

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN CHIMICA INDUSTRIALE

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

Effetto dell'Acetonitrile come promotore della selettività sulla reazione di sintesi diretta del perossido di idrogeno

Relatore: Prof. Paolo Centomo

Controrelatore: Prof. Diego Frezzato

Laureando: Fabris Alessandro

ANNO ACCADEMICO 2021/2022

INDICE

Capitolo 1

Introduzione.....5
1.1 Il perossido di idrogeno.....5
1.2 Applicazioni del perossido di idrogeno.....7
1.3 Sintesi del perossido di idrogeno.....9
1.3.1 Storia della produzione di H_2O_2.....9
1.3.2 Il processo all'antrachinone.....10
1.3.3 Sintesi alternative del perossido di idrogeno.....13
1.4 Sintesi diretta del perossido di idrogeno.....13
1.5 Supporti polimerici.....16
1.6 Supporti di polidivinilbenzene mesoporoso.....20

Capitolo 2

Scopo della Tesi.....23

Capitolo 3

Risultati.....25
3.1 Caratteristiche del polidivinilbenzene mesoporoso.....25
3.2 Funzionalizzazione del polidivinilbenzene.....30
3.3 Spettroscopia IR del supporto polimerico.....34
3.4 Capacità di scambio del supporto.....36
3.4.1 Capacità di scambio del p-DVB-SO_3H.....36
3.4.2 Capacità di scambio della resina K1221.....36
3.5 Metallazione del supporto.....37
3.5.1 Metallazione del p-DVB-SO_3H.....37
3.5.2 Metallazione del p-DVB.....38
3.5.3 Metallazione della resina K1221.....39
3.6 Riduzione del metallo nel supporto.....40
3.6.1 Riduzione del Pd(II)/p-DVB-SO_3H.....40
3.6.2 Riduzione del Pd(II)/p-DVB.....42

3.6.3 Riduzione del Pd(II)/K1221.....42
3.6.4 Riduzione del Pd(II) supportato su alluminosilicati.....43
3.7 Rimozione dei perossidi dal THF.....45
3.8 Spettrofotometria UV-Vis per determinare l'H_2O_2.....46
3.9 Test catalitici.....48
3.9.1 Set-up sperimentale per i test catalitici.....48
3.9.2 Condizioni di reazione e prestazioni dei catalizzatori.....51
3.10 Risultati dei test catalitici.....53
3.10.1 Test catalitico di riferimento.....53
3.10.2 Effetto dei promotori della selettività sulle prestazioni del catalizzatore Pd/C.....55
3.10.3 Effetto dei gruppi acidi del supporto polimerico.....60
3.10.4 Effetto della presenza dell'acetonitrile nella miscela di reazione.....65
3.10.5 Effetto dell'acetonitrile su catalizzatori supportati su p-DVB con diversa funzionalizzazione.....67
3.10.6 Effetto dell'aggiunta posticipata dell'acetonitrile.....70
3.10.7 Effetto dell'acetonitrile sulla selettività della reazione.....72
3.10.8 Possibile meccanismo di promozione della selettività.....73
3.10.9 Effetto dell'acetonitrile su catalizzatori a base di Pd supportati su zeolite.....76
3.10.10 Effetto dell'acetonitrile sul catalizzatore supportato su resina commerciale K1221.....89

Capitolo 4

Conclusioni.....95

Capitolo 5

Parte sperimentale.....97
5.1 Reagenti e solventi.....97
5.2 Strumentazione.....98

5.3 Purificazione del THF da perossidi.....99
5.4 Sintesi del polidivinilbenzene.....99
5.5 Solfonazione del polidivinilbenzene.....100
5.6 Preparazione della resina solfonata in forma sodica.....101
5.7 Metallazione e riduzione della resina solfonata.....102
5.8 Metallazione e riduzione della resina non solfonata.....103
5.9 Riduzione del catalizzatore supportato su zeolite.....104
5.10 Riduzione del catalizzatore supportato su resina K1221.....105
5.11 Determinazione della capacità di scambio del supporto polimerico del catalizzatore.....105
5.12 Set-up sperimentale per la sintesi diretta di H_2O_2.....106
5.13 Test catalitico.....108
5.14 Analisi quantitativa mediante spettrofotometria UV-Vis di H_2O_2…109
5.15 Misurazione del consumo di idrogeno tramite μ-GC.....111
5.16 Spettroscopia IR del polidivinilbenzene.....113

Capitolo 6

Bibilografia.....115

Capitolo 1

INTRODUZIONE

1.1 IL PEROSSIDO DI IDROGENO

Il perossido di idrogeno è una sostanza chimica, comunemente detta acqua ossigenata, scoperta da Louis-Jacques Thenard nel 1818 mediante trattamento acido del perossido di bario (Equazione 1) [1]:

$$BaO_2 + HNO_3 \rightarrow BaNO_3 + H_2O_2 \qquad (1)$$

A temperatura ambiente e allo stato puro il perossido di idrogeno si presenta come un liquido incolore. A pressione atmosferica, la sua densità è di 1.45 g/mL, il punto di fusione è di -0.43°C, il punto di ebollizione è di 150.2°C [2] e presenta miscibilità in acqua a tutte le proporzioni [3]. Poiché l'H_2O_2 non forma con l'acqua miscele azeotropiche, è possibile separare le due sostanze per distillazione [4].
In Figura 1 è riportata la struttura del perossido di idrogeno.

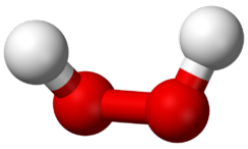


Figura 1. Struttura del perossido di idrogeno.

Il fatto che il punto di ebollizione e la densità dell'H_2O_2 siano maggiori rispetto all'acqua è dovuto alla maggiore formazione di legami a idrogeno intermolecolari. La molecola dell'H_2O_2 presenta un angolo diedro di 111° allo stato gassoso e di 90° allo stato solido, dovuto dalla repulsione tra i due doppietti elettronici spaiati situati sugli atomi di ossigeno [5].
Poiché la pKa del perossido di idrogeno è di 11.62 [2], le sue soluzioni acquose sono debolmente acide.
L'H_2O_2 è una sostanza ossidante molto versatile ed è considerata uno degli ossidanti più ecocompatibili a disposizione, poiché l'unico sottoprodotto di riduzione è l'acqua [6,7]; inoltre, presenta i potenziali di

riduzione standard positivi ed elevati su tutto l'intervallo di pH [8] (Eq. 2-3).

Riduzione:

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O \qquad E_0 = +1.763\ V\ a\ pH = 0 \qquad (2)$$

$$H_2O_2 + 2e^- \rightarrow 2OH^- \qquad E_0 = +0.878\ V\ a\ pH = 14 \qquad (3)$$

L'acqua ossigenata è in grado anche di comportarsi da riducente in presenza di ossidanti più forti, specialmente in ambiente basico (Equazioni 4-5).

Ossidazione:

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2 \qquad E_0 = +0.66\ V\ a\ pH = 0 \quad (4)$$

$$O_2 + 2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2O_2 + 2OH^- \quad E_0 = -0.08\ V\ a\ pH = 14 \quad (5)$$

Il perossido di idrogeno può decomporre per dismutazione, formando acqua e liberando ossigeno molecolare (Equazione 6):

$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2 \qquad (6)$$

questa reazione è molto pericolosa perché si sviluppano elevati volumi di gas con produzione di calore, in accordo con i valori di entalpia ed energia libera di Gibbs molari [9]:

$\Delta H^{\circ}_{298\,K} = -105.8\ kJ\ mol^{-1}$;

$\Delta G^{\circ}_{298\,K} = -116.8\ kJ\ mol^{-1}$.

La velocità della reazione di dismutazione è tanto maggiore quanto più alta è la sua concentrazione e la temperatura e risulta catalizzata da gran parte dei metalli di transizione [10]. Per inibire tale fenomeno, sopratutto per permettere lo stoccaggio del prodotto in condizioni di sicurezza, vengono aggiunti dei stabilizzanti, come il pirofosfato di sodio [8], che complessano eventuali tracce di metalli presenti.

L'acqua ossigenata può dare anche reazioni di addizione (Equazione 7)

formando perossiidrati e di sostituzione (Equazione 8) formando perossidi [8]:

$$H_2O_2 + A \rightarrow AH_2O_2 \quad (7)$$

$$H_2O_2 + RX \rightarrow ROOH + HX \quad (8)$$

1.2 APPLICAZIONI DEL PEROSSIDO DI IDROGENO

Il perossido di idrogeno è un agente ossidante molto versatile, eco-compatibile grazie alla formazione di acqua come unico prodotto della sua riduzione [6,11]. L'acqua ossigenata trova largo impiego in molti settori industriali e la sua produzione si aggira intorno alle 3.3 milioni di tonnellate annue [12], con una richiesta in aumento del 4% annuo [12]. In Figura 2 sono riportati i settori in cui si registra il maggiore utilizzo di H_2O_2.

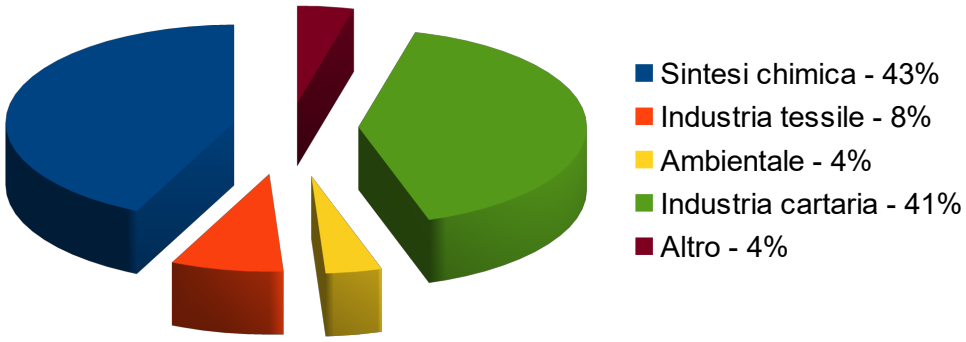


Figura 2. Utilizzi del perossido di idrogeno [14].

Gran parte dell'H_2O_2 prodotta annualmente viene impiegata nell'industria della carta come sbiancate della polpa di cellulosa, per sostituire progressivamente gli ossidanti a base di cloro, che risultano problematici sia dal punto di vista ambientale che per quanto riguarda lo smaltimento dei reflui contenenti sostanze alogenate [15]. Infatti, a pH alcalino l'H_2O_2 è deprotonata ad anione idroperossido, HO_2^-, che reagisce con i cromofori presenti nei residui di lignina presente nella cellulosa [8]. Analogamente,

viene anche impiegata come agente di sbianca nel riciclo della carta [8]. L'acqua ossigenata è utilizzata in larga scala per la produzione di sostanze chimiche tramite reazioni di ossidazione catalizzate dalla titanio-silicalite (TS-1) [14]. Per esempio, attraverso questo processo catalitico si effettuano l'ammossimazione del cicloesanone, l'idrossilazione di composti aromatici, ossidazione di alcani ed epossidazione di olefine [6,16]. L'ammossimazione del cicloesanone porta alla formazione della cicloesanone ossima, che rappresenta un intermedio chiave nella produzione del Nylon-6 [15]. L'epossidazione del propilene, tramite il processo HPPO è un'altra importante applicazione dell'H_2O_2, in quanto l'ossido di propilene è utilizzato per la produzione di poliuretano, resine epossidiche, tensioattivi e altri composti chimici ad elevato valore aggiunto [6]. L'H_2O_2 è usata anche come agente sbiancante nell'industria tessile al posto dell'ipoclorito di sodio e dell'idrosolfito di sodio e nell'industria della detergenza per la produzione di percarbonati e perborati, che liberano ossigeno attivo durante il lavaggio e fungono anche da disinfettanti [8]. Il perossido di idrogeno è impiegato nel trattamento delle acque reflue per rimuovere H_2S, nitriti, tiocianati, cianuri, cloruri e sostanze organiche [16]; a basse concentrazioni viene utilizzato anche come disinfettante [19], mentre a concentrazioni elevate, maggiori del 90%, trova impiego come propellente per razzi e per siluri sottomarini [20,21]. Inoltre, l'H_2O_2 riveste un ruolo fondamentale nell'estrazione di alcuni metalli come Au, U, Cr, Co, Cu, Mo e W [6], viene impiegato anche per la passivazione di superfici metalliche e nell'industria elettronica per la pulizia di semiconduttori di silicio e germanio [8].

1.3 SINTESI DEL PEROSSIDO DI IDROGENO

1.3.1 Storia della produzione di H_2O_2

La prima produzione industriale di H_2O_2 si basava su un metodo simile a quello che usò Thenard nel 1818 quando scoprì l'acqua ossigenata. In particolare, si trattava il perossido di bario con acido solforico ottenendo H_2O_2 e un precipitato composto da solfato di bario [6]. A circa metà '800 fu sviluppata una sintesi elettrochimica che sfruttava l'elettrolisi di una soluzione di acido solforico. In questo processo, si sviluppa come intermedio l'acido perossodisolforico ($H_2S_2O_8$), che viene successivamente idrolizzato con acqua, formando acido solforico e acqua ossigenata [22]. Le reazioni coinvolte sono riportate di seguito nelle Equazioni 9, 10, 11.

$$2H_2SO_4 \rightarrow H_2S_2O_8 + H_2 \quad (9)$$

$$H_2S_2O_8 + H_2O \rightarrow H_2SO_5 + H_2SO_4 \quad (10)$$

$$H_2SO_5 + H_2O \rightarrow H_2O_2 + H_2SO_4 \quad (11)$$

Agli inizi del '900, fu messo in funzione il primo impianto di produzione elettrochimica dell'H_2O_2, basato sull'impiego del solfato d'ammonio al posto dell'acido solforico [20]. Dal 1957 al 1980, la Shell Chemicals, basandosi sulla reazione di ossidazione parziale di alcoli con formazione di H_2O_2 [22] sviluppò un processo basato sull'ossidazione dell'isopropanolo (Figura 3), impiegando aria arricchita in ossigeno (80–90%), una temperatura di 90–140 °C e una pressione di 10–20 bar.



Figura 3. Sintesi di H_2O_2 mediante ossidazione dell'isopropanolo [8].

Il prodotto di interesse contiene acetone e residui dell'alcol utilizzato come reagente, che devono essere separati tramite distillazione; inoltre, l'alcol di partenza non può essere rigenerato in modo economico al termine del processo [8]. Successivamente, fu sviluppato un processo analogo,

basato sull'ossidazione di alcoli, basato sull'impiego di metilbenzil alcol (MBA) come reagente di partenza [8]. A differenza del processo basato sull'isopropanolo, in questo caso l'MBA può essere convenientemente rigenerato mediante riduzione con H_2 dall'acetofenone che si ottiene come prodotto secondario (Figura 4). L'ossidazione di MBA viene condotta a 120–180°C e ad una pressione di 3–10 bar e viene seguita dall'estrazione dell'H_2O_2 [24].

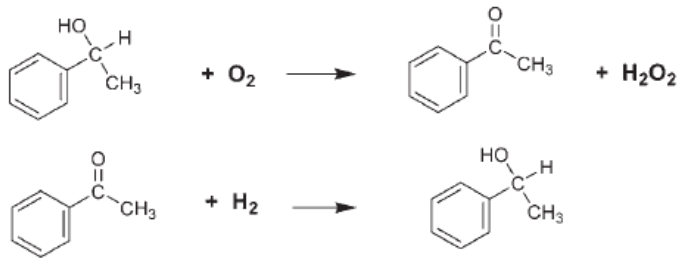


Figura 4. Formazione di H_2O_2 mediante ossidazione dell'MBA (in alto); rigenerazione di MBA tramite idrogenazione dell'acetofenone (in basso).

1.3.2 Il processo all'antrachinone

Il processo industriale più efficiente e tuttora più diffuso per la produzione dell'acqua ossigenata è il processo di auto-ossidazione dell'antrachinone, con il quale si produce, attualmente, il 95 % dell'H_2O_2 su scala mondiale [14]. Questo processo è stato sviluppato negli anni quaranta del Novecento e prende anche il nome di processo Riedl–Pfleiderer [25]. I reagenti sono idrogenoed aria e vengono fatti reagire in presenza di un mediatore redox, quale l'antrachinone. Il processo è costituito da tre fasi distinte:

- idrogenazione con H_2 dell'antrachinone (AQ) ad antraidrochinone (AHQ);
- ossidazione con aria dell'AHQ, con formazione del rispettivo idroperossido, che a sua volta decompone liberando H_2O_2 e rigenerando il substrato di partenza;
- estrazione dell'H_2O_2 dalla fase organica.

Per impianti tradizionali viene impiegato come reagente di partenza il 2-etilantrachinone, mentre negli impianti di grandi dimensioni si utilizza il 2-amilantrachinone [26,27]. In Figura 5 è mostrato lo schema di un impianto basato sul processo Riedl–Pfleiderer.

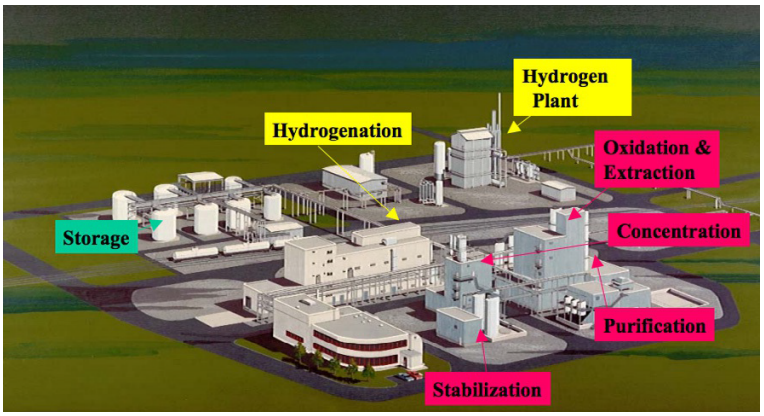


Figura 5. Schema di un impianto di produzione di H_2O_2 basato sul processo Riedl-Pfeiderer [28].

La reazione di idrogenazione è promossa da catalizzatori supportati a base di nichel o di palladio e viene condotta a temperature comprese tra 30 e 75°C e a una pressione di H_2 di 0.2–0.5 MPa. La reazione di ossidazione viene condotta in condizioni simili all'idrogenazione, a una temperatura di 30–60°C e alla pressione di O_2 di circa 0.5 MPa. Il perossido di idrogeno presente nella miscela di reazione viene estratto con acqua e concentrato per distillazione fino ad una concentrazione del 50–70% [8,20]. Lo schema generale della sintesi utilizzata nel processo all'antrachinone è riportato in Figura 6.

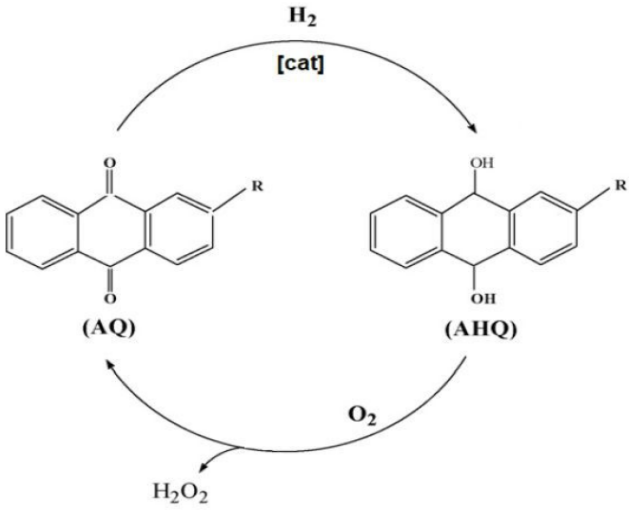


Figura 6. Schema generale della sintesi di H_2O_2 mediante processo all'antrachinone.

