove sperimentali. In Figura 4.5 è presentato l'andamento della pressione nel tempo per uno dei primi test effettuati.

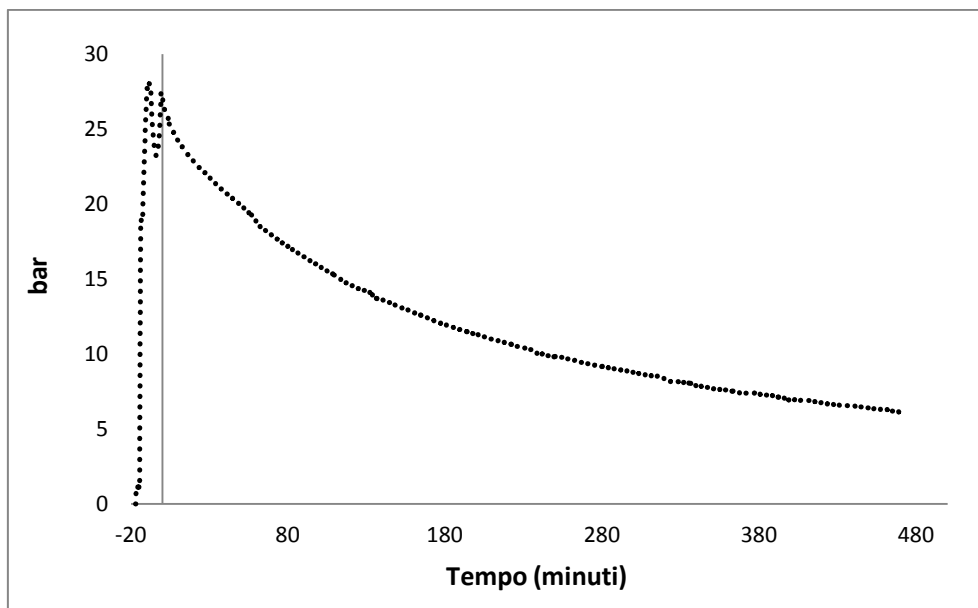


Figura 4.5: Rappresentazione dell'andamento della pressione interna al reattore durante la prima prova sperimentale.

Si può constatare che le perdite di pressione dal reattore costituiscono un serio problema. Difatti non è possibile stabilire la quantità relativa di ogni specie gassosa che abbandona il sistema di reazione e di conseguenza la composizione della miscela presente istante per istante. Il secondo aspetto problematico è rappresentato dal fatto che non è possibile prevedere che tali perdite siano le stesse e costanti per ogni prova condotta, rendendo impossibile la riproducibilità degli esperimenti.

In figura 4.6 è mostrato l'andamento della pressione dopo aver rilevato le perdite mediante comparazione con il caso precedente.

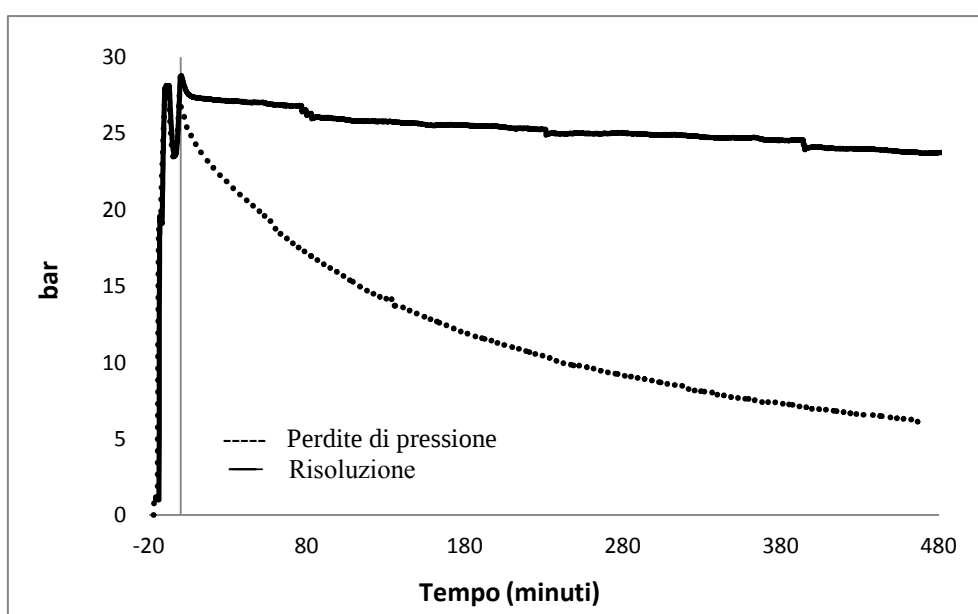


Figura 4.6: Rappresentazione dell'andamento della pressione interna al reattore prima e dopo aver determinato le perdite di pressione.

La trattazione sviluppata nelle sezioni successive è stata compiuta dopo aver rilevato e corretto le problematiche esistenti. Le perdite di pressione sono state rilevate immettendo all'interno del reattore una elevata quantità di anidride carbonica, circa 25 bar, e ponendo della schiuma di sapone sulle giunzioni delle linee di alimentazione dei gas al reattore. Per raffinare ulteriormente la ricerca delle perdite l'intera autoclave è stata immersa in una bacinella contenente acqua, rilevando le zone critiche dalla comparsa di bolle.

Sono state riscontrate perdite di pressione da due valvole a sfera e la valvola di non ritorno della linea di alimentazione dell' H_2 , le quali sono state sostituite, e dalla testa del cilindro di acciaio nel quale avviene la reazione. La fuoriuscita di gas era dovuta all'usura della guarnizione in teflon la quale non riusciva più ad assicurare la tenuta del reattore. La guarnizione è stata quindi sostituita con una seconda.

Capitolo 5

Sistema batch: risultati sperimentali

In questa sezione si desidera illustrare le prove sperimentali condotte all'interno del reattore batch, le quali hanno come finalità lo studio degli effetti del disco di palladio policristallino nella sintesi diretta di H_2O_2 . In particolare si vogliono individuare i parametri fondamentali sui quali intervenire per modificare la produzione di perossido di idrogeno ed investigare il ruolo della superficie e del bulk di palladio del disco.

5.1 Considerazioni preliminari

La decisione di impiegare un sistema in pressione è stata intrapresa dopo aver osservato la totale assenza di sintesi di H_2O_2 impiegando il disco di palladio policristallino nel reattore di vetro. L'autoclave è infatti fornita di un sistema in grado di stimare e controllare il quantitativo di specie introdotte nel reattore, di conseguenza è possibile incrementare la concentrazione dei reagenti nel liquido.

A differenza del caso trattato precedentemente (Capitolo 3 e 4), dove si poteva variare la solubilità dei reagenti in modo solo limitato (variando la composizione della miscela gassosa alimentata), questo secondo reattore permette un notevole incremento della concentrazione nella fase liquida di O_2 ed H_2 attraverso l'aumento della pressione totale. Conseguentemente il fenomeno che si attende dai test sperimentali a seguito del controllo sulla pressione totale del sistema è un aumento della velocità di reazione.

Similmente alla trattazione illustrata nel capitolo riguardante il sistema semi batch, è stato necessario determinare in primo luogo la procedura sperimentale corretta per la conduzione delle reazioni. A tal fine sono stati impiegati i due catalizzatori già descritti negli studi precedenti, ovvero il pellet di palladio supportato su allumina e la polvere di palladio su carbone, con i quali è stato possibile determinare i parametri fondamentali che regolano la reazione di sintesi diretta di H_2O_2 in questo sistema.

Il meccanismo di reazione è infatti soggetto alla velocità di rotazione dell'agitatore, alla quantità di idrogeno e di anidride carbonica presente del sistema e alla massa di catalizzatore impiegato nel caso del palladio supportato su carbone. Una volta determinati e quantificati gli effetti di tali parametri è stato testato il disco di palladio policristallino e individuate le caratteristiche e le problematiche ad esso associate, proponendo delle ipotesi che descrivono tali comportamenti.

5.2 Palladio supportato su carbone

Il primo catalizzatore studiato in questa sede è a base di palladio supportato su carbone e si presenta sotto forma di polvere, lo stesso impiegato nella trattazione del sistema in semi batch.

Le prove presentate di seguito hanno lo scopo di confermare o smentire l'efficacia della procedura impiegata per condurre la reazione e determinare se il sistema sia adatto alla conduzione delle reazioni in esame. Il primo obiettivo consiste nella dimostrazione della riproducibilità dei risultati sperimentali, che si dovrebbe ottenere conducendo due prove nelle medesime condizioni fisiche e impiegando la stessa massa di catalizzatore. Il quantitativo adottato è pari a 0.05g mentre il solvente di reazione è costituito da 70 ml di metanolo.