Questo processo permette di ottenere H_2O_2 ad elevate concentrazioni e purezza, lavorando in condizioni di non esplosività, dato che idrogeno ed ossigeno non vengono mai in contatto, e a condizioni blande di temperatura e di pressione. Ciònonostante, questo processo è economicamente sostenibile solo per produzioni di acqua ossigenata su larga scala (>40 kt/anno) e presenta costi elevati di capitale e costi operativi [6]. Inoltre, la tendenza del perossido di idrogeno a decomporre ad acqua ed ossigeno (Eq. 6) rende lo stoccaggio e il trasporto molto pericolosi e complessi. Conseguentemente, gli impianti di produzione sono costruiti nelle vicinanze di industrie di grandi dimensioni, come quelle tessili e della carta, che hanno un fabbisogno continuo ed elevato di acqua ossigenata. Nel territorio la diffusione di questi impianti è fortemente limitata e, quindi, l'utilizzo di H_2O_2 in altri settori come la produzione di *fine chemicals* viene sfavorito. Lo sviluppo di una sintesi alternativa al processo all'antrachinone che risulti economica su piccola scala renderebbe favorevole l'utilizzo dell'acqua ossigenata in settori produttivi in cui, per ragioni economiche, vengono ancora utilizzati agenti ossidanti fortemente inquinanti [27,26,29].

1.3.3 Sintesi alternative del perossido di idrogeno

A questo riguardo, vengono studiati diversi approcci per la sintesi di H_2O_2, alternativi al processo Riedl-Pfeiderer. La sintesi elettrochimica in celle a combustibile è un'alternativa *green* ma ancora lontana da un possibile impiego commerciale. Questa tecnica consiste nel far fluire l'idrogeno all'anodo dove si ossida; gli ioni generati migrano al catodo per mezzo di una membrana che permette la diffusione di elettroliti dove reagiscono con l'ossigeno formando acqua ossigenata [29]. Un altro metodo, applicabile attualmente solo su scala di laboratorio, è la sintesi in plasma, basata sulla generazione di una scarica elettrica tra due elettrodi posti in atmosfera di H_2 e O_2. Questa scarica crea radicali che a seguito di riarrangiamenti forma H_2O_2 [31]. Inoltre, è stata studiata anche una sintesi dell'acqua ossigenata che prevede la sua formazione a partire da H_2 e O_2 in un solvente composto da CO_2 supercritica in presenza di catalizzatori di Pd. In quest'ultima sintesi, però, il tasso di velocità di decomposizione risulta essere elevato e si osserva una scarsa formazione del prodotto di interesse [32,33]. Attualmente, la via di sintesi, alternativa al processo all'antrachinone, che viene considerata più promettente per la produzione di H_2O_2 su piccola scala è la sintesi diretta (DS), che prevede la reazione tra H_2 e O_2 gassosi in presenza di catalizzatori a base di metalli di transizione [6,8,14]. Questa tecnica permette di ottenere H_2O_2 per un possibile impiego in-situ, che risulta particolarmente promettente per reazioni di ossidazione o di epossidazione [34,35].

1.4 SINTESI DIRETTA DEL PEROSSIDO DI IDROGENO

Il primo brevetto sulla DS dell'H_2O_2 è stato depositato nel 1914 [36]. La DS, è in linea di principio, l'approccio più semplice per la sintesi dell'acqua ossigenata, tuttavia il processo è reso complicato dalla presenza di reazioni parassite tra H_2 e O_2. Le reazioni coinvolte nel processo di sintesi diretta di H_2O_2 sono riportate in Figura 7.

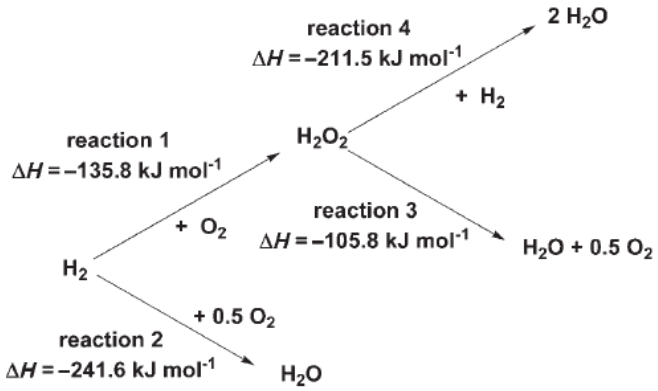


Figura 7. Reazioni possibili tra H_2 e O_2 nella sintesi diretta di H_2O_2 [8].

Le reazioni coinvolte sono tutte esotermiche e termodinamicamente favorite [8,14]. Da come si evince dalla Figura 7, la reazione di interesse è la reazione 1 (formazione di H_2O_2), mentre le reazioni 2 (formazione di acqua), 3 (decomposizione di H_2O_2) e 4 (riduzione di H_2O_2) sono indesiderate. La DS presenta alcuni inconvenienti significativi. In primo luogo la miscela di gas reagenti è esplosiva in un intervallo molto esteso di rapporti molari (4-96% in volume di H_2) [36]. Inoltre, la selettività verso la formazione del perossido di idrogeno deve essere molto elevata, per evitare di consumare H_2 nella formazione di acqua. La DS viene promossa da catalizzatori a base di Pd nanostrutturato [6,36,14], che tuttavia sono in grado di promuovere anche le reazioni parassite di idrogenazione [37]. I solventi per la DS devono essere inerti verso H_2O_2 e sono quasi esclusivamente alcoli e acqua. Molti studi hanno rivelato che la selettività verso il prodotto desiderato risulta più elevata quando ossoacidi (H_2SO_4 o H_3PO_4), alogenuri (Cl^- o Br^-) oppure acidi alogenidrici (Hbr) sono presenti nella miscela di reazione [6]. Si ritiene che l'acido stabilizzi l'acqua ossigenata prodotta perché inibisce la sua deprotonazione ad anione idroperossido, che, a sua volta, si lega alla superficie del metallo e decompone [39]. Alcuni studi hanno proposto che l'acido possa ricoprire un ruolo fondamentale nella DS, entrando direttamente nel ciclo catalitico [8,40]. Gli alogenuri, invece, interagiscono con la fase metallica, sulla quale si coadsorbono insieme ai gas reagenti. Inizialmente si riteneva che

questi anioni fossero in grado di bloccare i siti responsabili della rottura del legame del diossigeno, che porta alla successiva idrogenazione ad acqua [41,42]. Studi più recenti suggeriscono invece che gli alogenuri siano in grado di promuovere la ristrutturazione della fase di palladio nanostrutturata, rimuovendo i siti più reattivi attraverso la formazione di complessi di Pd^{2+} [43,44]. Infine, gli acidi alogenidrici producono gli effetti descritti per acido e anioni alogenuro. Va precisato, tuttavia, che l'utilizzo di questi promotori della selettività non è conveniente su scala tecnologica perché portano a gravi problemi di corrosione a carico delle componenti metalliche dei reattori e degli impianti. Inoltre, gli acidi alogenidrici, possono reagire con i substrati organici che si vogliono ossidare con l'H_2O_2 e devono perciò essere rimossi dalla miscela di reazione dopo la sintesi. Infine, la corrosione dell'acciaio porta in soluzione ioni Fe(III) che promuovono la degradazione dell'acqua ossigenata tramite reazione di Fenton [45].

Conseguentemente, è necessario individuare nuovi promotori della selettività che non presentino problemi di corrosione per gli impianti e che siano inerti verso possibili substrati da ossidare.

I supporti maggiormente utilizzati per la DS sono carbone attivo, ossidi inorganici come SiO_2, Al_2O_3 e TiO_2, zeoliti e alluminosilicati [12]. La natura del supporto può portare ad effetti significanti riguardo all'attività e alla selettività del catalizzatore [46]. Le proprietà peculiari dei supporti sono la morfologia, l'idrofobicità e la presenza di gruppi acidi. Come atteso, catalizzatori che presentano un'area superficiale specifica elevata risultano generalmente molto attivi [47]. La porosità del sistema regola sia la diffusione dei reagenti verso i siti catalitici che la retrodiffusione di H_2O_2 verso la soluzione *bulk.* Anche l'idrofobicità del supporto influisce sulla diffusione delle specie: infatti, in un catalizzatore che presenta un marcato carattere lipofilico, l'acqua ossigenata generata si allontana più velocemente dai siti catalitici, riducendo la probabilità di essere ulteriormente ridotta a acqua [48]. Impiegando supporti acidi o funzionalizzando il supporto con gruppi acidi è possibile mimare l'effetto

dell'acido sulla promozione della selettività [8]. Alcuni esempi di supporti con caratteristiche acide sono supporti costituiti da ossido di tungsteno, ossido di molibdeno, ossido di vanadio su zirconia [49] e supporti di allumina fluorurata [50]. Catalizzatori basati su polimeri funzionali rappresentando un'alternativa interessante ai supporti inorganici, poiché presentano un'area superficiale elevata, possono essere funzionalizzati con gruppi acidi e la loro morfologia può essere controllata in fase di sintesi [47].

1.5 SUPPORTI POLIMERICI

La tipologia di polimeri che viene generalmente impiegata per i supporti dei catalizzatori per la DS dell'H_2O_2 sono le resine a scambio ionico. Le resine a scambio ionico sono materiali isotropi e possono essere classificate in scambiatori di cationi e di anioni. I supporti sintetizzati ed utilizzati in questo lavoro di Tesi sono delle resine a scambio cationico forte, funzionalizzate con gruppi solfonici. La maggior parte delle resine scambiatrici commerciali sono ottenute copolimerizzando stirene e divinilbenzene (DVB). Il DVB agisce da reticolante [51] tra le catene polimeriche, grazie alla presenza di due gruppi vinilici che reagiscono durante la polimerizzazione. Agendo sul rapporto tra le quantità di stirene e divinilbenzene che si fanno reagire si ottengono materiali con morfologia e porosità diversa. In base alla morfologia dei materiali, che dipende anche dalla frazione molare di agente reticolante utilizzata in fase di sintesi, è possibile distinguere due diverse tipologie di resine: le resine di tipo gel e le resine macroporose (o macroreticolari) [52]. Sulla base della quantità di reticolante, le resine di tipo gel contengono generalmente un 2-8% di DVB, mentre in quelle macroporose il contenuto di DVB è superiore all'8% [53].

Nella polimerizzazione, sia delle resine tipo gel che macroporose avviene la formazione di un reticolo che all'aumentare delle sue dimensioni porta il

sistema alla separazione di una fase liquida da una fase solida più o meno rigonfiata; questo meccanismo è denominato sineresi. Nelle resine tipo gel, la frazione di DVB presente nella miscela di reazione è bassa e il DVB ha bassa probabilità di reagire con se stesso, perciò, si ha la formazione di lunghe catene di poli-stirene poco reticolate. In questo caso, il grado di reticolazione è basso e la separazione di fase avviene soltanto alla fine della polimerizzazione. Queste tipologie di resine non possiedono alcuna porosità e si presentano come un materiale vetroso. Per interazione con un solvente affine, le catene si solvatano provocando un rigonfiamento e lo sviluppo di una porosità estesa, di dimensioni nanometriche. Per quanto riguarda le resine macroporose, la frazione di DVB presente è alta e la probabilità di quest'ultimo di reagire con se stesso è maggiore, per cui si ha la formazione di nuclei costituiti prettamente da DVB data la sua maggiore reattività rispetto allo stirene. Con il decorso della reazione, la quantità di DVB non reagito a disposizione è sempre più bassa, quindi, andando verso l'esterno si ha che ogni strato di resina formata ha un contenuto in DVB via via descrescente; questo porta alla generazione di uno strato più esterno dei nuclei composto da resina tipo gel. Infine, risulta un sistema costituito da nuclei di p-DVB compatti, densi, iperreticolati e non solvatabili dal solvente ricoperti da uno strato di resina tipo gel rigonfiabile ed accessibile. Questo processo è noto come macrosineresi e porta ad una morfologia in cui i pori, con diametro di decine di nm, costituiscono lo spazio tra le particelle polimeriche [52–55]. Le resine macroreticolari possiedono una porosità permanente di dimensioni di decine/centinaia di nm anche allo stato secco e, analogamente alle resine tipo gel, sviluppano una porosità nanometrica allo stato rigonfiato. Lo stato rigonfiato assume un ruolo particolarmente importante dato che rappresenta la situazione in cui si trovano le resine durante l'utilizzo [53,56]. In Figura 8 è illustrata schematicamente la morfologia delle resine tipo gel e resine macroporose.

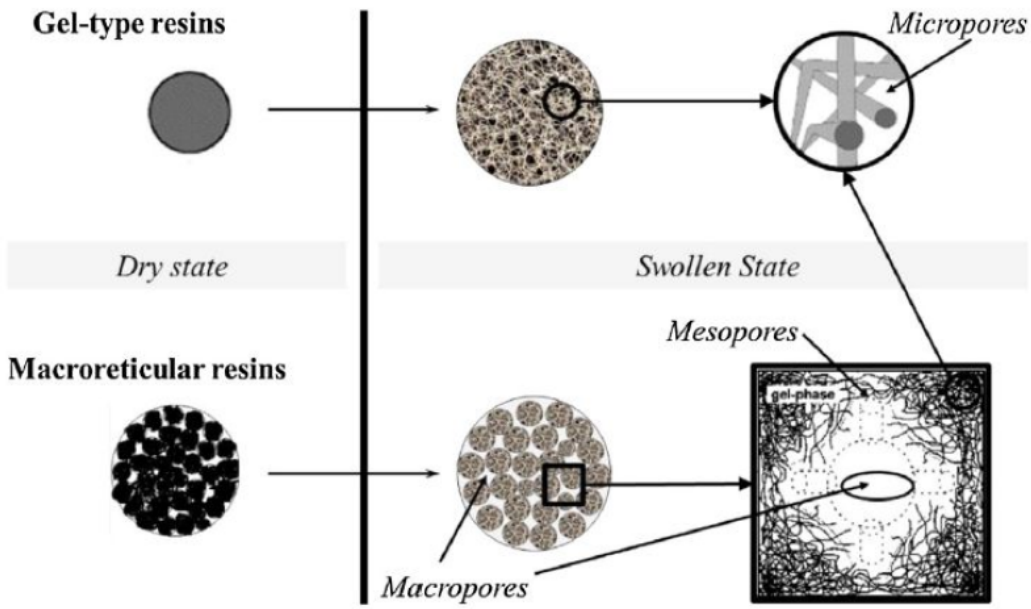


Figura 8. Rappresentazione schematica della morfologia di resine di tipo gel (in alto) e macroreticolari (in basso) [56].

Le resine possiedono una ragionevole stabilità chimica e termica [57]. Le resine a scambio ionico trovano grande impiego in molti settori industriali: ad esempio, sono largamente utilizzate come scambiatori ionici nel trattamento delle acque in processi di purificazione o di demineralizzazione [5] e anche per ridurre il livello di diossigeno nelle acque impiegate nei circuiti di riscaldamento e nelle industrie elettroniche [59]. Inoltre, le resine presentano proprietà chimiche e morfologiche che le rendono sfruttabili come supporti catalitici per la sintesi di *fine chemicals* [60]; opportunamente funzionalizzate vengono impiegate in processi catalitici come catalizzatori acidi. E' anche possibile ottenere materiali bifunzionali grazie all'effetto combinato dei centri metallici e dei gruppi acidi presenti nella resina. Degli esempi sull'utilizzo di questi sistemi sono la sintesi del metil-tertbutil etere, MTBE (utilizzato come agente antidetonante nelle benzine), metil-isobutil chetone, MIBK (solvente utilizzato in ambito industriale) e altre reazioni come alchilazioni, idratazioni di olefine, esterificazioni e condensazioni [52,53,60,61].

La generazione di nanoparticelle metalliche all'interno delle resine può avvenire per impregnazione o per scambio ionico con un complesso metallico seguite da una reazione di riduzione. La crescita delle nanoparticelle durante la riduzione viene controllata dalla porosità della resina rigonfiata, che esercita un effetto templante sulla fase metallica nanostrutturata [56,59,62–65]. In Figura 9 è mostrato schematicamente il processo di formazione delle particelle metalliche all'interno di una resina funzionale.

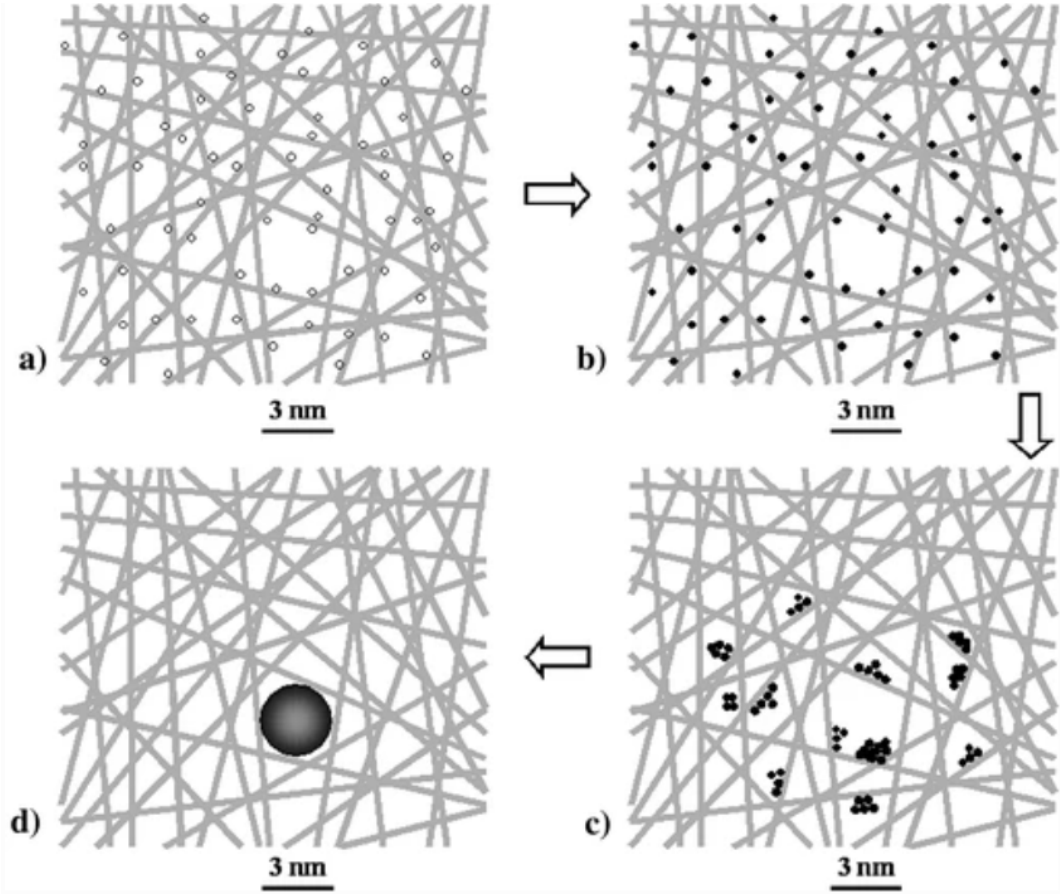


Figura 9. Modello della generazione di nanoparticelle metalliche all'interno della resina (approccio Template Controlled Synthesis, TCS) [66]. a) precursore metallico disperso nella resina; b) riduzione del matallo da M^{n+} a M^0; c) formazione delle nanoparticelle per aggregazione; d) formazione del cluster metallico.

1.6 SUPPORTI DI POLIDIVINILBENZENE MESOPOROSO

Dal punto di vista morfologico, i materiali solidi possono essere classificati in tre classi sulla base del diametro dei pori [67]:

- microporosi con diametro dei pori < 2 nm
- mesoporosi con diametro dei pori compreso tra 2 e 50 nm
- macroporosi con diametro dei pori > 50 nm

Il polidivinilbenzene è ottenuto in una forma mesoporosa per mezzo di una via di sintesi solvotermale proposta nel 2009 [68]. Il solido ottenuto risulta possedere un'area superficiale elevata, un elevato volume dei pori, una dimensione media dei pori controllabile e una elevata idrofobicità. La procedura sintetica prevede la polimerizzazione del DVB in condizioni di elevata diluizione e in presenza di un co-solvente, per esempio acqua, immiscibile con la fase organica e incompatibile con il materiale polimerico, denominato non-solvente. Il rapporto DVB/solvente (massa monomero/volume solvente [g/mL]) impiegato è di 1:10. Questa elevata diluizione ha lo scopo di permettere la formazione delle catene polimeriche nei primi stadi della polimerizzazione evitando la formazione di nuclei altamente reticolati, come avviene nella macrosineresi [68,54,57]. Il non-solvente è in grado di influenzare la morfologia dei pori che si formano. Durante la polimerizzazione, il non-solvente viene espulso dalla fase organica formando delle piccole gocce che assumono la funzione di agente templante per la struttura del p-DVB finale. Successivamente, è favorita la reticolazione tra le catene polimeriche rispetto alla crescita delle stesse, con formazione di una struttura a "spugna" con porosità aperta e pareti sottili [69,70]. Questo fenomeno è noto come microsineresi [54,68,71] ed è schematizzato in Figura 10.



Figura 10. Rappresentazione schematia del processo di microsineresi [54]. Crescita lineare delle catene polimeriche (sinistra); separazione di fase e inizio reticolazione (centro); situazione a fine polimerizzazione (destra).

Grazie al grado di reticolazione molto elevato che rende le catene polimeriche molto rigide, l'essiccazione induce un collasso solo parziale dei pori e il materiale presenta comunque un'elevata area superficiale (~1000 m^2/g) e un elevato volume dei pori (~2 mL/g). In presenza di un qualsiasi solvente, anche non affine alle catene polimeriche, i pori vengono riempiti per capillarità e completamente ripristinati [70], diversamente rispetto a quanto si verifica nelle resine tipo gel e macroreticolari. E' interessante notare che il p-DVB preparato mediante microsineresi è caratterizzato esclusivamente da mesopori e risulta privo di micropori: questa morfologia rende il materiale particolarmente utile come supporto catalitico, in quanto limita le restrizioni diffusive di reagenti e prodotti [54]. Di conseguenza, p-DVB funzionalizzato è sfruttato come catalizzatore in reazioni di esterificazione di acidi grassi (catalisi acida) [71,72] o di transesterificazione di acidi grassi (catalisi basica) [73–75], entrambi utilizzi coinvolti nella produzione di biodiesel. Di recente, catalizzatori nanostrutturati di Pd supportati su p-DVB hanno mostrato prestazioni particolarmente promettenti nella sintesi diretta dell'H_2O_2 rispetto a sistemi catalitici basati su supporti tradizionali [76].

Capitolo 2

SCOPO DELLA TESI

Nel presente lavoro di Tesi verranno studiate le proprietà catalitiche di catalizzatori eterogenei a base di palladio nanostrutturato nella reazione di sintesi del perossido di idrogeno. Lo studio si focalizzerà sulla valutazione dell'effetto di promotori della selettività sulle prestazioni dei catalizzatori studiati, in particolare per quanto riguarda co-solventi coordinanti come acetonitrile, dimetil solfossido e N,N-dimetilformammide. Saranno presi in considerazione catalizzatori supportati su resine stireniche, per valutare l'effetto dei gruppi funzionali del supporto in presenza di promotori della selettività. Inoltre, per confronto, sarà studiato l'effetto dell'acetonitrile anche sulle prestazioni di catalizzatori di palladio, supportati su scambiatori cationici commerciali, quali alcune zeoliti e la resina di tipo gel Lewatit K1221.

Capitolo 3

RISULTATI

3.1 CARATTERISTICHE DEL POLIDIVINILBENZENEMESOPOROSO

Come anticipato nel Paragrafo 1.6, il polidivinilbenzene mesoporoso risulta essere un supporto molto promettente per catalizzatori eterogenei, grazie alle sue caratteristiche morfologiche e strutturali, nonché alla facilità di funzionalizzazione. La struttura chimica di questo materiale è illustrata in Figura 11.

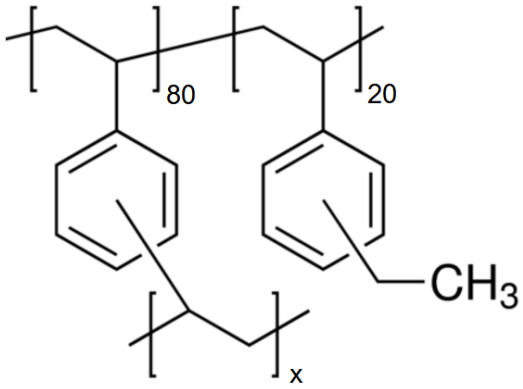


Figura 11. Schema della struttura chimica del polidivinilbenzene [76].

Il reagente di partenza per la sintesi del supporto è il divinilbenzene tecnico, commercialmente disponibile come soluzione all'80% in etilstirene. Come il DVB, anche l'etilbenzene entra a fare parte della struttura chimica del polimero (Figura 11) [76]. La reazione di polimerizzazione viene condotta in autoclave, in condizioni di pressione autogena e a 100°C e viene promossa da un iniziatore radicalico (azobisisobutirronitrile, AIBN). La polimerizzazione viene condotta in presenza di un solvente e di un non-solvente tra loro miscibili, quali THF e acqua deionizzata, in rapporto 10:1 v/v, mentre il rapporto monomero/non solvente utilizzato è 1:1 w/w. La morfologia della resina che si ottiene è influenzata in modo marcato dalla tipologia di solvente impiegato. In Figura 12 è possibile notare queste differenze sulla base di immagini ottenute al microsopio elettronico a scansione (SEM) di pDVB sintetizzato

impiegando solventi diversi mantenendo, però, un rapporto monomero/solvente 1:10 g/mL.

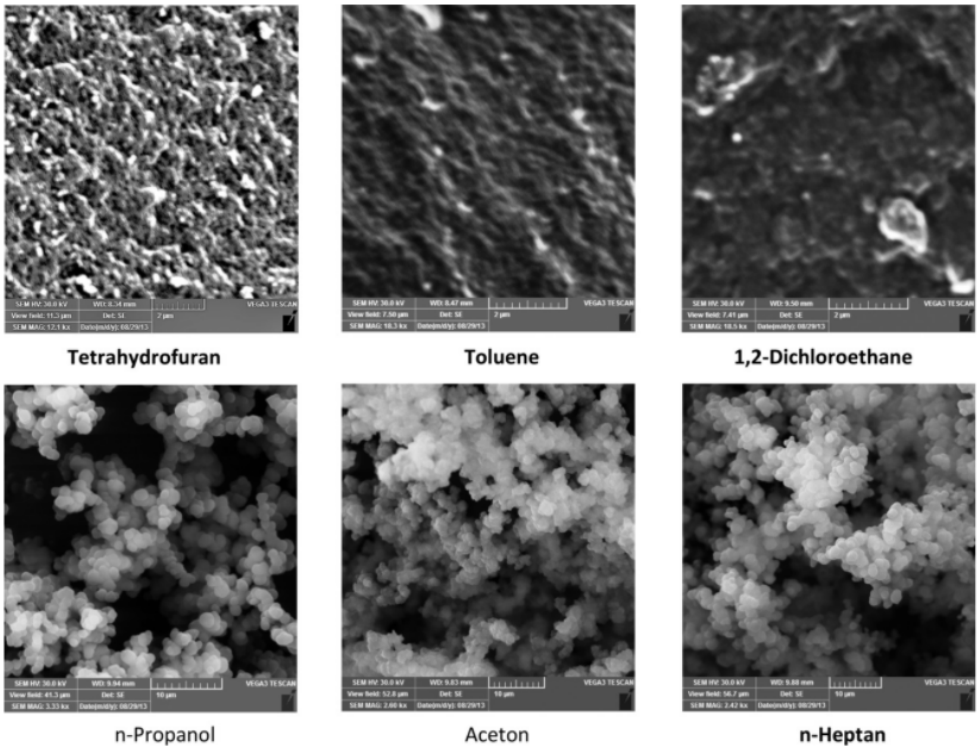


Figura 12. Immagini SEM di p-DVB sintetizzato in presenza di diversi solventi (monomero/solvente 1:10) [54].

Quando il pDVB viene sintetizzato in presenza di solventi affini al polimero che si forma, come il THF, si ottengono materiali omogenei, mesoporosi e stabili. Al contrario, in presenza di non solventi, come alcoli, acetone e alcani, il polimero finale presenta una struttura globulare, dovuta a precipitazione macrosineretica e il materiale risulta meccanicamente instabile e fragile [54]. Inoltre, è noto che la morfologia può essere controllata anche variando il rapporto monomero/solvente (Figura 13) [77].

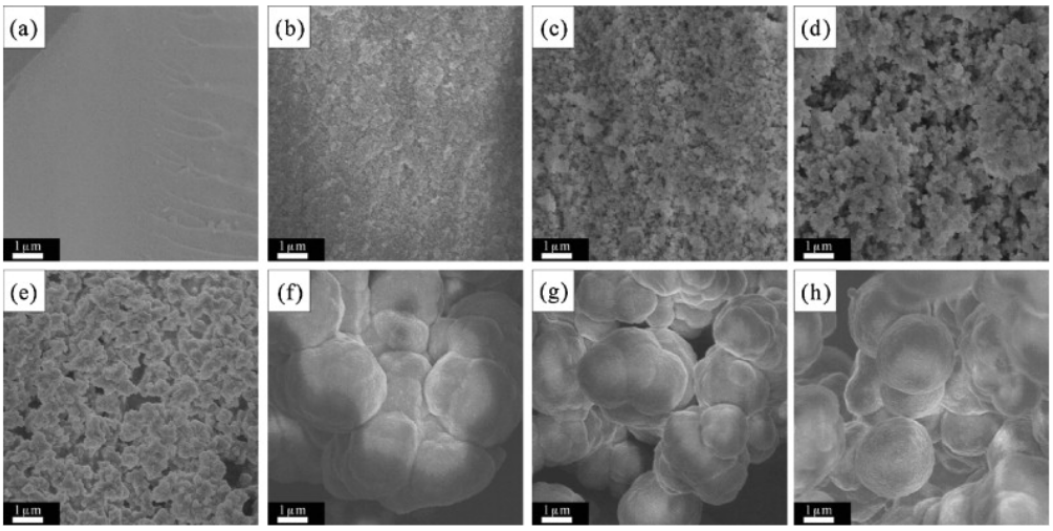


Figura 13. Immagini SEM di otto campioni di pDVB sintetizzato utilizzando diversi rapporti monomero/solvente massa/volume [77]. a) 1:0.5; b) 1:1.25; c) 1:2.5; d) 1:5; e) 1:7.5; f) 1:10; g) 1:20; h) 1:40.

Il solvente utilizzato nella sintesi riportata nello studio di Wei et al. [77] è acetone che non è il solvente utilizzato in questo lavoro di Tesi, tuttavia, si può apprezzare comunque il cambiamento progressivo della morfologia nei campioni.

A seconda del diverso rapporto monomero/solvente, la morfologia del pDVB varia significativamente e, in particolare, si ottiene un solido compatto e privo di porosità utilizzando una quantità di solvente relativamente bassa (immagine a). Aumentando progressivamente il volume di solvente, aumenta la frazione di mesopori del materiale (immagini b, c, d ed e), fino ad ottenere macropori e globuli di grandi dimensioni (immagini f, g ed h). Nel presente lavoro di Tesi il pDVB mesoporoso viene sintetizzato impiegando un rapporto DVB/THF di 1:10 g/mL. In queste condizioni, il materiale che si ottiene presenta la quasi totalità dei pori di dimensioni comprese tra 40 e 80 nm [54]. Le proprietà morfologiche del materiale sintetizzato con questo metodo sono state studiate in letteratura [69]. I valori di area superficiale specifica e del volume specifico dei pori ottenuti dall'analisi BET del pDVB mesoporoso sono presentati in Tabella 1.

Tabella 1. Superficie e porosità allo stato secco determinate mediante BET [69].

Rapporto DVB/THF [g/mL]	Superficie [m^2/g]	Volume micropori [cm^3/g]	Superficie cumulativa pori (Ø>4 nm) [m^2/g]	Volume totale pori [cm^3/g]
1:10	1096	0.008	436	2.07

E' interessante notare come, allo stato secco, il materiale ottenuto non solo presenti un'elevata area superficiale specifica, ma anche che tale superficie specifica sia generata interamente da mesopori.

Allo stato rigonfiato la morfologia dei pori è determinata mediante la tecnica Cromatografia ad Esclusione Sterica Inversa (ISEC). Il volume dei pori ottenuto è pari a 8.10 cm^3/g e la superficie totale dei pori risulta essere di 413 cm^3/g.

Sulla base dei risultati della caratterizzazione ISEC, si nota che la superficie specifica sviluppata dai pori non varia significativamente passando dallo stato secco allo stato rigonfiato (da 436 m^2/g a 413 m^2/g), verosimilmente a causa della struttura rigida del materiale. Al contrario, il volume specifico dei pori aumenta da ca. 2 cm^3/g fino ca. 8 cm^3/g in seguito al rigonfiamento del materiale. Il volume dei pori in questo materiale risulta molto elevato anche allo stato secco (2 cm^3/g), rispetto a polimeri macroreticolari o iperreticolati, che risultano di 0.3-0.5 cm^3/g [78]. I valori di volume dei pori indicano che nel pDVB i pori non collassano completamente quando viene rimosso il solvente e che la porosità viene ripristinata con il rigonfiamento [54,69]

Al termine della sintesi, il pDVB si presenta come un monolite di forma cilindrica, impressa dal contenitore (Figura 14).



Figura 14. Monolite di pDVB come appare al termine della polimerizzazione (stato rigonfiato).

Il polimero viene spezzettato in maniera grossolana e dopo lento essiccamento all'aria è possibile notare una notevole diminuzione del volume, a causa dell'evaporazione del solvente impiegato nella sintesi. Dopo essiccamento in stufa, il polimero si presenta leggero, idrofobico e con bordi più definiti (Figura 15).



Figura 15. p-DVB spezzettato e rigonfiato (sinistra); p-DVB spezzettato e secco (destra).

In questo lavoro di Tesi sono stati sintetizzati catalizzatori nanostrutturati a base di palladio supportati su p-DVB, sia funzionalizzato con gruppi solfonici, che privo di funzionalizzazione. La procedura di solfonazione del p-DVB viene illustrata nel Paragrafo 5.5.

3.2 FUNZIONALIZZAZIONE DEL POLIDIVINILBENZENE

La solfonazione del p-DVB permette di inserire nel reticolo polimerico gruppi solfonici acidi, che permettono di caricare opportuni precursori metallici nel materiale mediante scambio ionico. Inoltre, i gruppi acidi risultano utili per promuovere la selettività del processo di sintesi diretta di H_2O_2 (Paragrafo 1.4). La solfonazione viene eseguita mediante trattamento con H_2SO_4 concentrato a 80°C. Prima di procedere con l'aggiunta dell'acido la resina viene rigonfiata in 1,2 dicloroetano (DCE), per evitare lo stress osmotico che si potrebbe creare durante il processo di solfonazione tra zone solfonate rigonfiate con l'acido e zone non solfonate, presenti allo stato collassato a causa della scarsa affinità con l'acido solforico. Questa operazione sperimentale risulta particolarmente importante, in quanto lo stress osmotico può portare alla rottura del materiale, con alterazione della morfologia e formazione di una polvere molto sottile. Nel dettaglio, la reazione di solfonazione procede dall'esterno del materiale, dove avviene il contatto diretto con l'acido, verso l'interno, con formazione di uno strato esterno polare di resina solfonata: questa zona solfonata risulta polare e affine all'acido e, conseguentemente, si rigonfia. Al di sotto di questo strato polare e rigonfiato la resina non ancora funzionalizzata e apolare tende a rimanere collassata: all'interfase tra le due diverse zone del materiale si crea un forte stress osmotico. Per evitare questo problema, il materiale viene rigonfiato in DCE, un solvente poco polare, relativamente altobollente e non reattivo verso l'acido solforico concentrato (T_{eb} = 83.5°C [2]); in queste condizioni, lo strato solfonato del materiale, rigonfiato in H_2SO_4, risulta

sempre a contatto con uno strato non solfonato e rigonfiato nel solvente organico. Di conseguenza, durante il decorso della reazione, non si verifica alcuno stress osmotico, in quanto non si realizza il contatto tra zone rigonfiate e collassate del materiale. Durante la solfonazione, il colore della resina, inizialmente bianco, vira rapidamente a rosa scuro/rosso fino al rosso scuro, per assumere una tonalità viola al termine della reazione.

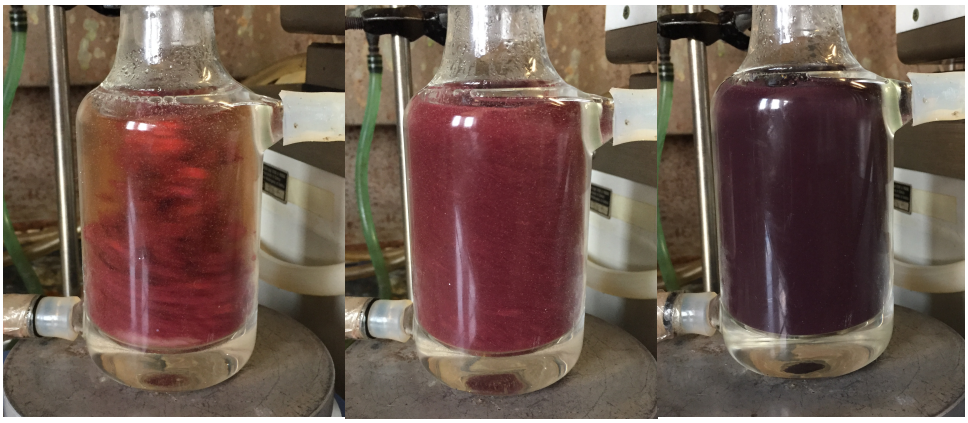


Figura 16. Colore del p-DVB durante la reazione di solfonazione.