La velocità di rotazione dell'agitatore è di 1000 giri al minuto e la temperatura interna al reattore è di circa 13.7°C. La composizione della miscela gassosa introdotta nell'ambiente di reazione è descritta in Tabella 5.1 a partire dalla legge dei gas ideali.

Tabella 5.1: *Descrizione quantitativa delle specie immesse all'interno del reattore..*

Gas introdotto	Pressione [bar]	Quantità [moli]
H ₂	2.03	$8.51 \cdot 10^{-3}$
CO ₂	18	$7.44 \cdot 10^{-2}$
O ₂	9	$3.75 \cdot 10^{-2}$

In Figura 5.1 sono riportati i profili di produzione espressi in termine di molarità della soluzione di H₂O₂ nel tempo.

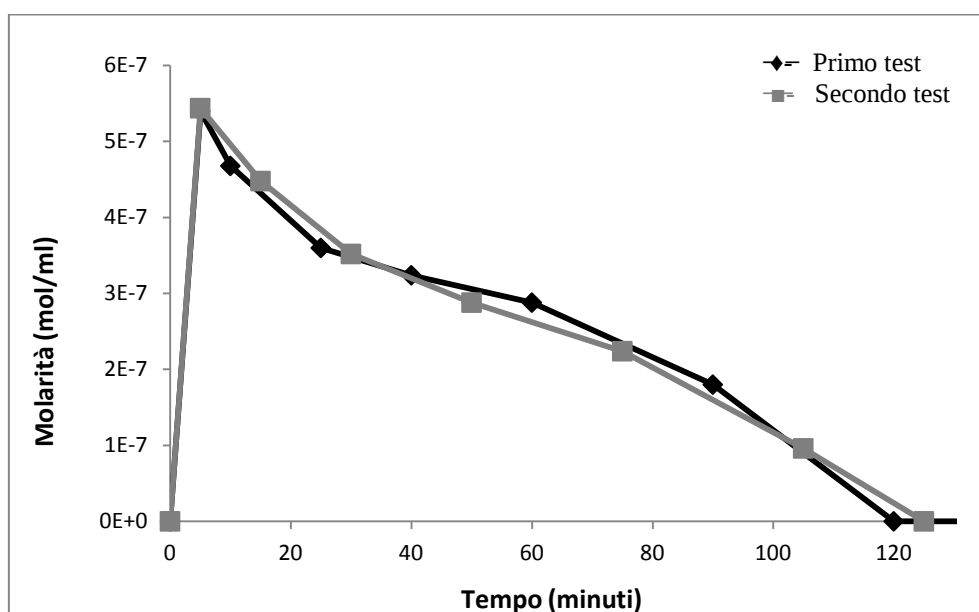


Figura 5.1: *Rappresentazione dell'andamento della produzione di perossido di idrogeno nel tempo, espressa in moli/ml.*

Il profilo presenta un picco di produzione all'inizio della reazione, successivamente la quantità di H_2O_2 cala velocemente in seguito alle reazioni secondarie che consumano il perossido di idrogeno.

I risultati ottenuti sono soddisfacenti in quanto è stato possibile dimostrare la riproducibilità dei dati sperimentali, provando in questo modo l'affidabilità della procedura adottata per condurre la reazione e le condizioni adottate. Il sistema è quindi impiegabile per testare la reazione di sintesi diretta di perossido di idrogeno.

5.2.1 Effetto della velocità di agitazione

Si desidera ora analizzare la produzione di H_2O_2 variando la velocità di rotazione dell'agitatore, in quanto una maggiore velocità di agitazione implica una migliore miscelazione del liquido, garantendo che in ogni punto del sistema vi sia la medesima concentrazione delle specie reagenti. In Figura 5.2 sono illustrati gli andamenti di produzione di perossido di idrogeno per le tre prove effettuate, le altre condizioni fisiche adottate sono le medesime presentate nella sezione precedente.

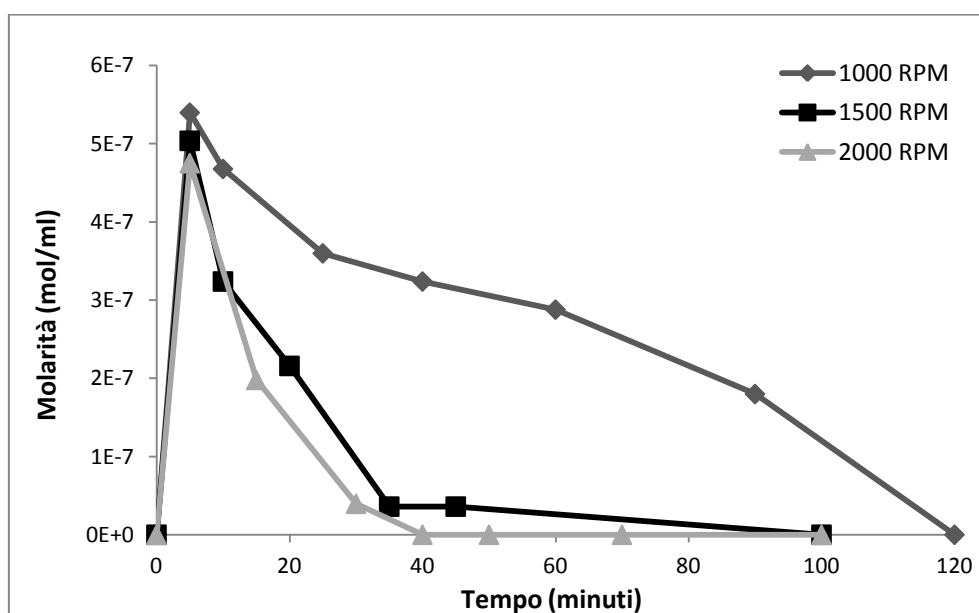


Figura 5.2: Rappresentazione dell'andamento della produzione di perossido di idrogeno nel tempo, espressa in moli/ml.

Si può osservare che le prove compiute a 1500/2000 e 1000 giri al minuto presentano andamenti differenti tra loro, a dimostrazione di come la miscelazione sia un aspetto fondamentale nel controllo della reazione di sintesi di H_2O_2 . La velocità di reazione è infatti funzione di tale parametro e si può desumere che aumentando l'agitazione la reazione avvenga più velocemente a causa di un migliore approvvigionamento delle specie reagenti (solubilizzate nel metanolo) catalizzatore, dove avviene la reazione.

Si può concludere che test condotti ad una velocità di rotazione minore di 1500 RPM siano soggetti ad un meccanismo di *mass transfer* limitante, in quanto la fase liquida presenta gradienti di concentrazione delle specie reagenti non trascurabili.

I dati ottenuti sono significativi anche per ipotizzare che vi sia una velocità di agitazione limite oltre la quale la miscelazione si può definire sufficiente a produrre perossido di idrogeno in un tempo soddisfacente. Conseguentemente si è stabilito di adottare la velocità di 1500 RPM per tutte le prove successive.

5.2.2 Effetto della massa di catalizzatore

In questa sezione si vuole indagare come varia la produzione di H_2O_2 impiegando diverse quantità di catalizzatore ma mantenendo le medesime condizioni sperimentali. Si è deciso di aumentare di 30 volte la massa utilizzata, passando da 0.05 grammi a 1.5g: in questo modo è possibile valutare due casi ben distinti tra loro evitando di individuare due condizioni simili. I risultati sono espressi in Figura 5.3.

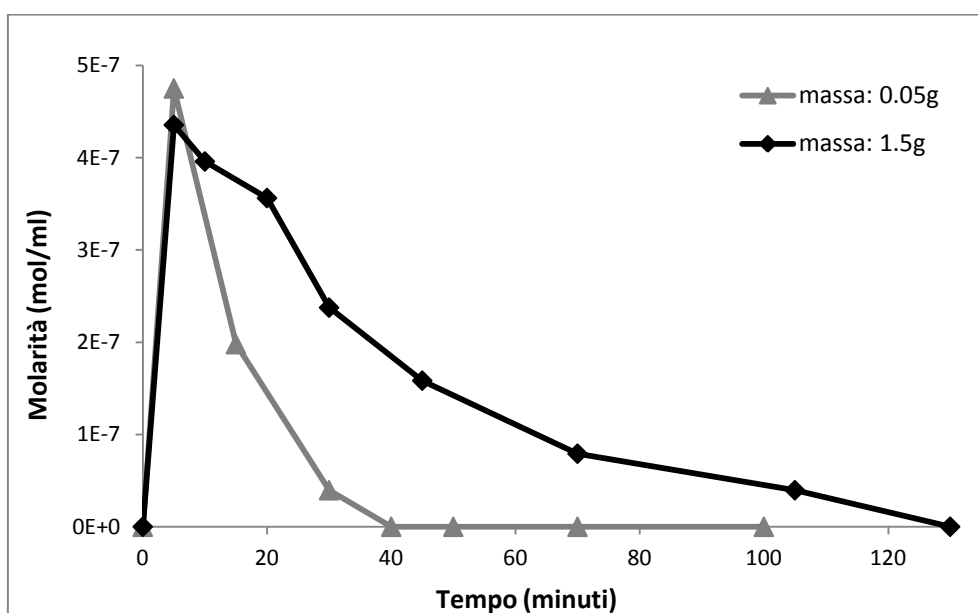


Figura 5.3: Rappresentazione dell'andamento della produzione di perossido di idrogeno nel tempo, espressa in moli/ml.