Il DCE viene espulso dalla resina mano a mano che la frazione solfonata aumenta e si separa al di sopra della fase di acido solforico, contenente la resina solfonata. Dopo la rimozione del solvente, il materiale viene lavato abbondantemente con acqua su gooch, per rimuovere l'acido in eccesso. Il polimero si presenta come una poltiglia viola, difficile da lavare, a causa della pezzatura fine del materiale e dell'elevata viscosità dell'acido solforico. Dopo il lavaggio e l'essiccazione in stufa il polimero si presenta di color marrone-viola (Figura 17).



Figura 17. p-DVB solfonato dopo lavaggio ed essiccazione in stufa.

Il p-DVB-SO_3H viene macinato e setacciato per ottenere particelle di dimensioni 180-400 μm. Infine, dopo un lavaggio con metanolo in soxhlet seguito da essiccazione in stufa, si registra un'ulteriore variazione di colore a marrone chiaro (Figura 18).

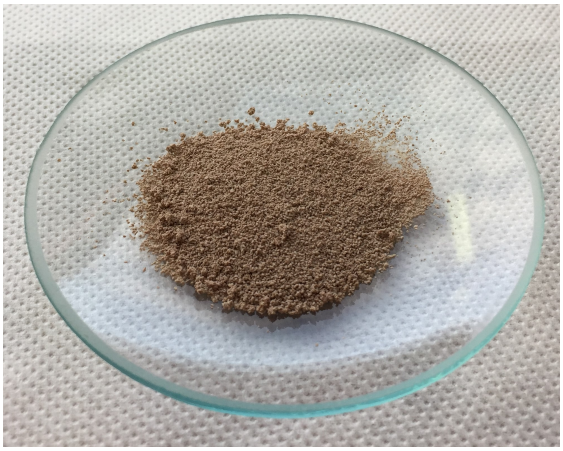


Figura 18. p-DVB-SO_3H dopo macinazione, lavaggio in soxhlet ed essiccazione.

Il processo di solfonazione del p-DVB è schematizzato in Figura 19.

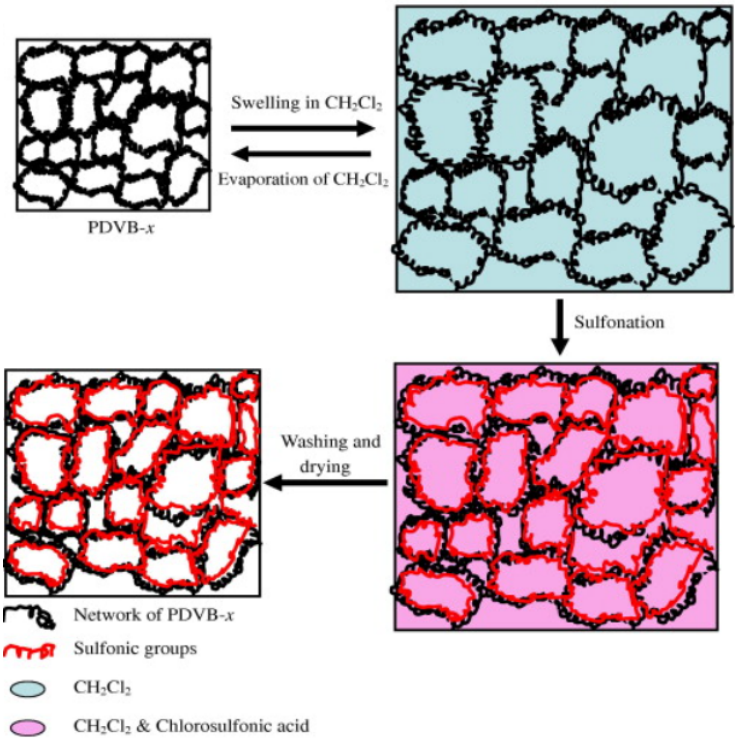


Figura 19. Schema del processo di solfonazione del p-DVB [71].

3.3 SPETTROSCOPIA IR DEL SUPPORTO POLIMERICO

Sono stati raccolti spettri IR del polimero prima e dopo la solfonazione per verificare l'avvenuta funzionalizzazione (Figura 20).

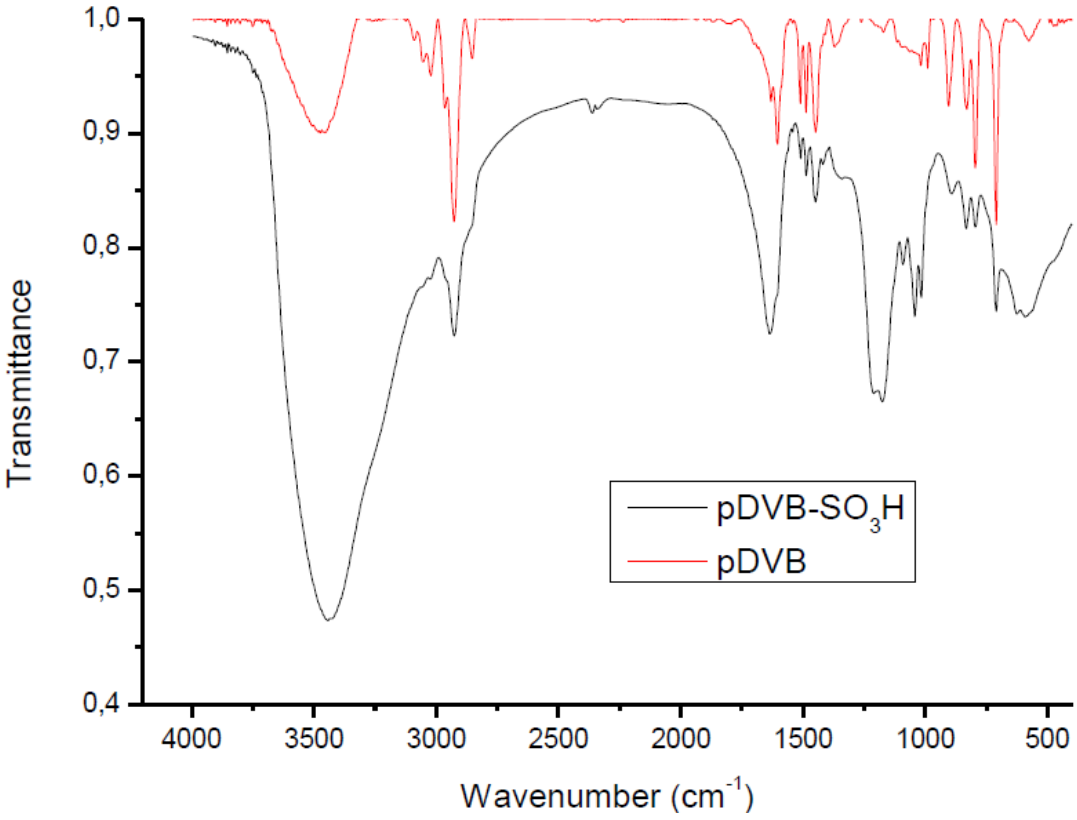


Figura 20. Spettri IR del p-DVB (in rosso) e del p-DVB-SO_3H (in nero).

Negli spettri IR del p-DVB e del p-DVB solfonato è evidente una banda posizionata intorno a 3450 cm^{-1}. Tale segnale è imputabile allo *stretching* del gruppo O-H dell'acqua presente nel campione per il materiale tal quale; nello spettro IR del p-DVB-SO_3H tale banda è, invece, molto più allargata dovuta allo *stretching* dei gruppi O-H solfonici. L'altro segnale caratteristico del gruppo solfonico cade a circa 1220 cm^{-1} e risulta associato dallo *stretching* del gruppo -SO_3 [79]. In Tabella 2 sono riportate nel dettaglio le assegnazioni dei segnali del polimero solfonato.

Tabella 2. Assegnazioni dei segnali IR del p-DVB-SO_3H [79].

Segnale [cm^{-1}]	**Assegnazione**
670	Modo vibrazionale dello scheletro carbonioso aromatico fuori dal piano
710	Modo vibrazionale dello scheletro carbonioso aromatico fuori dal piano
795	Deformazione -C-H- aromatico fuori dal piano
833	Deformazione -C-H- aromatico fuori dal piano
900	Deformazione -C-H- aromatico fuori dal piano
1015-1090	Deformazione -C-H- aromatico nel piano
1170	Deformazione -C-H- aromatico nel piano
1218	Deformazione -O-SO-O-
1356	Deformazione -CH-
1450	Deformazione -CH_2-
1485	Modo vibrazionale di benzeni orto, meta o para di-sostituiti
1510	Modo vibrazionale di benzeni tri-sostituiti
1604;1629	Respiro dell'anello benzenico
2341;2461	Stretching CO_2
2855;2925	Stretching -CH_2
2872;2962	Stretching -CH_3
3020;3050	Stretching =C-H
3435	Stretching -O-H

3.4 CAPACITA' DI SCAMBIO DEL SUPPORTO

3.4.1 Capacità di scambio del p-DVB-SO_3H

La capacità di scambio cationico della resina funzionalizzata è stata valutata tramite titolazione acido-base sia della frazione nell'intervallo 180-400 μm, che della frazione <180 μm. I valori delle capacità di scambio cationico determinate per le due frazioni a granulometria diversa del Lotto 17 sono riportate in Tabella 3.

Tabella 3. Capacità di scambio del p-DVB solfonato sintetizzato (Lotto 17).

Lotto	Frazione	Capacità di scambio [mmol/g]
17	180-400 μm	2.30
17	<180 μm	2.31

Si osserva che la capacità di scambio delle frazioni di polimero solfonato con dimensioni diverse sono pressoché identiche, onostante la frazione più sottile non abbia subito il lavaggio finale con metanolo in soxhlet. Questo indica che il processo di lavaggio con acqua della resina è adeguato per rimuovere tracce di acido solforico residuo, presenti al termine della solfonazione. Di conseguenza, si potrebbe considerare la rimozione dal protocollo sintetico del lavaggio finale in soxhlet, per ridurre di alcuni giorni la durata della sintesi del materiale. La capacità di scambio determinata per il Lotto 17 di pDVB risulta in linea con i risultati raccolti in studi precedenti (2.2-2.3 mmol/g [76]).

3.4.2 Capacità di scambio della resina K1221

In questo lavoro di tesi sono eseguiti dei test catalitici anche con la resina commerciale K1221. Questo materiale è una resina stirenica a scambio ionico tipo gel a basso grado di reticolazione (4% mol) [80,81]. La resine di tipo gel, come il materiale K1221, presenta pori nanometrici con una distribuzione dimensionale ristretta, che permettono di controllare in modo

molto efficiente la crescita di nanoparticelle metalliche; i catalizzatori metallici basati su questa tipologia di materiali polimerici sono perciò caratterizzati da una fase metallica strettamente controllata dal punto di vista dimensionale [80,63,65].

La resina K1221 si presenta sottoforma di piccole sfere dall'aspetto vetroso, traslucido e dal colore marrone scuro (Figura 21).



Figura 21. Resina K1221.

Il valore della capacità di scambio determinato per titolazione acido-base è di 4.18 mmol/g. Questo valore risulta essere quasi doppio rispetto al pDVB (~2.2-2.3 mmol/g, Paragrafo 3.4.1), a causa della minore rigidità della matrice polimerica, che rende accessibile, in fase di solfonazione, un numero decisamente più elevato di anelli aromatici.

3.5 METALLAZIONE DEL SUPPORTO

3.5.1 Metallazione del p-DVB-SO_3H

Il precursore metallico viene ancorato ai gruppi funzionali della resina per scambio ionico (Equazione 12):

$$pDVB - SO_3H + \frac{1}{2}[Pd(NH_3)_4]SO_4 \rightarrow pDVB - SO_3[Pd(NH_3)_4]_{\frac{1}{2}} + \frac{1}{2}SO_4^{2-} + H^+ \quad (12)$$

Questa reazione viene effettuata sospendendo la resina solfonica nella soluzione acquosa contenente il complesso palladio(II) tetraammino

solfato, un solido bianco, in quantità tale da ottenere un catalizzatore all'1% wt di Pd. Il complesso metallico diffonde nella resina rigonfiata. Dopo la metallazione la resina mantiene lo stesso colore marrone chiaro del materiale di partenza (Figura 18). La metallazione dei supporti polimerici reticolati mediante scambio ionico risulta tipicamente quantitativa, poiché la quantità di gruppi solfonici è in largo eccesso rispetto alla quantità del complesso aggiunto e la reazione è favorita dal punto di vista termodinamico, in quanto due cationi monovalenti sulla resina vengono scambiati con un singolo catione bivalente $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$ presente in soluzione. Per verificare l'avvenuta metallazione, si determina il contenuto di Pd non ancorato alla resina mediante ICP-OES: per differenza tra la quantità di precursore utilizzata e quella presente delle acque di metallazione si ricava la frazione di metallo agganciata al materiale.

3.5.2 Metallazione di p-DVB

Nel presente lavoro di Tesi sono condotti alcuni test catalitici anche utilizzando come supporto il poli-divinilbenzene non solfonato. Poiché il polimero non è funzionalizzato, è stata impiegata una procedura sintetica alternativa, che non prevede lo scambio ionico. In questo caso il precursore metallico è il palladio(II) acetato, $[Pd(OAc)_2]$, un solido di color marrone solubile in solventi organici, e la reazione è stata condotta in ambiente acido, alla temperatura di 80°C. La quantità di complesso per ottenere un catalizzatore all'1% wt di Pd è stata sciolta in un piccolo volume di acido acetico e la soluzione è stata successivamente aggiunta al pallone di reazione. Il meccanismo proposto per questa reazione prevede che avvenga una metallazione del legame C-H degli anelli aromatici della resina. L'acido trifluoroacetico protona il complesso metallico e forma la specie $Pd(OAc)^+$, con rilascio di acido acetico. La specie carica di Pd(II) ha caratteristiche elettrofile ed è reattiva verso reazioni di sostituzione elettrofila aromatica sull'anello benzenico della resina. Conseguentemente, il precursore metallico si lega covalentemente

alla resina. Al termine della reazione, il materiale appare come una poltiglia costituita da una sospensione di particelle fini di resina metallata di color marroncino chiaro, che risulta difficile da processare. In questo caso, l'analisi ICP-OES è stata condotta sia sulle acque madri di metallazione, ottenute tramite lavaggio del materiale con acqua, che nelle acque di metallazione secondarie, ottenute successivamente lavando il materiale con acetone. Quest'ultimo stadio è eseguito per assicurarsi che eventuale complesso metallico non reagito, solubile in solvente organico e insolubile in acqua, venga completamente allontanato dalla matrice polimerica.

3.5.3 Metallazione della resina K1221

La resina K1221 viene metallata per scambio ionico utilizzando come precursore il complesso $[Pd(NH_3)_4]SO_4$ e seguendo lo stesso protocollo impiegato per la metallazione del p-DVB solfonato. Anche per la preparazione di questo catalizzatore, la quantità di precursore metallico viene dosata in modo da ottenere un catalizzatore all'1% wt di Pd e l'esito della sintesi è stato valutato mediante l'analisi ICP-OES delle acque di metallazione.

In Tabella 4 sono riportate le quantità di palladio presenti nei catalizzatori siintetizzati in questo lavoro di Tesi e nella resina commerciale K1221.

Tabella 4. Contenuto di Pd nei catalizzatori per la sintesi diretta di H_2O_2.

Lotto	Catalizzatore	%wt Pd attesa	$V_{soluzione}$ campione	Solvente	Pd trovato (ICP-OES)	%wt Pd reale
17	Pd/p-DVB-SO_3H	1.006	250 mL	Acqua	13.25 ppb	0.999
18	Pd/p-DVB	1.002	500 mL	Acqua	20.14 ppb	*0.999
18	Pd/p-DVB	1.002	250 mL	Acqua	13.5 ppb	**0.998
	Pd/K1221	1.016	250 mL	Acqua	16 ppb	0.998

*risultato che deriva dalle acque madri di metallazione;

**risultato finale che deriva dalle acque di metallazione secondarie raccolte lavando successivamente il materiale con acetone, Paragrafo 5.8.

3.6 RIDUZIONE DEL METALLO NEL SUPPORTO

Tutte le reazioni di riduzione del palladio(II) agganciato nei diversi supporti sono state eseguite con idrogeno molecolare, alla pressione di 5 bar, in un'autoclave termostatata a 65°C (Figura 22). Il solvente utilizzato è THF purificato da perossidi, per evitare la riduzione incontrollata del metallo prima del trattamento con idrogeno molecolare.



Figura 22. Autoclave utilizzata per la reazione di riduzione dei catalizzatori (sinistra); reattore durante la reazione (destra).

Al termine della reazione, i materiali sono recuperati per filtrazione, lavati con THF e seccati.

3.6.1 Riduzione del Pd(II)/p-DVB-SO_3H

A seguito della riduzione del catalizzatore si assiste ad un cambiamento del colore del materiale da marrone chiaro a grigio, tipico del metallo allo stato zerovalente (Figura 23).

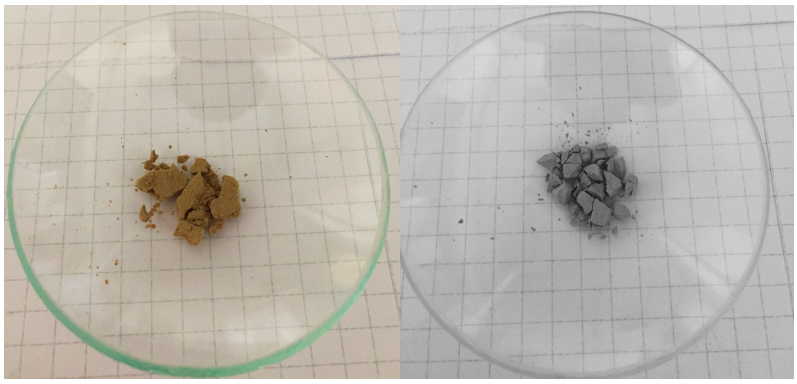


Figura 23. 1% wt Pd/p-DVB-SO_3H prima della riduzione (sinistra); 1% wt Pd/p-DVB-SO_3H dopo la riduzione (destra).

Durante la riduzione, il palladio (II) legato ai gruppi solfonici della resina si riduce formando palladio(0), con liberazione di ammoniaca secondo la reazione riportata in Equazione 13.

$$pDVB - SO_3[Pd(NH_3)_4] + \frac{1}{2}H_2 \rightarrow Pd/pDVB - SO_3H + 4NH_3 \qquad (13)$$

Le nanoparticelle di palladio generate presentano una distribuzione dimensionale più ampia rispetto al catalizzatore commerciale supportato su carbone [76]. Tale distribuzione, determinata mediante misure TEM, è mostrata in Figura 24.