Si può constatare come l'aumento del catalizzatore influisce sulla velocità di reazione rallentando la sintesi di perossido di idrogeno. Tale differenza non è molto evidente se si considera che per poterla osservare la massa di Pd/C è stata aumentata del 3000%: ciò implica che è possibile determinare la quantità ottimale di catalizzatore da impiegare e non è consigliabile aumentare indiscriminatamente tale quantità mantenendo le medesime condizioni operative.

5.3 Pellet di palladio supportato su allumina

Il catalizzatore studiato in questa sede è sotto forma di pellet a base di palladio supportato su allumina, lo stesso impiegato nella trattazione del sistema in semi batch.

Si è deciso di adottare questo catalizzatore per validare i risultati precedentemente ottenuti in modo da determinare se la procedura sperimentale fosse adeguata indipendentemente dal catalizzatore impiegato. In questa sezione sono stati raccolti i dati relativi alla produzione di acqua al fine di stimare la selettività della reazione, impiegando le medesime condizioni illustrate nella sezione precedente.

In figura 5.4 è riportato il profilo di molarità dell' H_2O_2 prodotta nel confronto con l' H_2O sintetizzata dalle reazioni secondarie.

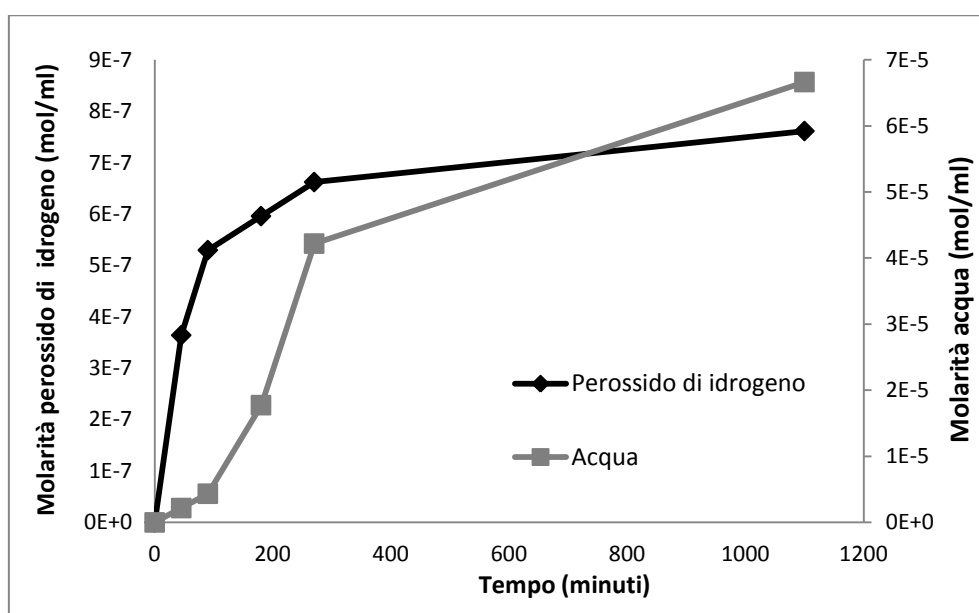


Figura 5.4: Rappresentazione dell'andamento della produzione nel tempo di perossido di idrogeno e di acqua.

Diversamente dal caso studiato precedentemente, il profilo presenta un aumento di produzione nel tempo e si arresta quando la reazione di sintesi raggiunge l'equilibrio, dopo le prime cinque ore, e la quantità di H_2O_2 rimane pressappoco costante.

I risultati sono soddisfacenti in quanto si può osservare una discreta produzione di perossido di idrogeno, a dimostrazione dell'efficienza del reattore nel produrre risultati sperimentali. All'equilibrio la soluzione di perossido di idrogeno prodotta è di $7.615 \cdot 10^{-7}$ mol/ml mentre la molarità della soluzione di acqua è di $6.663 \cdot 10^{-5}$, mentre la selettività è dell'1.13%.

Si può constatare come la formazione del sottoprodotto sia più favorita della produzione di H_2O_2 in quanto la quantità di acqua prodotta è superiore di ben due ordini di grandezza rispetto al perossido di idrogeno sintetizzato, ciò è un sintomo di problematiche insite nel sistema di reazione.

5.3.1 Effetto della pressione

Una volta appurato che la procedura sperimentale garantiva dei valori quantificabili, si è deciso di studiare l'andamento del profilo di produzione di perossido di idrogeno variando le moli di anidride carbonica immesse all'interno del reattore. L'impiego di CO₂ è necessario per evitare l'eventualità che si innescino reazioni di esplosione e fa sì che si possa aumentare la pressione globale del sistema senza modificare le quantità delle sostanze reagenti presenti.

Un aumento della pressione globale, infatti, porta direttamente ad una maggiore solubilizzazione dei gas reagenti nel metanolo (l'idrogeno in particolare, essendo questi il reagente limitante) permettendo quindi di utilizzare questa variabile per controllare la reazione di sintesi nel tentativo di produrre una quantità maggiore di perossido di idrogeno.

Oltretutto l'anidride carbonica che si dissolve nel metanolo forma acido carbonico in presenza di acqua, riducendo il pH del sistema. E' stato dimostrato da Menegazzo *et al.* (2009) che la presenza di un basso valore di pH stabilizza l'H₂O₂ prodotta limitando le reazioni di idrogenazione e decomposizione che portano al consumo del perossido di idrogeno prodotto.

Nel test sperimentale in esame si è aumentata due volte la quantità di CO₂ immessa nel reattore, rispetto alla pressione standard di 18 bar: nel primo caso la si è aumentata del 25% (22.5 bar) e nel secondo del 50% (27 bar). Le altre condizioni operative (volume di reazione, quantità degli altri gas, temperatura e velocità di rotazione dell'agitatore) sono state mantenute costanti.

In Tabella 5.2 vi è la descrizione dettagliata delle quantità di gas introdotte nel reattore.

Tabella 5.2: Descrizione dei dati sperimentali ottenuti da ogni prova..

Prova:	Pressione CO ₂ (bar)	Pressione totale (bar)	Quantità CO ₂ (moli)	Concentrazione H ₂ (miscela gassosa)
P CO ₂ = 18 bar	18	29	$7.45 \cdot 10^{-2}$	6.9%
P CO ₂ = 22.5 bar	22.5	33.5	$9.32 \cdot 10^{-2}$	6%
P CO ₂ = 27 bar	27	38	$1.12 \cdot 10^{-1}$	5.3%

In Figura 5.5 è illustrato l'andamento della produzione di H₂O₂ per i diversi casi. Al fine di dimostrare la riproducibilità dei risultati sperimentali, ogni prova è stata eseguita due volte per ogni diversa composizione dell'alimentazione.

I test effettuati dimostrano che test sperimentali condotti impiegando le medesime condizioni e la stessa procedura sperimentale non offrono risultati comparabili tra loro. Tutti i profili di produzione seguono il medesimo andamento, che consiste in aumento nei primi 500 minuti circa a cui segue un *plateau* in cui la quantità di H₂O₂ rimane costante, ma nella prima fase la pendenza del profilo di produzione del perossido - e quindi la velocità di reazione - è diversa da caso a caso.

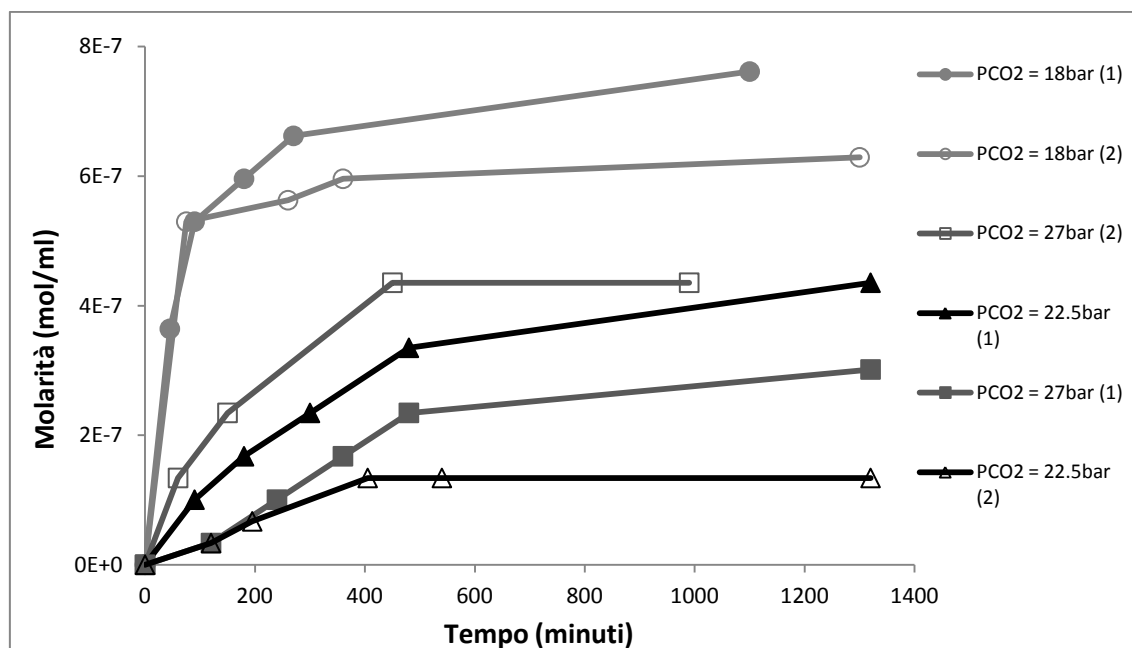


Figura 5.5: Rappresentazione dell'andamento della produzione di perossido di idrogeno nel tempo, espressa in moli/ml.