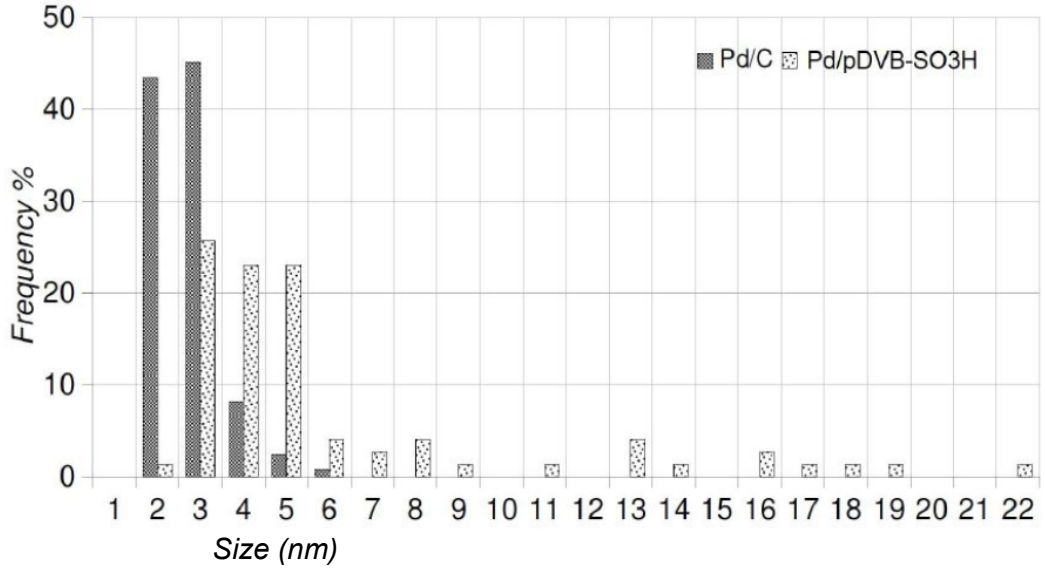


Figura 24. Distribuzione dimensionale delle nanoparticelle di palladio per 1% wt Pd/C e per 1% wt Pd/p-DVB-SO_3H [76,82].

Alla luce di queste distribuzioni dimensionali, è evidente che la maggior parte delle nanoparticelle di Pd presenti nel supporto polimerico solfonato hanno dimensioni nell'intervallo 3-6 nm e il 21% delle NP totali ha dimensioni maggiori di 6 nm. Al contrario, nel Pd/C la quasi totalità delle NP si trova nell'intervallo 1-3 nm. Questi risultati sono in accordo con la morfologia microporosa del carbone attivo e mesoporosa del pDVB.

3.6.2 Riduzione del Pd(II)/p-DVB

La riduzione di questo catalizzatore provoca il cambiamento del colore da marroncino chiaro ad una tonalità grigia (Figura 25).



Figura 25. 1% wt Pd/p-DVB dopo la riduzione.

3.6.3 Riduzione del Pd(II)/K1221

La resina tipo gel commerciale K1221 metallata è ridotta con la stessa procedura descritta per i catalizzatori.La riduzione del palladio(II) con idrogeno viene condotta sotto agitazione magnetica blanda e preserva le particelle sferiche del supporto da deformazione o rottura. Il catalizzatore metallico risultante presenta un aspetto leggermente più lucido, con una leggera variazione del colore verso una tonalità più scura, quasi nera (Figura 26).



Figura 26. 1% wt Pd/K1221 dopo la riduzione.

3.6.4 Riduzione del Pd (II) supportato su alluminosilicati

In questo lavoro di Tesi sono stati condotti dei test catalitici con alcuni catalizzatori supportati su alluminosilicati. I catalizzatori utilizzati sono: Pd/zeolite SSZ 13 IE 1 Al, Pd/zeolite SSZ 13 WI 1 Al, alluminosilicato SSZ 13 WI 2 Al e Pd/zeolite LTA WI. I catalizzatori sono stati preparati dal gruppo di ricerca del Prof. Peirong Chen della Scuola di ambiente ed energia, Università della tecnologia della Cina del Sud, presso Guangzhou, Cina.

I supporti catalitici della categoria SSZ 13 1 Al sono stati sintetizzati tramite sintesi idrotermale per reazione tra acqua, TMAdaOH, idrossido di alluminio e silice colloidale in autoclave a 160°C per 6 giorni, seguiti da calcinazione a 580°C per 15 ore; mentre, il supporto della tipologia SSZ 13 2 Al è stato sintetizzato con la stessa procedura e utilizzando gli stessi reagenti ma con l'aggiunta di idrossido di sodio. La zeolite LTA è commerciale e prodotta da Jiangxi Xintao Technology Co., Ltd.

Le zeoliti della tipologia SSZ 13 possiedono la struttura della cabasite (CHA), un alluminosilicato [83] e solitamente presentano aree superficiali elevate [84]. Il rapporto Si/Al per SSZ 13 è elevato e conferisce al materiale un'elevata idrofobicità e una bassa densità dei siti acidi [83,85]. La zeolite LTA (Linde Type A) ha in genere un'area superficiale specifica molto limitata e un rapporto Si/Al poco superiore a 1 [86,87].

Successivamente, i materiali sono stati metallati con palladio per formare il catalizzatore. Le sigle IE e WI che compaiono nel nome del supporto

identificano il metodo utilizzato per la metallazione e corrispondono rispettivamente a scambio ionico (*Ion Exchange*) e impregnazione umida (*Wet Impregnation*). Il supporto metallato per scambio ionico è stato sospeso in acqua e trattato con una soluzione di $Pd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$. Il sistema è stato scaldato a 80°C per 20 ore in agitazione per far avvenire lo scambio, seguito da lavaggio, essicazione e calcinazione a 500°C per 2 ore. Per quanto riguarda l'impregnazione umida, i materiali sono stati sospesi in acqua e trattati con una soluzione di $Pd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$. In seguto, sono stati lasciati a riposo per 24 ore a temperatura ambiente e successivamente lavati, essiccati e calcinati a 500°C per 2 ore.
In Tabella 5 sono riportate le caratteristiche principali di questi materiali.

Tabella 5. Caratteristiche principali dei catalizzatori a base di Pd supportati su zeolite.

Catalizzatore	**Rapporto Si/Al**	**$A_{sup,BET}$ [m^2/g]**	**% wt di Pd reale**
Pd/SSZ 13 IE 1 Al	11.39	550	1.01
Pd/SSZ 13 WI 1 Al	11.60	550	1.01
Pd/SSZ 13 WI 2 Al	10.40	569	1
Pd/LTA WI	1.5	2.51	1

Questi materiali presentano una certa capacità di scambio ionico in fuzione del rapporto Si/Al. Questa proprietà permette di utilizzare questi materiali nel trattamento delle acque e nei detersivi. Inoltre, le zeoliti sono sfruttate come catalizzatori grazie alle loro strutture cristalline che presentano canali di forma e dimensioni molto regolari.

La dicitura 1 Al nel nome della zeolite significa che nella struttura del materiale sono presenti domini con atomi di ossigeno a ponte tra un centro di alluminio(III) e uno di silicio(IV), mentre la dicitura 2 Al indica che nel materiale sono presenti domini costituiti da due ioni alluminio(III) collegati direttamente da un ponte a ossigeno. Questa seconda seconda tipologia di alluminosilicati rappresenta un'eccezione [89–91] alla regola di Loewenstein [88].
In analogia ai catalizzatori supportati su polimeri, il tenore di Pd è pari

all’1% wt e la procedura di riduzione è quella descritta in Paragrafo 5.7. A seguito del processo di riduzione, si assiste ad una variazione del colore del materiale, da marroncino a grigio (Figura 27).

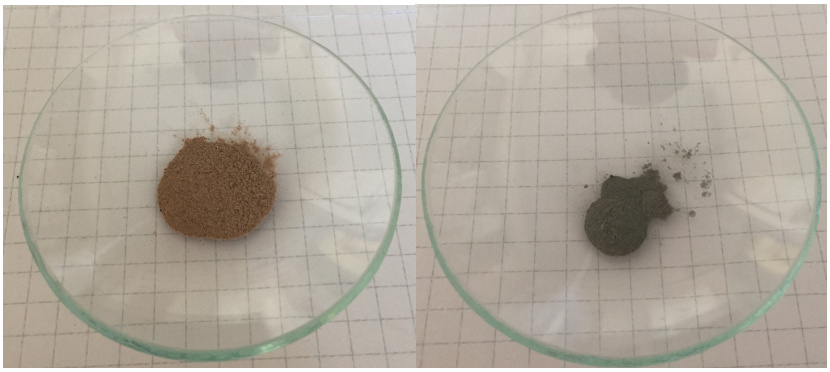


Figura 27. 1% wt Pd/zeolite prima della riduzione (sinistra); 1% wt Pd/zeolite dopo la riduzione (destra).

3.7 RIMOZIONE DEI PEROSSIDI DAL THF

Gli eteri a contatto con l’aria possono reagire con l’ossigeno per formare perossidi, specialmente quando il substrato è volatile [92]. Il THF, prima di ogni stadio sintetico che ne prevede l’impiego, è stato purificato dai perossidi e sottoposto ad un test con ioduro di potassio per verificare qualitativamente l’assenza di tali contaminanti (Paragrafo 5.3).

Poiché i perossidi possono fungere da iniziatori della polimerizzazione, possono far partire la reazione che il sistema raggiunga la temperatura voluta, portando ad ottenere un polimero con caratteristiche diverse, incontrollate e poco riproducibile. Inoltre, i perossidi possono comportarsi anche da riducenti nei confronti del Pd^{2+}, rendendo la reazione di riduzione con H_2 per formare il catalizzatore incontrollabile e poco riproducibile.

3.8 SPETTROFOTOMETRIA UV-VIS PER DETERMINARE L'H_2O_2

Per la quantificazione del perossido di idrogeno generato durante i test catalitici si sfrutta la capacità di H_2O_2 di formare un complesso colorato con il catione titanile [93]. Questa caratteristica rende la spettrofotometria UV-Vis adatta per quantificare il complesso perossidico. La reazione che porta alla formazione del complesso colorato è riportata in Equazione 14.

$$[Ti(OH)_3(H_2O)_3]^+_{(aq)} + H_2O_{2(aq)} \rightarrow [Ti(O_2)(OH)(H_2O)_3]^+_{(aq)} + 2H_2O_{(l)} \qquad (14)$$

La determinazione dell'H_2O_2 avviene per mezzo della retta di calibrazione, riportata in Paragrafo 5.13. Nel corso del test catalitico, campioni di miscela di reazione sono stati trattati con una soluzione di solfato di titanile in acido solforico e diluiti a volume noto con acqua distillata, in accordo con studi di letteratura [94–96]. Poiché il complesso di titanio(IV) che si forma rimane stabile per giorni è possibile eseguire le misure spettrofotometriche in un secondo momento, rispetto al test catalitico [94]. Il picco di assorbimento del complesso perossidico di Ti(IV) in queste condizioni presenta il massimo a 409 nm. Il solfato di titanile presente nel campione può dare assorbimento a lunghezze d'onda di ca. 350 nm, ma ciò non altera il segnale del complesso. E' importante notare che anche la presenza di promotori della selettività e del metanolo non influenzano tale segnale [94]. Durante il test catalitico, a causa dall'agitazione meccanica molto vigorosa vigorosa, il catalizzatore subisce una disgragazione in particelle molto fini, che possono attraversare il setto poroso posto nel condotto per il prelievo. Queste particelle possono causare la diffusione della luce durante lemisure spettrofotometriche, alterando il valore dell'assorbanza rilevata. Non è possibile compensare il contributo di scattering della luce sottraendo al valore di assorbanza a 409 nm il valore di assorbanza misurata a 800 nm, zona in cui non sono presenti assorbimenti da parte del complesso colorato: questa evidenza è del tutto ragionevole, in quanto la diffusione della luce dipende dalla lunghezza d'onda. Per risolvere questo problema, il campione di miscela di reazione

viene filtrato con un filtro in teflon con pori di 0.45 µm, che blocca le particelle di catalizzatore sospese. In Figura 28 è riportato l'andamento della concentrazione di H_2O_2 misurata in un test catalitico di sintesi diretta, determinata misurando l'assorbanza del complesso perossidico di Ti(IV) per il campione tal quale non filtrato (HP-Unfiltered), per il campione non filtrato corretto con il valore dell'assorbanza a 800 nm (HP-Unfiltered, BS Correction), per il campione filtrato (HP-Filtered) e per il campione filtrato corretto con il valore dell'assorbanza a 800 nm (HP-Filtered, BS Correction).

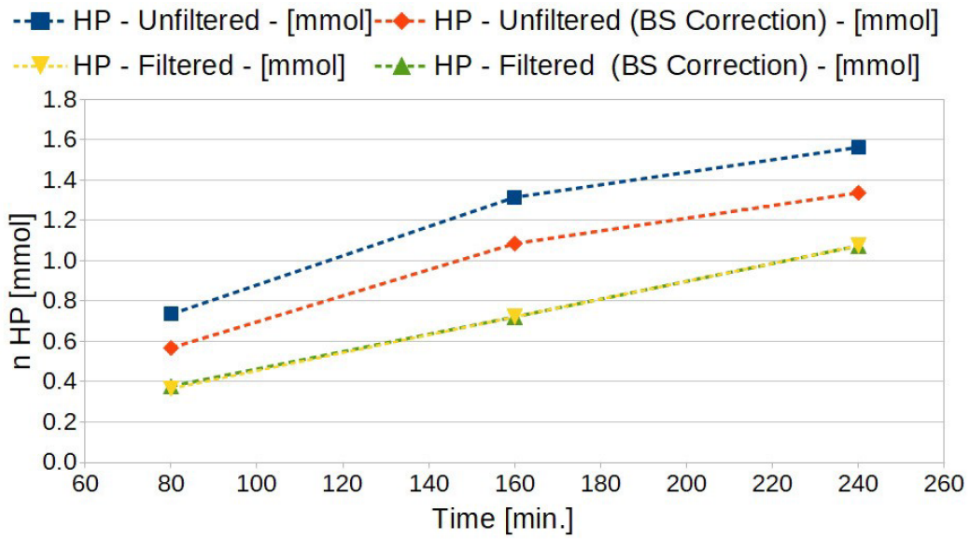


Figura 28. Quantità di H_2O_2 determinata da analisi spettrofotometrica a 409 nm [94]. In blu, il campione tal quale non filtrato (HP-Unfiltered); in rosso, il campione non filtrato corretto con il valore dell'assorbanza a 800 nm (HP-Unfiltered, BS Correction); in giallo, il campione filtrato (HP-Filtered); in verde, il campione filtrato corretto con il valore dell'assorbanza a 800 nm (HP-Filtered, BS Correction).

Conseguentemente, nel presente lavoro di Tesi ogni campione prelevato è stato filtrato con un filtro di teflon da 0.45 µm prima della misura spettrofotometrica.

3.9 TEST CATALITICI

3.9.1 Set-up sperimentale per i test catalitici

In Figura 29 è mostrato il reattore per la sintesi diretta di H_2O_2 e tutte le strumentazioni annesse.

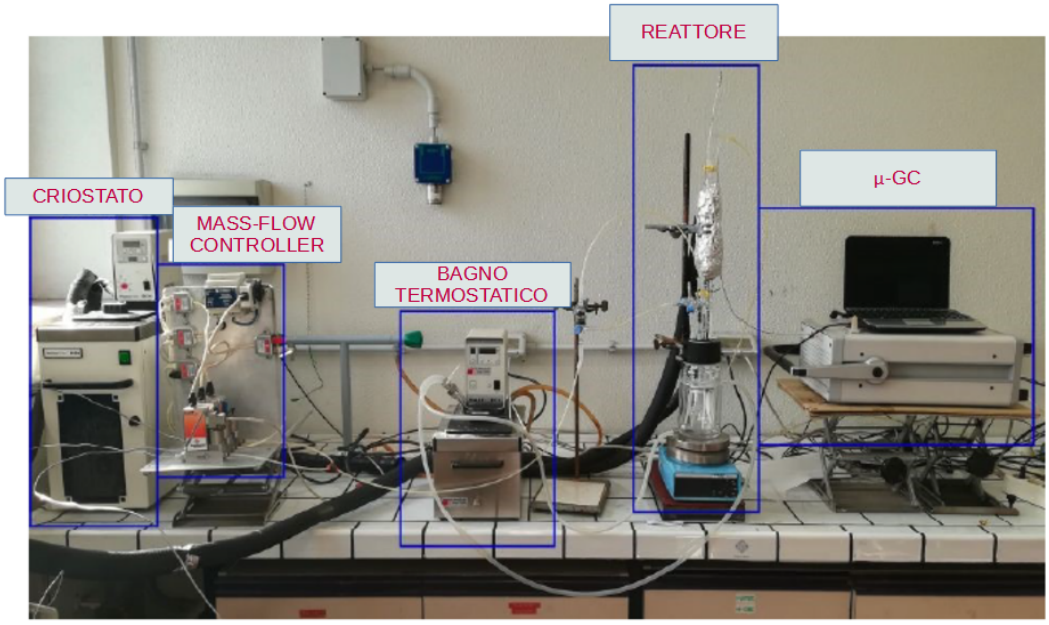


Figura 29. Reattore per i test catalitici per la DS dell'H_2O_2.

Il flusso di gas reagenti in entrata è regolato dai mass-flow controller e la loro composizione è fissata appena al di sotto del limite inferiore di esplosività, per tutta la durata del test catalitico. I gas in uscita dal reattore attraversano un condensatore raffreddato a -9°C per condensare il solvente di reazione che viene perso per evaporazione e che potrebbe causare l'irriproducibilità delle analisi cromatografiche. Il µ-GC è impiegato per analizzare i gas in uscita dal reattore in modo da determinare la quantità di idrogeno consumata dal catalizzatore durante il test. Questo strumento è in grado di separare i gas incondensabili (H_2, O_2 ed eventuali tracce di N_2 presenti) tramite una colonna a setacci molecolari. Infine, i gas sono scaricati sotto cappa. Il reattore di tipo semi-continuo è in vetro, incamiciato in modo da mantenere costante temperatura costante di reazione. In Figura 30 è mostrato il reattore e, nel dettaglio, la parte superiore con le linee di ingresso ed uscita dei gas e per il prelievo della

miscela di reazione.



Figura 30. Reattore utilizzato per i test catalitici.

I gas entrano nel reattore dal setto poroso centrale. Si mantiene la miscela di reazione sotto agitazione a 1500 rpm con un'ancoretta magnetica ellissoidale in neodimio, inserita in un supporto circolare in teflon, che ne garantisce la stabilità a velocità di rotazione elevate. Questa agitazione estremamente vigorosa è utile per disperdere efficientemente i gas reagenti nella fase liquida e favorirne il contatto con il catalizzatore. In Figura 30 è possibile notare che nel reattore sono presenti quattro frangiflutti di teflon, che evitano la formazione un vortice e, allo stesso tempo, mantengono la miscela di reazione in moto turbolento (Figura 31), favorendo ulteriormente la dispersione dei gas.

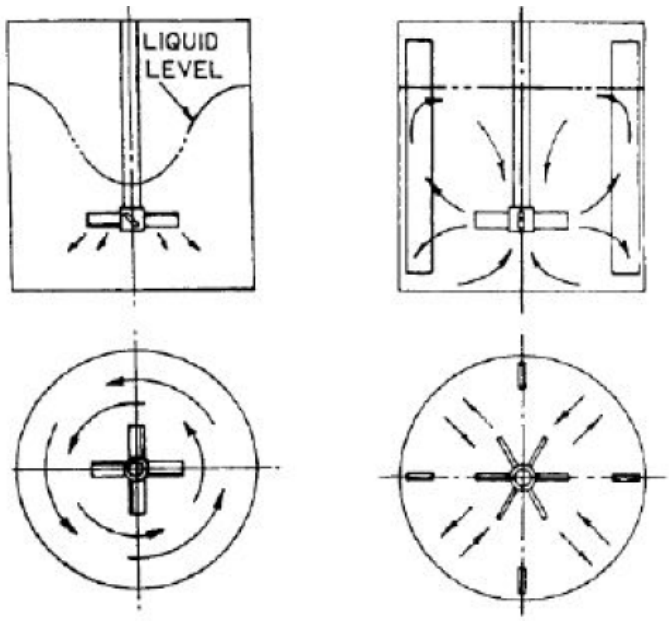


Figura 31. Effetto dei frangiflutti sul moto della miscela di reazione [97].