E' ora interessante indagare i motivi per cui i test sperimentali non offrono i risultati previsti, potendo escludere problematiche insite nell'apparato reattoristico in quando le prove precedentemente effettuate con il palladio su carbone hanno dimostrato l'efficacia del sistema batch.

Si può pertanto supporre che i pellet di catalizzatore siano tra loro differenti. Tale catalizzatore viene prodotto industrialmente in quantità di migliaia di unità per ogni ciclo lavorativo, di conseguenza la deposizione di palladio sul supporto non avviene in modo omogeneo su ogni pellet. Questa ipotesi è stata indagata con specifiche analisi, i cui risultati sono descritti al paragrafo 5.3.2.

I dati ottenuti permettono comunque di definire il ruolo dell'anidride carbonica sulla produzione di perossido di idrogeno, in quanto si può osservare come le prove compiute impiegando una pressione di CO₂ di 18 bar (condizioni standard) consentano di ottenere profili simili ed una quantità di H₂O₂ più elevata rispetto agli altri casi.

Vi è infatti la presenza di una pressione "limite" oltre la quale si può constatare come l'aumento di anidride carbonica influisca negativamente sulla produzione di H₂O₂. Ciò si può spiegare ipotizzando che si manifesti un fenomeno antagonista a quelli precedentemente descritti, ovvero l'effetto di diluizione dell'idrogeno all'interno del solvente di reazione dovuto anche all'espansione del solvente di reazione ad opera dell'anidride carbonica.

A partire dalla legge dei gas ideali è stato possibile calcolare il quantitativo di ogni specie (incluso il metanolo) introdotta nel reattore per ogni prova sperimentale, in quanto il software a disposizione per il controllo del reattore è in grado di restituire i precisi valori di pressione e temperatura presenti nell'autoclave all'immissione di ogni sostanza.

Successivamente è stata determinata la composizione molare della fase liquida, in cui il sistema in equilibrio liquido – vapore è stato caratterizzato da un calcolo di *flash* impiegando un approccio di tipo $\phi - \phi$ e l'equazione di stato di Peng – Robinson (Gemo *et al.*). In Tabella 5.3 sono sintetizzati i risultati dei calcoli effettuati utilizzando il simulatore di processo *Aspen Plus*.

Tabella 5.3: Descrizione dei valori di composizione molare della fase liquida.

Prova:	Concentrazione delle specie in fase liquida [mol/ml]			
	H ₂	CO ₂	O ₂	CH ₃ OH
P CO ₂ = 18 bar	$2.55 \cdot 10^{-5}$	$8.23 \cdot 10^{-4}$	$1.88 \cdot 10^{-4}$	$2.08 \cdot 10^{-2}$
P CO ₂ = 22.5 bar	$2.63 \cdot 10^{-5}$	$1.03 \cdot 10^{-3}$	$1.93 \cdot 10^{-4}$	$2.05 \cdot 10^{-2}$
P CO ₂ = 27 bar	$2.9 \cdot 10^{-5}$	$1.24 \cdot 10^{-3}$	$2.03 \cdot 10^{-4}$	$2.03 \cdot 10^{-2}$

Si può quindi dimostrare che una maggiore presenza di anidride carbonica non aumenti sensibilmente la solubilizzazione dell'idrogeno nella fase liquida: l'H₂ è presente per il 13.7% in più rispetto ad un incremento della quantità di CO₂ del 50%. E' anzi evidente come a dominare negativamente sull'economia della reazione sia l'effetto dovuto all'eccessiva diluizione della soluzione di idrogeno: a fronte di una maggiore composizione molare vi è l'espansione del solvente di reazione ad opera dell'anidride carbonica stessa (Abate *et al.* 2011).

5.3.2 Analisi della composizione del catalizzatore

Al fine di determinare la quantità di palladio presente su ciascun pellet, tre catalizzatori sono stati sottoposti ad un'analisi chimica al microscopio elettronico (SEM). Tale analisi consente di individuare con elevata precisione la percentuale ponderale di ogni specie presente sulla superficie del campione.

Per permettere un chiaro confronto tra i risultati, la ricerca è stata condotta su una superficie di 1 mm² della superficie laterale del pellet.

Benché un numero di tre soli campioni sia insufficiente ai fini statistici, la misura serve per intuire se ci sia effettivamente una disuguaglianza nella composizione totale. In Tabella 5.4 sono illustrati i risultati dell'analisi di composizione superficiale.

I dati ottenuti permettono perciò di dimostrare che la quantità di palladio dispersa su ciascun pellet è diversa per ogni catalizzatore, con una differenza che arriva al 30% della composizione totale. E' quindi possibile correlare un aumento nella produzione di perossido di idrogeno alla maggiore quantità di palladio presente sul pellet.

Tabella 5.4: Descrizione dell'analisi SEM dei campioni.

Campione	Ossigeno [% Wt]	Alluminio [% Wt]	Palladio [% Wt]
1	45.43	48.08	6.49
2	43.46	50.23	6.23
3	44.44	46.95	8.61

Le prove effettuate con un singolo pellet di conseguenza non possono essere attendibili poiché esse non generano risultati riproducibili, permettendo però di stabilire che test effettuati con questo tipo di catalizzatore devono essere condotti impiegando quantità più elevate di pellet al fine di ottenere una quantità all'incirca costante di metallo attivo presente.

5.3.3 Problematiche riscontrate e risoluzione

Nel corso delle prove sperimentali l'impiego del pellet ha a volte comportato l'innesco di una reazione di esplosione all'interno del reattore, per la quale è stata formulata un'ipotesi inerente la causa di questo fenomeno. L'esplosione nel reattore è dovuta alla presenza di reazioni che coinvolgono il catalizzatore a "secco", ovvero il pellet di Pd/allumina catalizza la reazione dell'idrogeno con l'ossigeno non appena essi sono entrambi presenti nel reattore: le reazioni che occorrono sono fortemente esotermiche e provocano il surriscaldamento del catalizzatore. Come illustrato nella sezione sperimentale, il metanolo è l'ultima sostanza introdotta nel reattore e a contatto con il pellet incandescente brucia, determinando l'innesco di un'esplosione.

Per scongiurare questi problemi si è deciso di apporre due modifiche alla procedura normalmente impiegata per preparare l'ambiente di reazione. Innanzitutto si è risolto la problematica dell'impiego della miscela gassosa all'interno dei limiti di esplosività, riducendo la quantità di idrogeno immessa all'interno del reattore. Per far ciò è stata eliminata la sequenza di carico e scarico di idrogeno, impiegata per eliminare le tracce di anidride carbonica, immettendo esattamente 1 bar di idrogeno e tenendo conto della presenza di una atmosfera di anidride carbonica nel reattore.

Per evitare che il pellet catalizzi le reazioni prima dell'aggiunta di metanolo si è deciso di invertire l'ordine con cui si immettono il metanolo e l'ossigeno, in questo modo il secondo reagente entra nel sistema di reazione per ultimo e il catalizzatore non può catalizzare alcuna reazione a "secco". Tale situazione presenta l'inconveniente della quantificazione esatta dell'ossigeno introdotto, in quanto i gas si solubilizzano nel metanolo mentre vengono introdotti.

Il metanolo viene dunque introdotto dopo aver caricato l'anidride carbonica nel reattore, quindi viene accesa l'agitazione per portare il sistema all'equilibrio. L'immissione dell'ossigeno è un processo critico a causa della solubilizzazione della specie nel solvente, di conseguenza tale azione deve essere compiuta molto velocemente in modo da limitare l'errore sperimentale.

5.4 Disco di palladio policristallino

Il disco di palladio policristallino, precedente impiegato nelle reazioni nel sistema in semi-batch, è stato sottoposto ad un processo detto *annealing*. L'*annealing* è un trattamento termico compiuto a circa 700°C in ultra alto vuoto con lo scopo di appiattire la superficie del disco somministrando abbastanza energia da permettere agli atomi di diffondere. In questo modo si cerca di ripristinare la configurazione iniziale e riparare ai difetti di usura presenti sul disco che ne possono inficiare l'attività catalitica.

Le condizioni adottate per le reazioni sono le medesime presentate nelle sezioni precedenti. In Figura 5.6 sono presentati i profili di molarità della soluzione di H_2O_2 per due prove sperimentali condotti in successione.

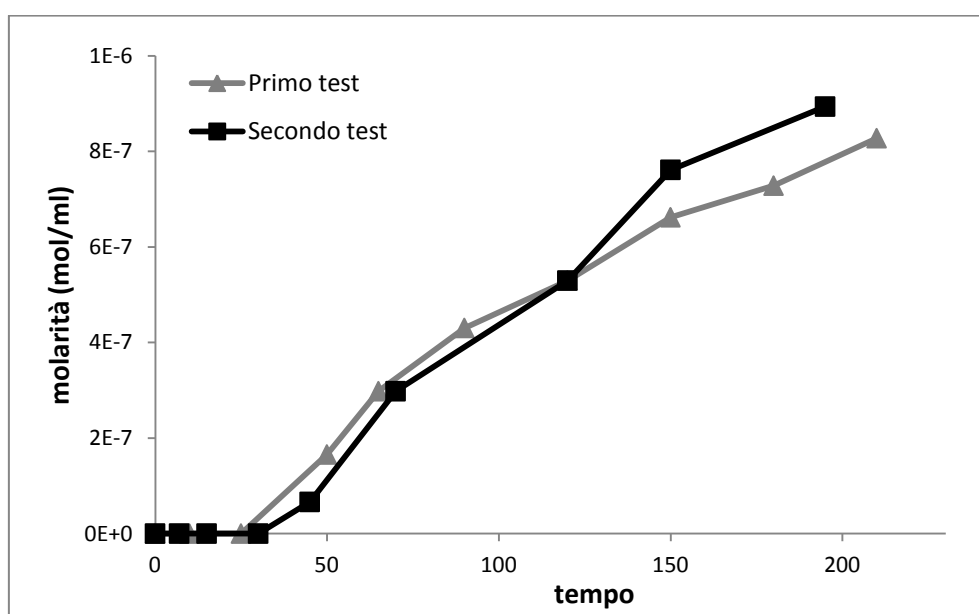


Figura 5.6: Rappresentazione dei profili di produzione per le due prove.

I test effettuati dimostrano la riproducibilità dei dati sperimentali in quanto i profili di produzione presentano il medesimo andamento a meno di errori sistematici.

Le prove successive sono state effettuate con l'intento di portare il sistema al consumo totale dell'idrogeno presente nel reattore. A tal fine le prove sono state protratte per un totale di circa 25 ore. Questi dati sono utili non solo per determinare l'efficienza del disco di palladio policristallino, ma anche per poter poi confrontare i diversi catalizzatori impiegati in questa

trattazione e capire le condizioni ottimali per massimizzare la produzione di perossido di idrogeno per ciascun caso specifico.

In Figura 5.7 è illustrato il profilo di produzione di perossido di idrogeno nel tempo e confrontato con quello della sintesi di acqua, entrambi sono espressi in termine di molarità.

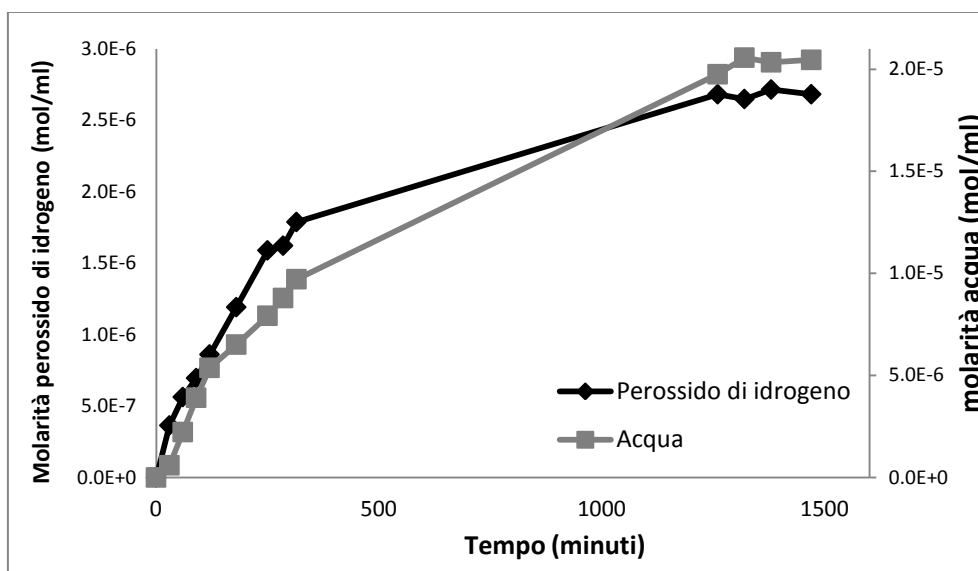


Figura 5.7: Andamento della produzione di perossido di idrogeno nel tempo e di acqua, espressi in moli/ml.

Il profilo di produzione di perossido di idrogeno presenta un aumento crescente nel tempo e si può constatare come dopo 21 ore di reazione la quantità di H_2O_2 rimanga costante nel tempo, ed essa risulta pari a $2.682 \cdot 10^{-6} \text{ mol/ml}$.

Si può osservare che in queste condizioni sono favorite le reazioni secondarie indesiderate, infatti la produzione di acqua è pari a $3.832 \cdot 10^{-5} \text{ mol/ml}$ ed è almeno un ordine di grandezza superiore a quella del perossido di idrogeno.

All'equilibrio risulta una selettività del 11.68%.

Si può constatare che tale valore è minore di quanto auspicabile per la conduzione ottimale della reazione, infatti la quantità del sottoprodotto indesiderato ottenuta è più elevata dell' H_2O_2 prodotto.

Per un secondo set di esperimenti si è deciso di prolungare ulteriormente la conduzione della reazione, per un totale di 46 ore. Le condizioni operative impiegate sono le stesse della prove precedente al fine di confrontare coerentemente i valori ottenuti.

In Figura 5.8 è rappresentato l'andamento del profilo di molarità nel tempo del perossido di idrogeno.

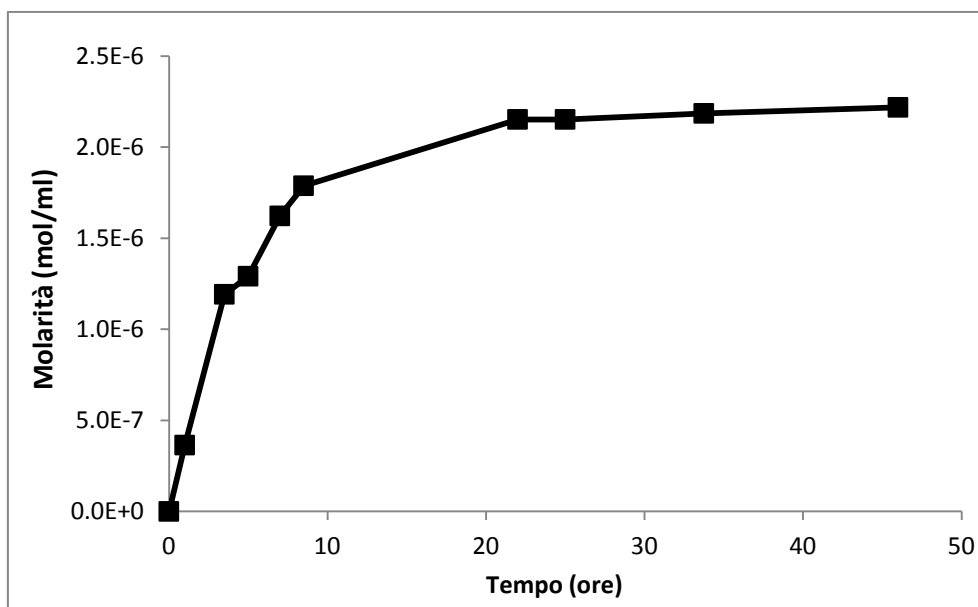


Figura 5.8: Rappresentazione dell'andamento della produzione di perossido di idrogeno nel tempo, espressa in mol/ml.

Dal grafico si evince come l'equilibrio di reazione venga raggiunto dopo circa 22 ore e la quantità di H_2O_2 non vari significativamente nelle successive 24 ore. La molarità di perossido di idrogeno presente all'equilibrio è di $2.218 \cdot 10^{-6} \text{ mol/ml}$, tale quantità risulta essere inferiore alla prova precedente, per la quale il valore era di $2.682 \cdot 10^{-6} \text{ mol/ml}$.