I test catalitici sono condotti utilizzando come solvente il metanolo, nel quale si ha buona solubilità di idrogeno ed ossigeno (Tabella 6) e che risulta anche un ottimo solvente per l'H_2O_2 e per gli eventuali promotori di selettività aggiunti, oltre ad essere un solvente largamente utilizzato in ambito industriale.

Tabella 6. Solubilità di H_2 e O_2 in alcuni solventi di uso comune [98].

Solvente	**Solubilità H_2 (mmol/L)**	**Solubilità O_2 (mmol/L)**
Acqua	0.80	1.25
Metanolo	3.96	10.12
Etanolo	3.75	10.00
Isopropanolo	3.46	10.10
Acetone	4.08	11.38
1,4-diossano	2.06	7.22

Per evitare la dismutazione dell'acqua ossigenata promossa da ioni metallici, l reattore è in vetro e tutte le altre componenti sono costituite da materiali plastici, teflon e rilsan.

3.9.2 Condizioni di reazione e prestazioni dei catalizzatori

Tutti i test catalitici sono condotti nelle stesse condizioni sperimentali, che saranno indicate come *Condizioni Standard di Reazione.* Tali condizioni sono definite dai seguenti parametri:

- solvente: 300 mL di metanolo (eventuale promotore aggiunto in quantità del 10% v/v);
- catalizzatore: 100 mg, 1% wt di Pd, rigonfiato per 2 ore prima dell'inizio test;
- condizionamento sistema prima dell'inizio del test: si fluiscono O_2 = 24 mL/min e H_2 = 1 mL/min per 2 ore;
- flusso gas reagenti durante il test: O_2 = 24 mL/min, H_2 = 1 mL/min;
- temperatura di reazione: 25 °C;
- pressione totale 1 atm;
- temperatura del refrigerante = -9°C;

Le prestazioni dei catalizzatori sono valutate in funzione del tempo. Nel test catalitico viene determinato il consumo cumulativo di idrogeno e la quantità di H_2O_2 formata nel tempo (valutata sulla base delle analisi dei campioni di miscela di reazione prelevati durante il test, Paragrafo 5.12). Dalla pendenza della retta che interpola i valori del consumo cumulativo di idrogeno si ottiene il consumo istantaneo di H_2, espresso in mmol/h. Conoscendo il consumo cumulativo di idrogeno, la quantità di acqua ossigenata prodotta e la quantità di idrogeno alimentato è possibile calcolare la conversione di idrogeno (C), la selettività (S), la produttività (P) e la turn over frequency (TOF) mediante le Equazioni 15-18.

$$C = \frac{n_{H2,cons}}{n_{H2,IN}} = \frac{Cons_{H2,int}}{t * \phi_{H2}} * 100 \quad (15)$$

$$S = \frac{n_{H2O2}}{Cons_{H2,int}} * 100 \quad (16)$$

$$P = \frac{n_{H2O2}}{m_{Pd} * \Delta t} \quad (17)$$

$$TOF = \frac{Cons_{H2,int}}{n_{Pd} * \Delta t} \quad (18)$$

dove $n_{H2,cons}$ e $n_{H2,IN}$ rappresentano rispettivamente le moli di H_2 consumate complessivamente al tempo t e le moli totali di H_2 alimentate; $Cons_{H2,int}$ è il consumo integrato di H_2 (consumo cumulativo); Φ_{H2} è il flusso in mmol/min di H_2 alimentato nel reattore; n_{H2O2} sono le moli di H_2O_2 prodotta; m_{Pd} è la massa di palladio in Kg nel catalizzatore; n_{Pd} sono le moli di palladio nel catalizzatore; t e Δt sono, rispettivamente, il tempo e l'intervallo di tempo scelto per il calcolo di queste grandezze. La conversione e la selettività sono quantità adimensionali espresse come percentuale; la produttività è espressa in [mol_{H2O2}*Kg_{Pd}^{-1}*h^{-1}]; il TOF è espresso in [h^{-1}].

3.10 RISULTATI DEI TEST CATALITICI

3.10.1 Test catalitico di riferimento

Come prova catalitica di riferimento è stato utilizzato un catalizzatore commerciale nanostrutturato a base di palladio supportato su carbone attivo microporoso, Pd/C, all'1% wt di tipo *eggshell*. Tale materiale presenta una distribuzione pellicolare delle nanoparticelle metalliche ed essendo stato impiegato come catalizzatore di riferimento anche in studi precedenti, risulta utile per confrontare i risultati di questo studio con quelli già acquisiti. Il catalizzatore è stato seccato in stufa a 110°C per una notte prima di effettuare il test catalitico in modo da eliminare l'eventuale acqua adsorbita dal supporto e valutare in modo affidabile la quantità di palladio che sarà introdotta nel reattore. In Figura 32 è riportato il risultato del test catalitico di riferimento, svolto nelle *Condizioni Standard di Reazione.*

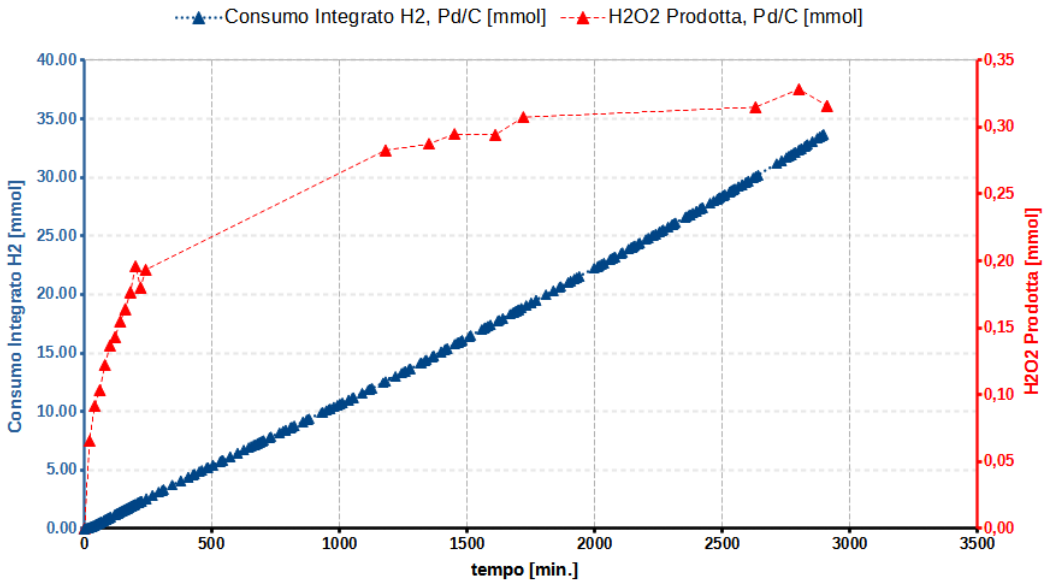


Figura 32. Prestazioni nella DS del catalizzatore di riferimento 1% wt Pd/C.

I valori di conversione, selettività, produttività di H_2O_2 e TOF calcolati a diversi tempi di reazione (40', 80', 180', 1450' e a 2630') per il test catalitico con 1% wt Pd/C sono riportati in Tabella 7.

Tabella 7. Prestazioni nella DS del catalizzatore di riferimento 1% wt Pd/C.

	Pd/C				
	40'	**80'**	**180'**	**1450'**	**2630'**
C (%)	18	23	25	27	28
S (%)	31	17	9	2	1
P	138	92	59	12	7
TOF	47	58	66	69	73

Il consumo istantaneo di idrogeno del catalizzatore Pd/C, che può essere determinato dalla pendenza della curva di consumo cumulativo di H_2, risulta pressoché costante durante la prova catalitica (Figura 32) e si attesta sul valore di 0.69 mmol/h. Si nota che il consumo cumulativo di idrogeno aumenta in modo lineare con il tempo per raggiungere il valore di ca. 33 mmol a fine test, mentre la quantità di acqua ossigenata prodotta, dopo un rapido incremento iniziale, raggiunge un plateau stabile a ca. 0.3 mmol. La selettività e la produttività si mantengono relativamente elevate nei primi minuti di test (31% a 40' e 138 $mol_{H2O2}*Kg_{Pd}^{-1}*h^{-1}$ a 40' rispettivamente), per diminuire notevolmente per tempi più lunghi di reazione (2% a 1450' e 12 $mol_{H2O2}*Kg_{Pd}^{-1}*h^{-1}$ a 1450' rispettivamente). Il raggiungimento di un valore di plateau della quantità di H_2O_2 prodotta indica che la velocità di formazione e di consumo del perossido di idrogeno sono molto simili: questa circostanza risulta del tutto ragionevole, perché mano a mano che si accumula il prodotto di interesse aumenta la probabilità che possa subire l'ulteriore idrogenazione a acqua. Conseguentemente, quando è stato raggiunto il valore di plateau della quantità prodotta di H_2O_2, i valori di selettività verso il prodotto di interesse e di produttività oraria diminuiscono rapidamente nel tempo, in quanto non vi è alcuna produzione netta di perossido di idrogeno, a fronte di un consumo continuo e costante di H_2.

Nella fase iniziale della prova catalitica si osserva un breve periodo di induzione in cui l'andamento del consumo cumulativo di idrogeno non è lineare nei primi minuti (Figura 33). Il periodo di induzione varia, in genere,

a seconda del catalizzatore scelto.

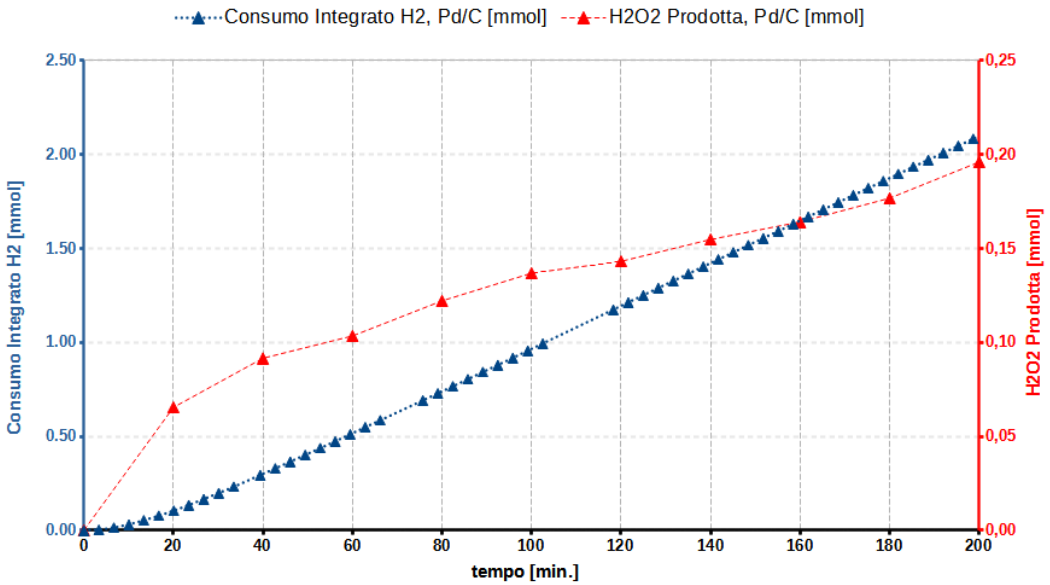


Figura 33. Prestazioni nella DS del catalizzatore di riferimento 1% wt Pd/C nella fase iniziale del test catalitico.

3.10.2 Effetto dei promotori della selettività sulle prestazioni del catalizzatore Pd/C

Sono state svolte alcune prove catalitiche impiegando il catalizzatore di riferimento 1% wt Pd/C in presenza di alcuni promotori di selettività per valutare il loro effetto sulle prestazioni del catalizzatore. I promotori di selettività presi in considerazione sono solventi organici molto diffusi [99], stabili nelle condizioni di reazione adottate, come acetonitrile (ACN), N,N-dimetilformammide (DMF), dimetilsolfossido (DMSO). Nel presente studio, queste specie vengono aggiunte in quantità pari al 10% v/v rispetto al volume totale della fase liquida (300 mL) e, quindi, sono co-solventi insieme al metanolo. I co-solventi scelti per questo studio mostrano proprietà leganti verso il palladio(II) e sono perciò denominati come "solventi coordinanti" [100–105]. Conseguentemente, il palladio metallico in ambiente ossidante può formare complessi cationici in presenza di leganti neutri [44,102], $[PdL_4]^{2+}$. Questa reattività suggerisce che questi promotori possano promuovere nella sintesi diretta di H_2O_2 effetti confrontabili con quelli tipici degli alogenuri, come la diminuzione della

conversione, e l'aumento della selettività verso il prodotto di interesse [43,44,101]. Tuttavia, è interessante notare che l'impiego di queste sostanze risulta meno problematico rispetto agli alogenuri per quanto riguarda la corrosione dell'impianto e la reattività verso substrati organici (Paragrafo 1.4).

I risultati dei test catalitici con il catalizzatore Pd/C, in presenza di soluzioni 9:1 v/v metanolo:co-solvente (co-solvente= DMF, ACN, DMSO) sono riportati nelle Figure 34 e 35.

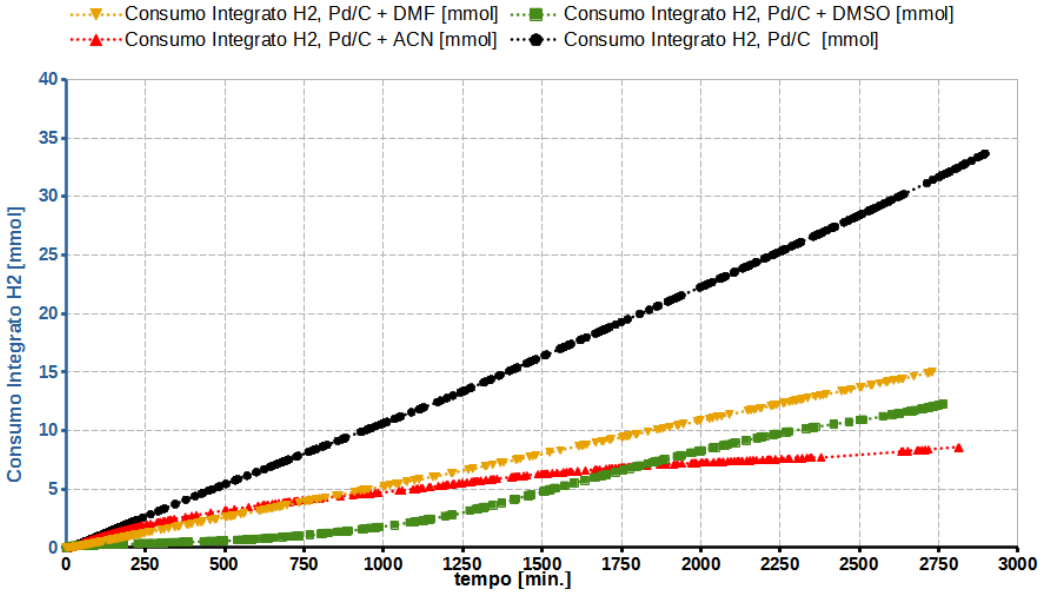


Figura 34. Andamento temporale del consumo cumulativo di idrogeno del catalizzatore 1% wt Pd/C in soluzioni 9:1 v/v metanolo:co-solvente (co-solvente= DMF, ACN, DMSO).

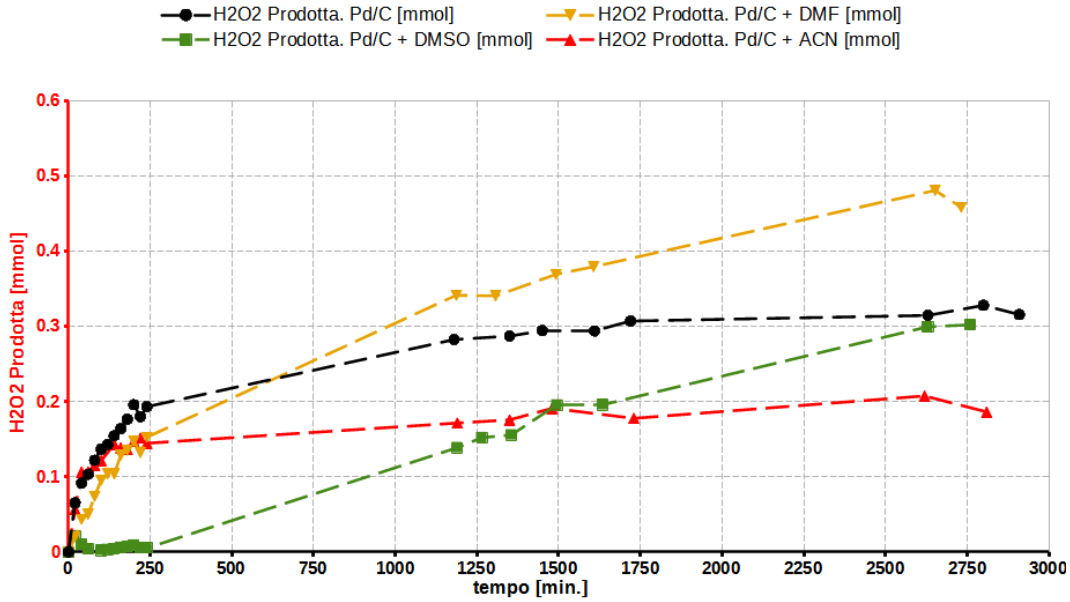


Figura 35. Andamento temporale della quantità di acqua ossigenata prodotta del catalizzatore 1% wt Pd/C in soluzioni 9:1 v/v metanolo:co-solvente (co-solvente= DMF, ACN, DMSO).

I valori di conversione, selettività, produttività di H_2O_2 e TOF determinati a diversi tempi di reazione per il catalizzatore Pd/C , in presenza di soluzioni 9:1 v/v metanolo:co-solvente (co-solvente= DMF, ACN, DMSO) sono riportati in Tabella 8.

Tabella 8. Prestazioni nella DS del catalizzatore 1% wt Pd/C in soluzioni 9:1 v/v metanolo:co-solvente (co-solvente= DMF, ACN, DMSO).