5.4.1 Disattivazione del catalizzatore

Prove sperimentali condotte successivamente hanno portato ad un risultato interessante, rivelando che i profili della molarità di H_2O_2 ottenuti risultano essere molto differenti tra loro: la produzione di H_2O_2 diminuisce irreversibilmente per ogni test compiuto. Le prove sono state condotte conducendo la reazione con le medesime condizioni operative riportate nelle sezioni precedenti, in Figura 5.9 viene riportato il grafico comparativo con i dati ottenuti.

Come già descritto, le condizioni impiegate nella conduzione della reazione e la procedura utilizzata nella fase preparatoria sono le medesime per ogni prova, il comportamento dei profili sperimentali segue un andamento uniforme e si può pertanto supporre che questo non sia da addebitare ad uno scorretto funzionamento del reattore. In Tabella 5.5 sono riportati i risultati ottenuti.

Si può constatare come la quantità di perossido di idrogeno prodotto diminuisca ad ogni prova condotta in un giorno successivo, fino a quando si riscontra la totale mancanza di attività catalitica e non viene prodotta alcuna mole né di H_2O_2 né di H_2O . La contemporanea assenza di entrambi i prodotti fa presumere che con il passare del tempo il disco di palladio subisca un processo di disattivazione probabilmente in conseguenza di uno sporcamento.

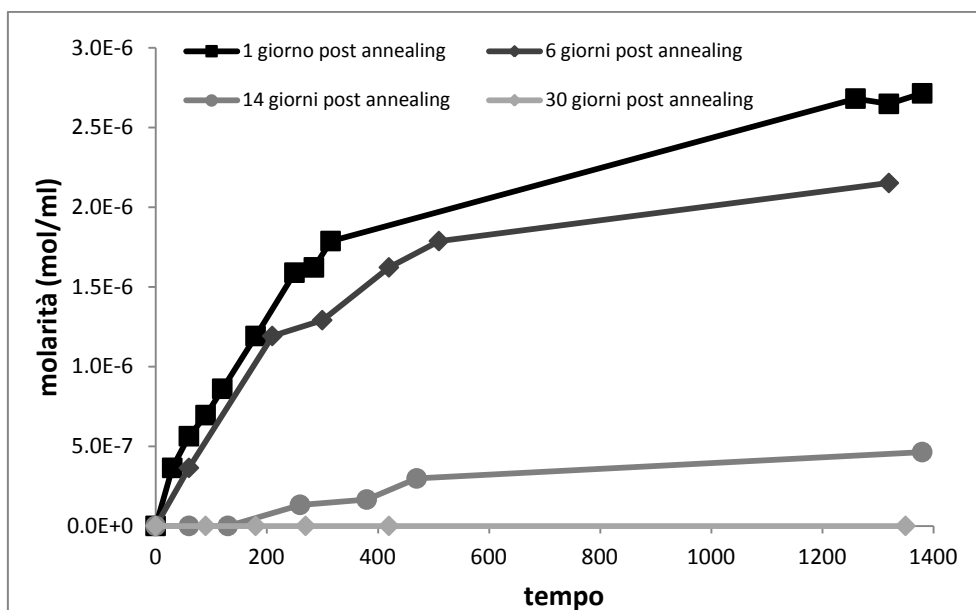


Figura 5.9: Rappresentazione dell'andamento della produzione di perossido di idrogeno nel tempo, espressa in mol/ml.

Tabella 5.5: descrizione dei dati sperimentali ottenuti da ogni prova..

Data prova post annealing [giorni]	Soluzione di H ₂ O ₂ prodotta [mol/ml]	Soluzione di H ₂ O prodotta [mol/ml]
1	$2.682 \cdot 10^{-6}$	$1.741 \cdot 10^{-5}$
6	$2.218 \cdot 10^{-6}$	$1.688 \cdot 10^{-5}$
14	$4.653 \cdot 10^{-7}$	$8.769 \cdot 10^{-6}$
30	0	0

Lo sporcamento (o *fouling*) è la deposizione meccanica di specie chimiche dalla fase liquida verso la superficie del catalizzatore, che porta alla riduzione di attività dovuta all'oscuramento dei siti attivi.

Con ciò è possibile dimostrare che l'impiego del disco di palladio risente di fenomeni di disattivazione, la quale determina il comportamento descritto precedentemente.

Al fine di dimostrare tale assunto si è sottoposto il disco di palladio ad un secondo processo di annealing identico al primo per ripristinare la struttura e poter replicare gli esperimenti precedenti. Sono stati condotti tre test nei tre giorni successivi all'annealing, i cui risultati sono riportati in Figura 5.10 sotto forma di profili di molarità di perossido di idrogeno nel tempo. Le condizioni operative impiegate sono le stesse descritte nelle sezioni precedenti.

Come si può osservare, la produttività è molto bassa e decresce ulteriormente nei due giorni seguenti. Il processo di annealing, condotto alle stesse condizioni del primo, non è riuscito a riportare la struttura del disco di palladio alla forma originaria.

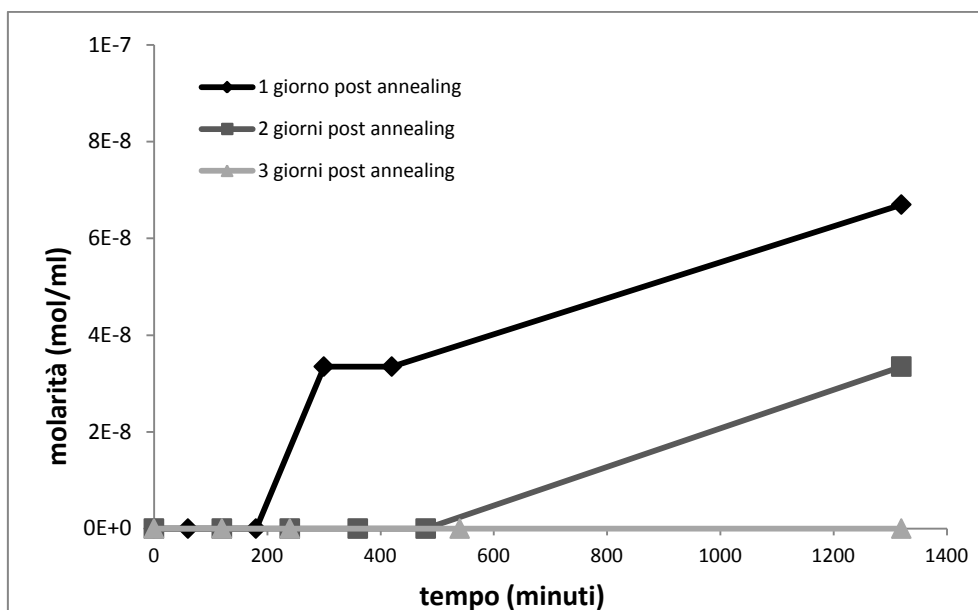


Figura 5.10: Rappresentazione dell'andamento della produzione di perossido di idrogeno nel tempo, espressa in mol/ml.

Questi dati forniscono un'altra interessante indicazione sui fenomeni che interessano il disco di palladio e ne inibiscono l'attività. Si può infatti supporre che oltre al fenomeno di sporcamento vi siano altri fattori che condizionano la disattivazione del catalizzatore, in quanto essa sembra essere irreversibile.

Nel caso si desiderasse proseguire con lo studio di tale catalizzatore si consiglia pertanto di provvedere all'esecuzione di un processo di *sputtering* sul disco di palladio, con il quale è possibile pulirne la superficie e quindi rilevare produzione di H_2O_2 . Lo *sputtering*, o polverizzazione catodica, è un trattamento che comprende il bombardamento con un fascio di particelle di Ar^+ per circa 30 minuti, con l'effetto di rimuovere specie estranee contaminanti come gli ossidi e l'emissione di atomi di palladio.

5.5 Osservazioni finali

In questa sezione si desidera descrivere il confronto tra i risultati ottenuti da i diversi catalizzatori investigati. Tale confronto è reso molto complicato in quanto i tre catalizzatori possiedono una struttura molto diversa, conseguentemente stabilire il parametro con il quale effettuare il confronto deve essere determinando effettuando analisi morfologiche su ciascun catalizzatore al fine di determinare il numero di siti attivi posseduti. Tale dato, assieme ai valori di produzione di perossido di idrogeno già posseduti, permette di determinare la *turn over frequency*, fattore determinante per definire un chiaro e corretto confronto.

La *turn over frequency* è definita come:

$$\text{Turn over frequency} = \frac{\text{moli di prodotto}}{\text{numero di siti attivi} \cdot \text{tempo}}$$

E' chiaro come questo parametro permetta di stabilire il catalizzatore più performante, a parità di condizioni operative, malgrado la diversa struttura geometrica e massa di palladio possedute.