	Pd/C + DMSO				**Pd/C + DMF**			
	40'	**80'**	**180'**	**1495'**	**40'**	**80'**	**180'**	**1490'**
C (%)	10	6	4	8	7	10	12	13
S (%)	6	4	3	4	37	23	15	5
P	15	0	2	8	65	55	43	15
TOF	27	17	10	20	19	26	31	34
	Pd/C + ACN				**Pd/C**			
	40'	**80'**	**180'**	**1350'**	**40'**	**80'**	**180'**	**1450'**
C (%)	18	20	20	11	18	23	25	27
S (%)	37	18	13	6	31	17	9	2
P	160	86	45	8	138	92	59	12
TOF	46	54	52	28	47	58	66	69

Il consumo istantaneo di H_2 nel test con il Pd/C in assenza di promotori è di 0.69 mmol/h, mentre è diminuito significativamente a 0.27 mmol/h, 0.33 mmol/h e 0.19 mmol/h quando nella miscela di reazione sono stati aggiunti rispettivamente DMSO, DMF e ACN. Questi valori del consumo istantaneo indicano che il catalizzatore Pd/C, in assenza di promotori, è più attivo, mentre, con l'aggiunta di solventi coordinanti lo disattiva. La diminuzione dell'attività catalitica in presenza di promotori risulta evidente anche dai valori di TOF [101] che risultano inferiori rispetto al test in assenza di promotori (mediamente: ca. 20 h^{-1} in presenza di DMSO, ca. 28 h^{-1} in presenza di DMF, ca. 45 h^{-1} in presenza di ACN, mentre in assenza di promozione il valore medio di TOF è di ca. 60 h^{-1}) . Inoltre, è interessante notare che in presenza di ACN, consumo istantaneo di idrogeno e TOF non solo risultano inferiori, ma tendono anche a diminuire notevolmente con il decorso della prova catalitica (28 h^{-1} a 1350' contro 69 h^{-1} a 1450' in assenza di ACN). Complessivamente, il consumo cumulativo di idrogeno a fine test raggiunge un valore di ca. 33 mmol per il catalizzatore Pd/C non promosso, mentre, diminuisce notevolmente in presenza dei promotori di selettività. In particolare, si registra un consumo cumulativo finale intorno a 10-15 mmol in presenza di DMSO e di DMF, mentre in presenza di ACN il consumo di idrogeno è ridotto ulteriormente fino al valore di ca. 8 mmol.

La selettività verso l'H_2O_2 nelle prove catalitiche svolte in presenza di ACN e DMF aumenta leggermente rispetto al catalizzatore non promosso (37% a 40' e ca. 20% a 80' contro 31% e 17% agli stessi tempi nel caso del catalizzatore non promosso) e si mantiene a valori superiori anche per tempi lunghi di reazione (6% contro 2%). Al contrario, l'impiego di DMSO come co-solvente peggiora sia l'attività del catalizzatore (conversione e TOF) che la produttività e la selettività verso il perossido di idrogeno (mediamente: C ≈ 6%; S ≈ 4%; P ≈ 8 $mol_{H2O2}*Kg_{Pd}^{-1}*h^{-1}$; TOF ≈ 20 h^{-1}).

Per quanto riguarda la conversione, la prova catalitica in presenza di ACN risulta singolare: infatti, si registra un aumento iniziale fino a raggiungere un massimo tra gli 80 e 180 minuti (20%), per diminuire a tempi più lunghi

fino al valore dell'11% a 1350 minuti. E' interessante notare che la selettività in presenza di ACN si mantenga a valori analoghi a quelli registrati nelle prove in presenza di DMF, sebbene la conversione diminuisca notevolmente durante il test. A causa della conversione di idrogeno molto limitata, in presenza di ACN la produttività di H_2O_2 risulta altrettanto limitata (ca. 0.2 mmol), in linea con quanto registrato nelle prove con DMF e DMSO, per le quali si registra una produttività più elevata rispetto al catalizzatore non promosso, a fronte di un aumento del consumo di H_2.

Nel test in presenza di DMSO (Figura 35), si nota una lieve produzione di H_2O_2 nei minuti iniziali del test che rimane costante per ca. 30 minuti. Analogamente, anche il consumo cumulativo di H_2 risulta del tutto analogo. Questi risultati sono, verosimilmente, dovuti ad un errore sperimentale legato ad un condizionamento del reattore particolarmente prolungato. Infatti, i gas sono stati lasciati fluire nel reattore in condizioni di reazione per ca. 3 ore, in quanto, immediatamente prima dell'introduzione del catalizzatore, è stato verificato che il campione non era stato preventivamente seccato (Paragrafo 3.10.1). Il test è stato perciò rinviato al giorno successivo. La piccolissima quantità di H_2O_2 che stata prodotta e il lieve consumo di H_2 osservato in assenza del catalizzatore durante il condizionamento esteso è dovuta verosimilmente alla presenza nel reattore di piccole quantità residue di catalizzatore impiegato in prove precedenti, localizzate in punti di difficile rimozione come i setti porosi delle linee di ingresso dei gas e di prelievo della miscela di reazione. Dopo l'introduzione del catalizzatore, la minima quantità di H_2O_2 già formata viene immediatamente consumata a circa 40 min e la prima aliquota che ne contiene una quantità significativa è quella prelevata a 20 min.

In tutte le prove catalitiche la produzione di acqua ossigenata assume un andamento a plateau, raggiunto il quale le velocità di formazione e di ulteriore idrogenazione del prodotto di interesse sono simili. Questo comportamento si riflette sull'andamento della selettività e della

produttività, in quanto subiscono una diminuzione progressiva con il decorso della reazione.

3.10.3 Effetto dei gruppi acidi del supporto polimerico

Al fine di valutare l'effetto della presenza dei gruppi solfonici sul supporto di poli-divinilbenzene sono stati svolti alcuni test catalitici con i catalizzatori 1% wt Pd/p-DVB (Lotto 18) e 1% wt Pd/p-DVB-SO_3H (Lotto 14). Quest'ultimo, disponibile in laboratorio, è stato sintetizzato in un lavoro di Tesi precedente con le stesse modalità descritte nei Paragrafi 5.4, 5.5 e 5.7. I risultati dei test catalitici con questi catalizzatori sono confrontati le prestazioni del catalizzatore di riferimento nelle Figure 36 e 37.

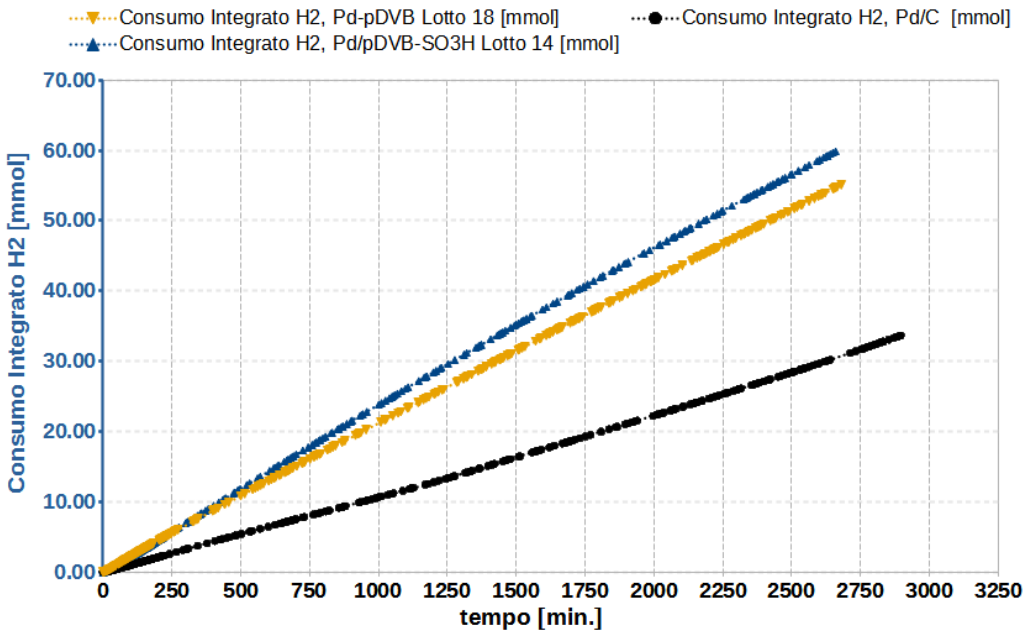


Figura 36. Andamento temporale del consumo cumulativo di idrogeno dei catalizzatori 1% wt Pd/C, 1% wt Pd/p-DVB e 1% wt Pd/p-DVB-SO_3H.

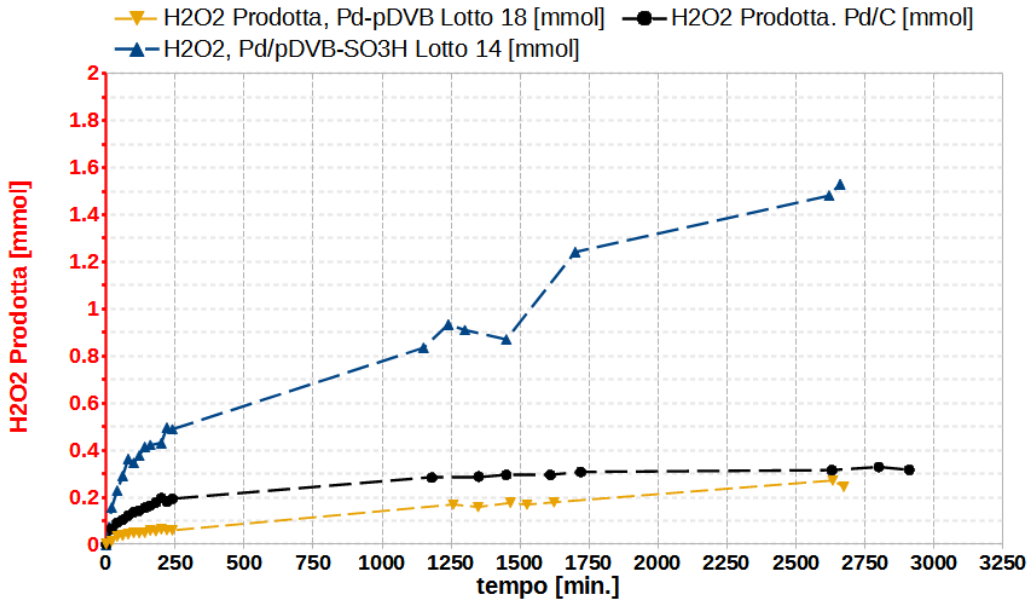


Figura 37. Andamento temporale della quantità di acqua ossigenata prodotta dai catalizzatori 1% wt Pd/C, 1% wt Pd/p-DVB e 1% wt Pd/p-DVB-SO_3H.

I valori di conversione, selettività, produttività di H_2O_2 e TOF determinati a diversi tempi di reazione per i catalizzatori 1% wt Pd/p-DVB (Lotto 18), 1% wt Pd/p-DVB-SO_3H (Lotto 14) e 1% wt Pd/C sono riportate in Tabella 9.

Tabella 9. Prestazioni nella DS dei catalizzatori 1% wt Pd/C, 1% wt Pd/p-DVB e 1% wt Pd/p-DVB-SO_3H.

	Pd/p-DVB				**Pd/p-DVB-SO_3H**			
	40'	**80'**	**180'**	**1465'**	**40'**	**80'**	**180'**	**1450'**
C (%)	45	51	54	51	40	49	55	58
S (%)	4	3	1	1	34	23	10	3
P	49	32	19	7	337	268	127	36
TOF	118	133	140	134	104	125	142	148
	Pd/C							
	40'	**80'**	**180'**	**1450'**				
C (%)	18	23	25	27				
S (%)	31	17	9	2				
P	138	92	59	12				
TOF	47	58	66	69				

Il consumo istantaneo di H_2 per il test con il catalizzatore 1% wt Pd/p-DVB supportato su p-DVB non solfonato è di 1.23 mmol/h, mentre, con il supporto polimerico solfonato è pari a 1.37 mmol/h. Per confronto con i valori di consumo istantaneo (0.69 mmol/h) e di TOF registrati per 1% wt Pd/C, l'attività catalitica dei materiali supportati su materiali polimerici risulta notevolmente superiore grazie alla morfologia mesoporosa di queste resine; infatti, i valori del TOF per il supporto a base di p-DVB registrati sono: 118, 133, 140 e 134 $mol_{H2O2}*Kg_{Pd}^{-1}*h^{-1}$ rispettivamente a 40', 80', 180' e 1465', rispetto al Pd/C che presenta valori intorno a 50-70 $mol_{H2O2}*Kg_{Pd}^{-1}*h^{-1}$. Questa morfologia particolarmente accessibile rende più efficiente la diffusione dei gas reagenti verso i siti catalitici, rispetto al carbone attivo, che presenta una morfologia microporosa. L'elevato consumo istantaneo di idrogeno (1.23 mmol/h) da parte del Pd/p-DVB è ascrivibile al carattere prettamente apolare del supporto, che gli conferisce un'affinità elevata per i gas reagenti. Invece, la bassa produttività (50 $mol_{H2O2}*Kg_{Pd}^{-1}*h^{-1}$ a 40' per scendere a 7 $mol_{H2O2}*Kg_{Pd}^{-1}*h^{-1}$ dopo 24 ore di test) mostrata da questo catalizzatore è dovuta all'assenza di gruppi acidi che stabilizzano l'acqua ossigenata verso l'ulteriore idrogenazione [6].

La quantità di acqua ossigenata prodotta è simile per i test con il catalizzatore 1% wt Pd/C e 1% wt p-DVB (ca. 0.2 mmol) anche se il consumo di idrogeno di quest'ultimo è quasi doppio (ca. 55 mmol contro ca. 33 mmol). Conseguentemente, la selettività del catalizzatore supportato sul pDVB non solfonato risulta molto più bassa (<5%). E' interessante notare che il catalizzatore supportato su pDVB funzionalizzato con gruppi solfonici (Pd/p-DVB-SO_3H) mostra una selettività paragonabile a quella del Pd/C e una conversione decisamente superiore (40% ad inizio test e 58% a fine test contro valori compresi tra 18% e 27%): la produttività di H_2O_2 risulta molto superiore rispetto agli altri due catalizzatori per tutta la durata del test (337, 268, 127 e 36 $mol_{H2O2}*Kg_{Pd}^{-1}*h^{-1}$ ripettivamente a 40', 80', 180' e a 1450', contro valori mai superiori a 49 $mol_{H2O2}*Kg_{Pd}^{-1}*h^{-1}$ per Pd/p-DVB e a 138 $mol_{H2O2}*Kg_{Pd}^{-1}*h^{-1}$ per Pd/C). Il catalizzatore supportato su pDVB solfonato risulta essere molto

più attivo rispetto al materiale corrispondente supportato su pDVB non funzionalizzato. Le migliori prestazioni registrate per il catalizzatore di palladio supportato su pDVB solfonato possono essere giustificate dalla presenza di acido all'interno dei pori della resina che stabilizzano l'acqua ossigenata prodotta, in accordo con la letteratura [39,40,108]. Inoltre, è stato proposto anche che l'acido partecipi direttamente nella formazione di perossido di idrogeno, reagendo con il radicale perossido che si forma come intermedio sulla superficie delle nanoparticelle di palladio (Figura 38) [8,40].

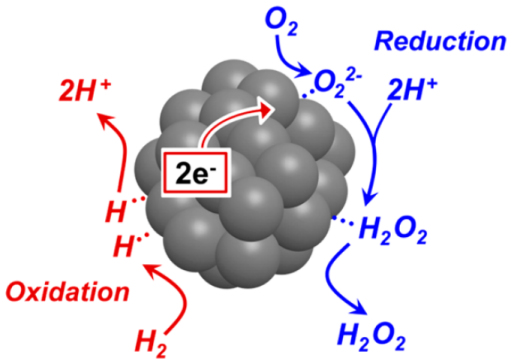


Figura 38. Meccanismo di formazione dell'H_2O_2 proposto su una nanoparticella di Pd [40].

Va inoltre considerato che il supporto polimerico solfonato possa partecipare direttamente alla formazione di acqua ossigenata. In uno studio precedente, infatti, è stata riscontrata una produzione significativa, sebbene limitata, di H_2O_2 (~0.2 mmol) in un test catalitico eseguito in presenza del solo supporto, privo della fase metallica. Questa reattività risulta del tutto analoga a quella riportata in letteratura per razionalizzare la degradazione di membrane di poli-stirene solfonato utilizzate nelle celle a combustibile Figura 39. [107].

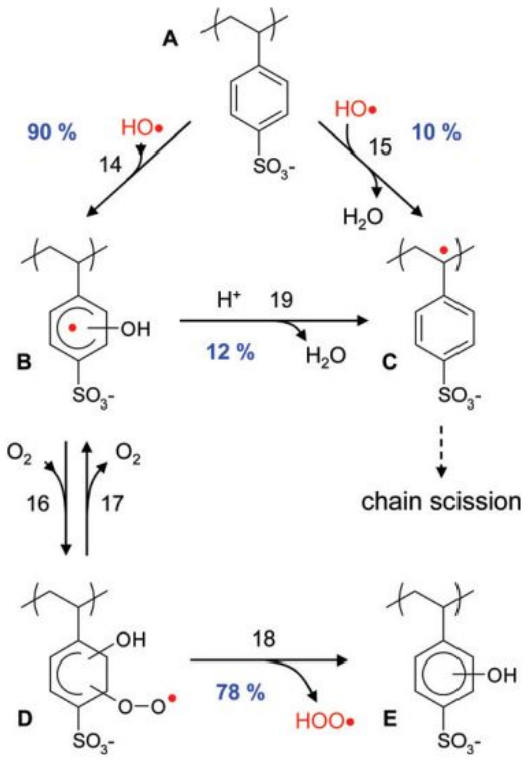


Figura 39. Meccanismo di reazione del polistirene solfonato con radicali ossidrilici nelle celle a combustibile [107].

Il meccanismo prevede che i radicali ossidrilici che si possono formare in soluzione reagiscano con il polimero stirenico per idrossilare un anello aromatico, oppure, in misura più limitata, per formare un radicale benzilico, che può causare la scissione della catena polimerica. L'intermedio idrossilato, che può eliminare una molecola d'acqua per formare il radicale benzilico, viene principalmente convertito in un radicale idroperossido, aromatico per reazione con l'ossigeno molecolare. Infine il radicale idroperossido aromatico decompone per riformare l'intermedio idrossilato, eliminando un radicale HOO·, che può formare facilmente perossido di idrogeno reagendo con le catene alchiliche che costituiscono il materiale polimerici.

3.10.4 Effetto della presenza dell'acetonitrile nella miscela di reazione

Sono stati svolti alcuni test catalitici utilizzando il catalizzatore 1% wt di Pd/p-DVB-SO_3H per verificare l'effetto dell'ACN sulla sintesi diretta di H_2O_2. In uno studio preliminare condotto in precedenza, è stato dimostrato che nelle *Condizioni Standard di Reazione*, DMSO e DMF fungono da promotori per il catalizzatore Pd/p-DVB-SO_3H (Lotto 12). Nel presente lavoro è stata aggiunta al confronto la prova catalitica con Pd/p-DVB-SO_3H (Lotto 14) con l'aggiunta di ACN. Quest'ultimo, disponibile in laboratorio, è stato sintetizzato in un lavoro di Tesi precedente con le stesse modalità descritte nei Paragrafi 5.4, 5.5 e 5.7.

Si riportano in Figura 40 i risultati delle prove catalitiche eseguite utilizzando il catalizzatore Pd/p-DVB-SO_3H in soluzioni 9:1 v/v metanolo:co-solvente (co-solvente= DMF, ACN, DMSO) e, per confronto, quelli ottenuti con lo stesso catalizzatore in assenza di promotori.