Si consiglia pertanto, nel caso si volessero approfondire le indagini, di ricavare tale fattore di comparazione. In mancanza di questi viene presentata, in Figura 5.11, il confronto tra i risultati ottenuti impiegando i diversi catalizzatori mantenendo le stesse condizioni operative.

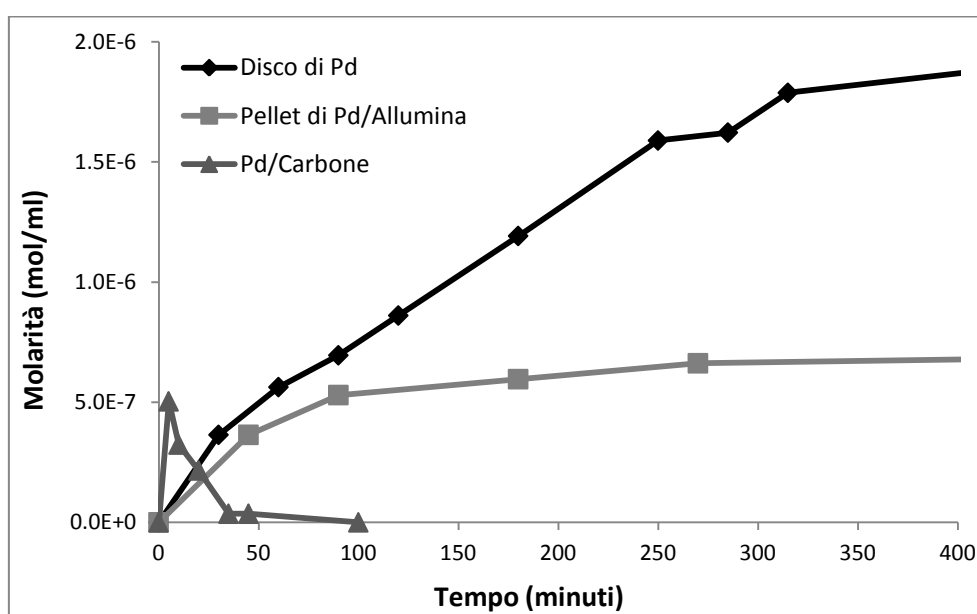


Figura 5.11: Rappresentazione dell'andamento della produzione di perossido di idrogeno nel tempo, espressa in mol/ml.

Il disco di palladio policristallino e il pellet di palladio su allumina sono impiegati in quantità unitaria, mentre per il palladio su carbone è già stato dimostrato in precedenza che la massa impiegata non influisce sensibilmente sulla produzione di H_2O_2 .

Il disco di palladio policristallino e il pellet di palladio su allumina presentano lo stesso andamento di produzione di H_2O_2 , ovvero la quantità di prodotto aumenta nel tempo fino a quando essa raggiunge un valore massimo, a cui segue un plateau nel quale la concentrazione di perossido di idrogeno rimane costante in quanto si esaurisce la reazione di sintesi.

La presenza di un valore costante di H_2O_2 consente di presumere che la reazione secondaria di decomposizione del perossido venga soppressa impiegando i due catalizzatori sopra citati, altrimenti si osserverebbe il consumo di H_2O_2 come nei test eseguiti utilizzando il palladio su carbone.

L'impiego del disco permette di ottenere all'equilibrio una molarità della soluzione di H_2O_2 di $2.682 \cdot 10^{-6} \text{ mol/ml}$, superiore a quella fornita dal pellet: $7.615 \cdot 10^{-7} \text{ mol/ml}$.

Differentemente dai due casi sopra citati, il comportamento della reazione nella quale si impiega il palladio su carbone manifesta un picco nei primi minuti di reazione in quanto la reazione di sintesi diretta è estremamente rapida, e quasi altrettanto velocemente il perossido di idrogeno viene consumato dalle reazioni secondarie fino alla totale scomparsa di H_2O_2 .

Il confronto tra i tre catalizzatori analizzati in questa trattazione porta alla conclusione che a causa della sua struttura ordinata e della rugosità superficiale, il disco di palladio policristallino è in grado di sintetizzare una quantità maggiore di H_2O_2 rispetto ai due catalizzatori commerciali.

E' possibile determinare la quantità di metallo attivo presente su ciascun catalizzatore, che è pari a:

- 0.025 g per il palladio su carbone;
- 0.00026 g per il pellet di palladio su allumina;
- $22.97 \cdot 10^{-18}$ g per il disco di palladio policristallino (Rossi *et al.*, 2012).

Sorprendentemente il disco di palladio policristallino permette di raggiungere una produzione più elevata di perossido di idrogeno malgrado presenti meno metallo attivo rispetto a gli altri catalizzatori. Ciò è probabilmente dovuto anche alla presenza del bulk di palladio in cui le specie diffondono e reagiscono, a prova di come questo fattore sia molto importante nello studio di un buon catalizzatore per la sintesi diretta di H_2O_2 . Il valore riportato si riferisce infatti alla sola superficie del disco.

Il palladio in polvere invece determina una velocità di reazione molto elevata e favorisce enormemente le reazioni indesiderate, pertanto si può assumere che determini una sintesi di perossido molto veloce ma causi la sua stessa decomposizione altrettanto velocemente. Di conseguenza ai fini di questa indagine non rappresenta un buon catalizzatore.

Il problema principale osservato in seguito ai test condotti è rappresentato dalla graduale disattivazione del disco di palladio, alla quale non è stato possibile porre rimedio mediante un secondo annealing per ripristinarne la struttura. Tale fenomeno rappresenta un grosso ostacolo in campo sperimentale, in quanto non permette di produrre H_2O_2 nella medesima quantità usando costantemente lo stesso catalizzatore, oltretutto dopo un mese dall'avvio dei test sul disco si è verificata la totale disattivazione dello stesso.

Si consiglia pertanto di considerare l'ipotesi di effettuare un trattamento di sputtering al fine di pulire la superficie del catalizzatore dalle impurità e verificare la presenza di attività. Un possibile obiettivo per ulteriori indagini è rappresentato dalla determinazione delle condizioni e dei meccanismi che determinano la perdita di attività da parte del disco, dovuta al trasferimento di specie contaminanti dalla fase gassosa alla superficie.

Concludendo, è stato possibile determinare l'efficacia del sistema batch nella produzione di H_2O_2 e la procedura sperimentale è stata determinata e affinata individuando i parametri

fondamentali sui quali intervenire, ovvero la velocità di rotazione dell'agitatore e la quantità di anidride carbonica immessa nel reattore.

A differenza del pallone di vetro, impiegando l'autoclave è possibile osservare produttività utilizzando il disco di palladio policristallino. Ciò è stato possibile in quanto il reattore è dotato di un sistema di controllo della pressione interna con il quale poter incrementare considerevolmente la quantità di reagenti introdotti nel reattore, a cui corrisponde direttamente una maggiore solubilizzazione delle specie nel metanolo. L'insufficiente concentrazione del reagente limitante nella fase liquida è il principale problema del sistema semi-batch, ostacolo che in questa trattazione è stato superato.

Conclusioni

L'implementazione di un sistema a pressione atmosferica per condurre la sintesi diretta di perossido di idrogeno ha portato risultati soddisfacenti, in quanto la determinazione della procedura sperimentale e delle condizioni ottimali costituiscono un punto di partenza per investigare la produzione di H_2O_2 a partire da idrogeno ed ossigeno.

La conduzione della reazione presenta però l'inconveniente di non permettere una elevata solubilizzazione delle specie reagenti – in particolare il reagente limitante, l'idrogeno – all'interno del solvente di reazione.

Conseguentemente la velocità di reazione risulta essere di lenta e ciò comporta una bassa produzione di perossido di idrogeno. In tal senso il caso limite è rappresentato dalle prove sperimentali condotte con il disco di palladio policristallino, nelle quali non è stata rilevata attività da parte del catalizzatore.

Sono state individuate delle condizioni operative favorevoli per condurre la reazione di sintesi diretta, rappresentate dalla presenza di anidride carbonica e idrogeno: la prima come agente in grado di diminuire il pH dell'ambiente di reazione e stabilizzare l' H_2O_2 prodotta, mentre il secondo è il parametro principale da aumentare per incrementare la produttività in quanto esso è il reagente limitante del processo.

L'impiego di promotori potrebbe aumentare la velocità di reazione e minimizzare le reazioni secondarie che generano acqua.

L'adozione di un sistema batch in pressione ha permesso di incrementare considerevolmente la concentrazione delle specie reagenti nel metanolo, aumentando quindi la velocità della reazione di sintesi diretta. Al tempo stesso è stata però aumentata anche la produzione di acqua, la quale ha portato ad una bassa selettività rispetto al perossido di idrogeno per tutti e tre i catalizzatori impiegati.

Prove condotte impiegando pellet di palladio supportato su allumina non hanno determinato risultati riproducibili. Investigando la composizione dei pellet al microscopio elettronico è risultato che sulla superficie dei catalizzatori vi è dispersa una quantità differente di palladio. Questa misura permette di dimostrare che i pellet di questo catalizzatore sono tra loro differenti e pertanto non possono essere impiegati in quantità unitaria per gli esperimenti.

Con il disco di palladio policristallino è stata rilevata attività comparabile a quella dei catalizzatori supportati, suggerendo un ruolo fondamentale giocato dal palladio di bulk. Successivamente è stato riscontrato un fenomeno di disattivazione del catalizzatore, probabilmente dovuto allo sporcamento risultante dall'ambiente di reazione.

Per recuperarne la struttura originaria il catalizzatore è stato sottoposto ad un annealing, il quale non è però riuscito a riattivare il disco.

Nomenclatura

$C_{H_2}^G$	=	concentrazione nel gas (mol/cm ³)
$C_{H_2}^{L,*}$	=	concentrazione all'interfaccia (mol/cm ³)
fc	=	fattore di conversione per la taratura del titolatore Karl Fischer (g/ml)
g	=	accelerazione di gravità (cm/s ²)
H	=	costante di Henry
$K_{H_2}^L$	=	coefficiente di trasporto di materia (cm/s)
l	=	altezza del liquido (cm)
$M_{H_2O_2}$	=	molarità della soluzione di perossido di idrogeno (mol/l)
M_{H_2O}	=	molarità della soluzione di acqua (mol/l)
$M_{Na_2S_2O_3}$	=	molarità della soluzione di tiosolfato (mol/l)
$n_{H_2O_2}$	=	quantità di perossido di idrogeno prodotto (moli)
n_{H_2O}	=	quantità di acqua prodotta (moli)
num_{bolle}	=	numero di bolle
PM_{H_2O}	=	peso molecolare dell'acqua (g/ml)
r	=	raggio delle bolle (cm)
S	=	superficie totale delle bolle (cm ²)
S_B	=	superficie bolla (cm ²)
t	=	tempo di permanenza (s)
$v_{bouyancy}$	=	velocità di buoyancy (cm/s)
$\dot{V}$	=	portata volumetrica (cm ³ /s)
V_L^G	=	volume gas presente nel liquido (cm ³)
V_L	=	volume di liquido (cm ³)
V_B	=	volume bolla (cm ³)
$V_{Na_2S_2O_3}$	=	quantità di titolante (l)
$V_{H_2O_2}$	=	volume della soluzione di H ₂ O ₂ analizzata (l)
V_{titol}	=	volume di titolante impiegato nel Kar-Fischer (ml)

Lettere greche

ρ^G	=	densità molare dell'idrogeno (mol/l)
ρ^L	=	densità molare del metanolo (mol/l)

Riferimenti bibliografici

- Abate S., S. Perathoner e G. Centi (2011). Deactivation mechanism of Pd supported on ordered and non-ordered mesoporous silica in the direct H_2O_2 synthesis using CO_2 -expanded methanol. *Catalysis today*, Dipartimento di Chimica Industriale ed Ingegneria dei Materiali, University of Messina.
- Biasi, P., N. Gemo, J. R. Hernández Carucci, K. Eränen, P. Canu e T. O. Salmi (2012). Kinetics and Mechanism of H_2O_2 Direct Synthesis over a Pd/C Catalyst in a Batch Reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Laboratory of Industrial Chemistry and Reaction Engineering Åbo Akademi (Finlandia).
- Bruttel P.A. e R. Schlink, Water determination by Karl Fischer Titration. *Metrohm*.
- Burch R., P. R. Ellis (2003). An investigation of alternative catalytic approaches for the direct synthesis of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen. *Applied Catalysis B: Environmental*.
- Campos-Martin J. M., G. Blanco-Brieva and J. L. G. Fierro (2006). Hydrogen Peroxide Synthesis: An Outlook beyond the Anthraquinone Process. *Angewandte Chemie*, Weinheim (Germania).
- Centi, G., S. Perathoner e S. Abate (2009). Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide: Recent Advances. *Recent Development in Heterogeneous Oxidation Catalysis*, USA.
- Chemical Week, 2007, June 27, p.25
- Fisher M., G. Karbel, A. Stammer, K. Flick, S. Quaiser, W. Harder e K. Massoume (2002). US Patent 6,375,920. *BASF*, Germania.
- Gemo, N., P. Biasi, T. O. Salmi e P. Canu (2012). H_2 solubility in methanol in the presence of CO_2 and O_2 . *J. Chem. Thermodynamics*, Università degli studi di Padova.
- Gemo, N., P. Biasi, T. O. Salmi e P. Canu (2012). Mass Transfer and kinetics of H_2O_2 direct synthesis in a batch slurry reactor. *Chemical Engineering Journal*, Università degli studi di Padova.
- Grosser L. W. e J. A. T. Schwartz (1989). US Patent 4,832, 938. *DuPont*, USA.
- Paparatto G. e G. De Alberti (2003). US Patent 6,649,140. *Eni*, Italia.
- Haas T., G. Stochniol e J. Rollmann (2006). US Patent 7,005. *Degussa AG*, Germania.
- Jones C.W. (1999). Applications of Hydrogen Peroxide and Derivatives. *RSC Clean technology Monographs*, Cambridge (UK).
- Liu Q. and J.H. Lunsford (2006). The roles of chloride ions in the direct formation of H_2O_2 from H_2 and O_2 over a Pd/ SiO_2 catalyst in a H_2SO_4 /ethanol system. *Journal of Catalysis*.
- Menegazzo F., M. Signoretto, G. Frison, F. Pinna, G. Strukul, M. Manzoli e F. Boccuzzi (2012). When high metal dispersion has a detrimental effect: Hydrogen peroxide direct

- synthesis under very mild and non explosive conditions catalyzed by Pd supported on silica. *Journal of catalysis*, Università Ca' Foscari di Venezia.
- Menegazzo, F., M. Signoreto, M. Manzoli, F. Boccuzzi, G. Cruciani, F. Pinna e G. Strukul (2009). Influence of the preparation method on the morphological and composition properties of Pd–Au/ ZrO₂ catalysts and their effect on the direct synthesis of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen. *Journal of catalysis*, Università Ca' Foscari di Venezia.
- Rossi U., S. Zancanella, L. Artiglia, G. Granozzi e P. Canu (2012). Direct synthesis of H₂O₂ on model Pd surfaces. *Chemical Engineering Journal*, Dipartimento di ingegneria industriale, Università degli studi di Padova.
- Rossi U. (2012). Investigation of H₂O₂ direct synthesis on model catalysts. Tesi di laurea magistrale, Dipartimento di ingegneria industriale, Università degli studi di Padova.
- Samantha C. (2006). Direct synthesis of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen: An overview of recent developments in the process. *Applied Catalysis A: General*, Chemical Engineering and Process Development Division (India).
- Samantha C. and V. R. Chodhary (2006). Role of chloride or bromide anions and protons for promoting the selective oxidation of H₂ by O₂ to H₂O₂ over supported Pd catalysts in an aqueous medium. *Journey of Catalysis*.
- Voloshin, Yuri e A. Lawal (2010). Overall kinetics of hydrogen peroxide formation by direct combination of H₂ and O₂ in a microreactor. *Chemical Engineering Science*, Stevens Institute of Technology (USA).
- Zhou B. e L. K. Lee (2001). US Patent 6,168,775. *Hydrocarbon Techn. Inc.*, USA.
- Zhou B., L. K. Lee (2001). Catalyst and process for direct catalytic production of hydrogen peroxide. *Chemical Abstracts*, USA.

Ringraziamenti

Desidero ringraziare sentitamente il professor Paolo Canu per la disponibilità e l'aiuto nello svolgimento di questa Tesi.

Un grazie speciale al dottor Nicola Gemo per l'impagabile supporto in tutta l'esperienza di laboratorio e le ore passate a montare e smontare il reattore.

Ringrazio Pierdomenico Biasi per le preziosissime indicazioni nella fase finale di questo lavoro.

Un grazie anche ai membri del laboratorio che mi hanno fatto trascorrere piacevolmente questi 8 mesi: Nicola Michelin per le risate fatte assieme e la gentilezza, Alberto Biasin per avermi sempre tirato su di morale, Micol Della Zassa per i rimproveri e gli indispensabili consigli sull'estetica della presentazione e Alessandro Iovino per aver sopportato lo scambio dei mass flow controller.

Ringrazio tutti i miei amici più cari, siete troppi e se dovessi elencarvi tutti di sicuro dimenticherei qualcuno.

Un ringraziamento profondo alla mia famiglia, senza la quale non sarei qui. A loro devo tutto questo lavoro e la mia laurea, grazie per aver sempre creduto in me.

Grazie a Martina, che riesce a sopportarmi e starmi accanto ogni giorno della mia vita.