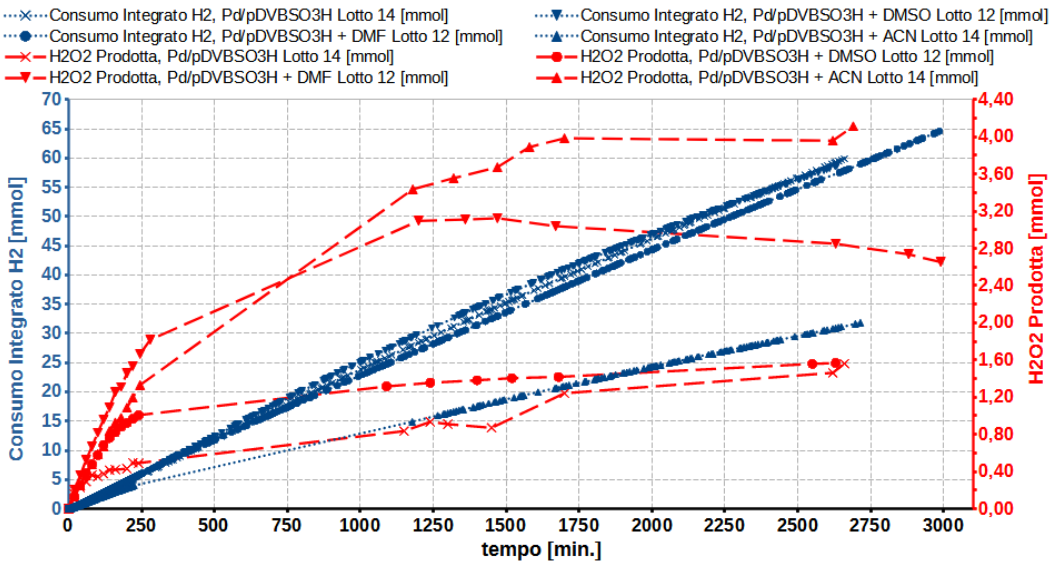


Figura 40. Andamento temporale del consumo cumulativo di idrogeno e della quantità di H_2O_2 prodotta del catalizzatore 1% wt Pd/p-DVB-SO_3H in soluzioni 9:1 v/v metanolo:co-solvente (co-solvente= DMF, ACN, DMSO) e, per confronto, in assenza di promotori.

I valori di conversione, selettività, produttività di H_2O_2 e TOF determinati a diversi tempi di reazione per il catalizzatore 1% wt Pd/p-DVB-SO_3H in

soluzioni 9:1 v/v metanolo:co-solvente (co-solvente= DMF, ACN, DMSO) e, per confronto, in assenza di promotori in Tabella 10.

Tabella 10. Prestazioni dei catalizzatori di 1% wt Pd/p-DVB-SO_3H in soluzioni 9:1 v/v metanolo:co-solvente (co-solvente= DMF, ACN, DMSO) e, per confronto, in assenza di promotori.

	Pd/p-DVB-SO_3H + DMSO				**Pd/p-DVB-SO_3H + DMF**			
	40'	**80'**	**180'**	**1440'**	**40'**	**80'**	**180'**	**1470'**
C (%)	36	45	50	60	48	55	57	55
S (%)	40	28	25	4	44	31	25	9
P	380	361	296	60	538	502	480	127
TOF	99	119	140	158	121	141	155	143
	Pd/p-DVB-SO_3H + ACN				**Pd/p-DVB-SO_3H**			
	40'	**80'**	**180'**	**1470'**	**40'**	**80'**	**180'**	**1450'**
C (%)	37	43	44	31	40	49	55	58
S (%)	41	34	30	20	34	23	10	3
P	379	363	329	151	337	268	127	36
TOF	98	113	116	80	104	125	142	148

In generale, l'aumento di produttività e selettività in presenza di solventi coordinanti risulta in accordo con la letteratura [101]. I risultati indicano l'ACN come il promotore più promettente: produce, infatti, elevati valori iniziali di selettività (41% a 40') che vengono mantenuti anche dopo diverse ore dall'inizio del test (30% a 180') e risultano notevolmente elevati anche dopo un giorno di reazione (20% a 1470').

La quantità di acqua ossigenata prodotta a fine test risulta ca. 4 mmol in presenza dell'ACN e di 3 mmol quando DMF è usata come co-solvente. In presenza di DMSO, la quantità di H_2O_2 prodotta al termine della prova catalitica è, invece, nettamente inferiore, ca. 1.60 mmol, e paragonabile alla quantità prodotta nel test il test privo di promotori. Inoltre, a fine prova il catalizzatore promosso con DMSO e DMF consuma ca. 65 mmol di H_2 come nel caso del test con il catalizzatore non promosso, mentre in presenza di ACN il consumo è dimezzato (ca. 32 mmol). La conversione

risulta, conseguentemente, inferiore rispetto agli altri test e diminuisce a tempi lunghi dopo aver raggiunto un valore di massimo.

Sulla base di uno studio computazionale condotto in collaborazione con la Prof.ssa Laura Orian [Sandri et al., manoscritto in preparazione], l'ACN forma complessi con Pd(II) meno stabili rispetto alla DMF, mentre i complessi con il DMSO sono i più forti. Questo effetto si riflette sulla selettività in modo inverso: il DMSO, che forma i complessi più stabili, provoca il minore aumento della selettività, mentre l'ACN risulta il promotore della selettività più efficace. Inoltre, sulla base dei valori del TOF (98 h^{-1} a 40', 113 h^{-1} a 80', 116 h^{-1} a 180' e 80 h^{-1} a 1470', mentre, in presenza di DMSO e di DMF i valori di TOF sono sempre maggiori) e di consumo istantaneo di H_2 si ha che ACN disattiva il catalizzatore in modo più evidente rispetto agli altri promotori: infatti, con il catalizzatore di palladio supportato su pDVB solfonato non promosso e in presenza di DMSO la velocità di consumo di H_2 risulta rispettivamente 1.37 mmol/h e 1.38 mmol/h, mentre si riduce a 1.30 mmol/h in presenza di DMF e a 0.70 mmol/h in presenza di ACN.

3.10.5 Effetto dell'acetonitrile su catalizzatori supportati su p-DVB con diversa funzionalizzazione

In questo lavoro di Tesi il catalizzatore di Pd supportato su resina solfonata in forma sodica (1% wt Pd/p-DVB-SO_3Na) è stato studiato per valutare l'effetto della neutralizzazione dei gruppi acidi. Ci si potrebbe aspettare che il catalizzatore possa essere scarsamente selettivo verso il prodotto di interesse, a causa della mancanza di gruppi acidi, in analogia a quanto riportato nel Paragrafo 3.10.3 per il catalizzatore di palladio supportato su pDVB non funzionalizzato (Pd/p-DVB).

Tuttavia, per verificare l'effetto di promotori su catalizzatori con la stessa morfologia e con gruppi funzionali diversi, questo catalizzatore è stato studiato in presenza di ACN. I risultati dei test catalitici con i catalizzatori 1% wt Pd/p-DVB (Lotto 18), 1% wt Pd/p-DVB-SO_3H (Lotto 14) e 1% wt Pd/p-DVB-SO_3Na (Lotto 17) in presenza di ACN sono riportati nelle Figure

41 e 42.

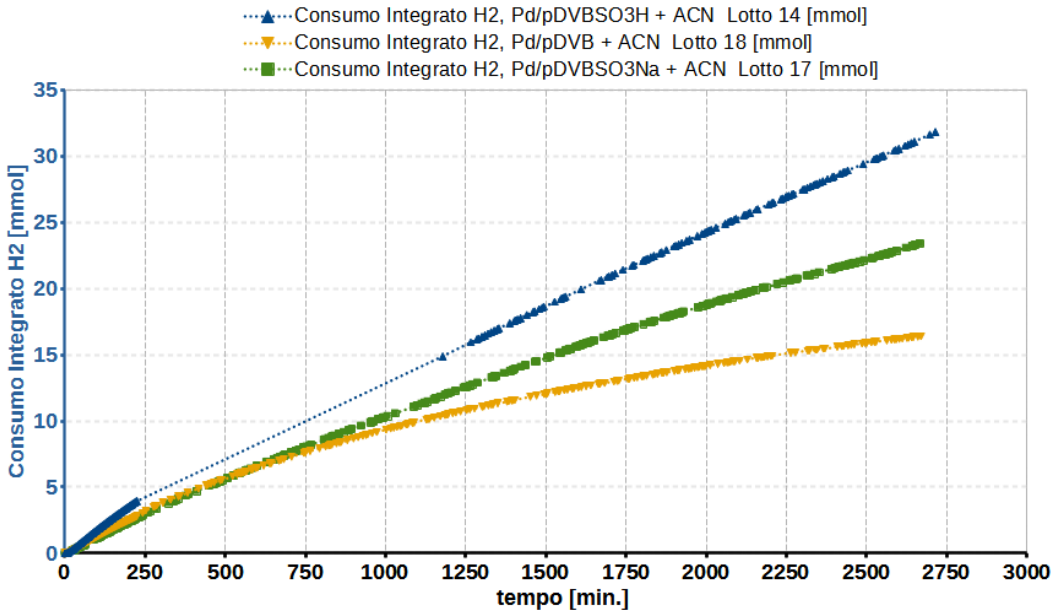


Figura 41. Andamento temporale del consumo cumulativo di idrogeno dai catalizzatori 1% wt Pd/p-DVB, 1% wt Pd/p-DVB-SO_3H e 1% wt Pd/p-DVB-SO_3Na in soluzioni 9:1 v/v metanolo:ACN.

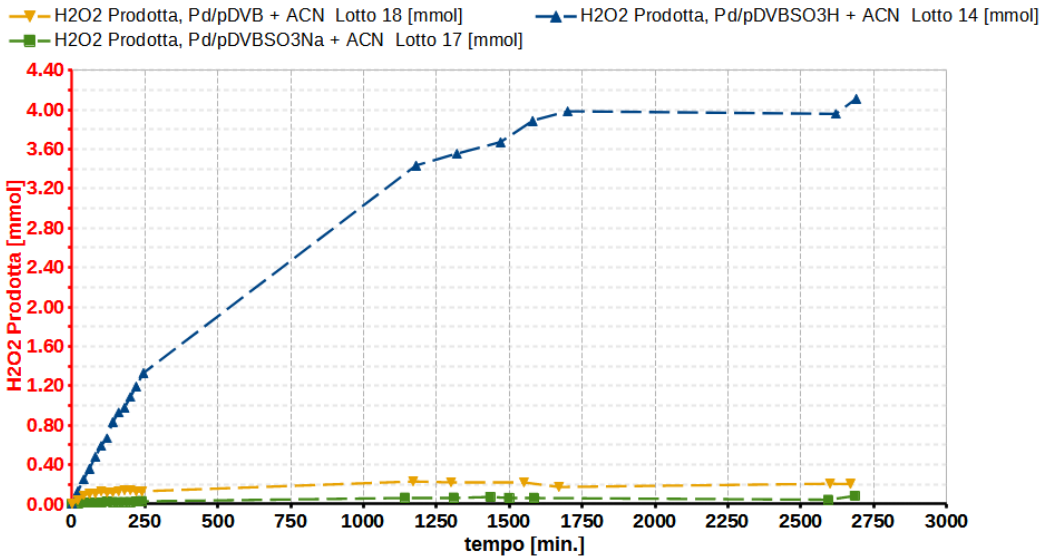


Figura 42. Andamento temporale della quantità di acqua ossigenata prodotta dai catalizzatori 1% wt Pd/p-DVB, 1% wt Pd/p-DVB-SO_3H e 1% wt Pd/p-DVB-SO_3Na in soluzioni 9:1 v/v metanolo:ACN.

I valori di conversione, selettività, produttività di H_2O_2 e TOF determinati a diversi tempi di reazione per i catalizzatori 1% wt Pd/p-DVB, 1% wt Pd/p-

DVB-SO_3H e 1% wt Pd/p-DVB-SO_3Na in soluzioni 9:1 v/v metanolo:ACN sono riportate in Tabella 11.

Tabella 11. Prestazioni nella DS dei catalizzatori 1% wt Pd/p-DVB, 1% wt Pd/p-DVB-SO_3H e 1% wt Pd/p-DVB-SO_3Na in soluzioni 9:1 v/v metanolo:ACN.

	Pd/p-DVB + ACN				**Pd/p-DVB-SO_3H + ACN**			
	40'	**80'**	**180'**	**1550'**	**40'**	**80'**	**180'**	**1470'**
C (%)	25	30	31	19	37	43	44	31
S (%)	22	11	6	2	41	34	30	20
P	133	78	46	8	379	363	329	151
TOF	64	78	80	50	98	113	116	80
	Pd/p-DVB-SO_3Na + ACN							
	40'	**80'**	**180'**	**1435'**				
C (%)	24	28	29	24				
S (%)	4	1	1	0.5				
P	23	11	6	3				
TOF	65	80	75	63				

Il consumo istantaneo di idrogeno nel test in presenza di ACN con il catalizzatore Pd/p-DVB e con il catalizzatore omologo supportato su pDVB solfonato in forma acida risultano rispettivamente 0.37 mmol/h e 0.70 mmol/h. In presenza di ACN, il catalizzatore Pd/p-DVB mostra una attività molto inferiore a quella di Pd/p-DVB-SO_3H, come risulta evidente dai valori di consumo istantaneo e di TOF. Come già riscontrato (Paragrafo 3.10.2), solventi coordinanti riducono l'attività dei catalizzatori, come indicano i consumi di idrogeno drasticamente inferiori rispetto alle prove catalitiche condotte in metanolo puro: per il Pd/p-DVB-SO_3H il consumo di H_2 passa da ca. 60 mmol a ca. 33 mmol. La diminuzione del consumo cumulativo di idrogeno risulta particolarmente notevole nel caso del catalizzatore Pd su resina non solfonata, che risulta di ca.16 mmol in presenza di ACN, contro 55 mmol nel test in metanolo.

Rispetto al test non promosso, le produttività in H_2O_2 aumentano per i catalizzatori Pd/p-DVB e Pd/p-DVB-SO_3H; nel caso della resina solfonata,

come già osservato nelle prove catalitiche in assenza di promotori (Paragrafo 3.10.3), la produttività risulta decisamente superiore (379, 363, 329 e 151 $mol_{H2O2}*Kg_{Pd}^{-1}*h^{-1}$ rispettivamente determinati a 40', 80', 180' e a 1470').

L'aspetto più interessante della reattività dei catalizzatori in presenza di ACN riguarda la selettività, la quale subisce un aumento sia nel test catalitico con il catalizzatore Pd/p-DVB che con Pd/p-DVB-SO_3H. A differenza, però, del test con Pd/p-DVB dove essa si riporta a valori bassi come nel test non promosso (Paragrafo 3.10.3), nella prova catalitica con Pd/p-DVB-SO_3H la selettività verso il prodotto di interesse non è solo migliorata in presenza di ACN ma si mantiene a valori elevati (20% rispetto al 3% del test non promosso, Paragrafo 3.10.3), anche dopo 24 ore di decorso della prova catalitica.

Il catalizzatore in forma sodica presenta un consumo istantaneo di H_2 di 0.53 mmol/h, paragonabile a quello del Pd/p-DVB (0.37 mmol/h). Tuttavia, il catalizzatore neutralizzato mostra una bassa produttività (23, 11, 6 e a 3 $mol_{H2O2}*Kg_{Pd}^{-1}*h^{-1}$ rispettivamente valutate a 40', 80', 180' e a 1435') probabilmente alla diffusione difficoltosa nel sistema poroso del catalizzatore dei gas reagenti, a causa dalla polarità elevata del materiale dovuta alla presenza delle coppie ioniche $-SO_3^-Na^+$. Inoltre, l'assenza dei gruppi acidi incide sulla stabilità dell'acqua ossigenata formata favorendo la sua ulteriore idrogenazione [6], come osservato per il catalizzatore Pd/p-DVB (Paragrafo 3.10.3). Conseguentemente, la selettività risulta molto bassa (4% ad inizio test e 0.5% dopo ca. 24 ore di prova catalitica) anche in presenza di promotori.

Il catalizzatore supportato sulla resina che presenta gruppi acidi produce a fine test ca. 4 mmol di acqua ossigenata, mentre con l'analogo supporto non funzionalizzato si ottenfono ca. 0.2 mmol.

3.10.6 Effetto dell'aggiunta posticipata dell'acetonitrile

L'effetto di promozione della selettività è stato osservato chiaramente anche aggiungendo l'ACN alla miscela di reazione, a test catalitico in

corso, in particolare dopo 120 minuti dall'inizio del test (Figura 43).

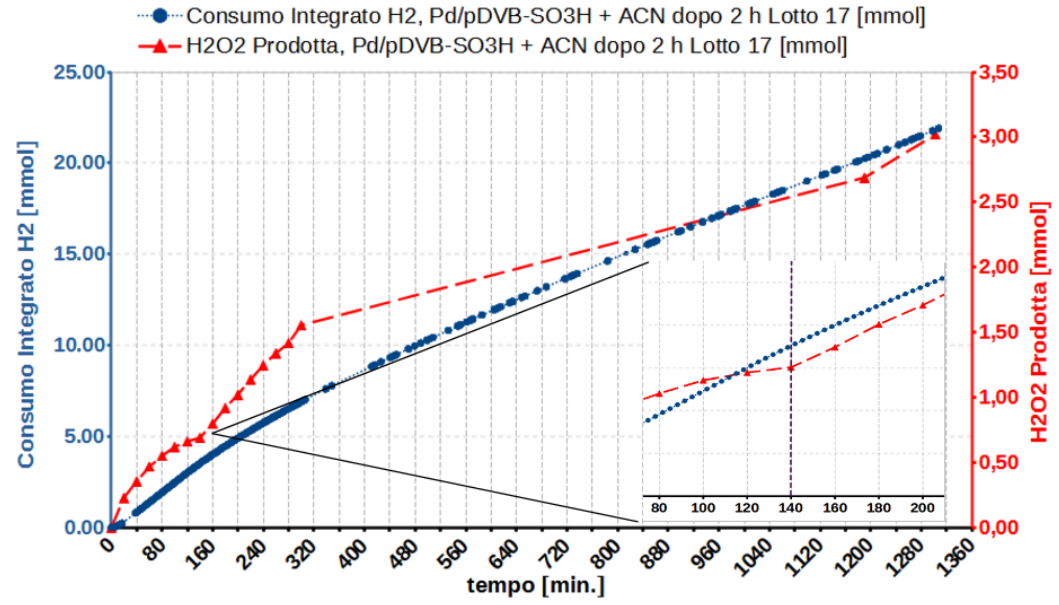


Figura 43. Prestazioni nella DS del catalizzatore di riferimento 1% wt Pd/p-DVB-SO_3H con l'aggiunta di ACN dopo 2 ore dall'inizio della prova catalitica.

I valori di conversione, selettività, produttività di H_2O_2 e TOF determinati a diversi tempi di reazione per il catalizzatore Pd/p-DVB-SO_3H con addizione a 120 minuti dall'inizio del test catalitico dell'ACN sono riportate in Tabella 12.

Tabella 12. Prestazioni nella DS del catalizzatore 1% wt Pd/p-DVB-SO_3H in presenza di ACN aggiunto alla miscela di reazione dopo 2 ore dall'inizio della prova catalitica.

	Pd/p-DVB-SO_3H + ACN dopo 2 ore			
	40'	**80'**	**180'**	**1302'**
C (%)	52	59	61	41
S (%)	41	28	21	14
P	530	411	305	139
TOF	139	156	157	107

L'aggiunta di ACN alla miscela di reazione modifica nettamente il profilo della quantità di prodotto di interesse generata. L'aggiunta dell'ACN alla miscela di reazione mantiene, come atteso, la selettività a valori superiori

rispetto allo stesso catalizzatore non promosso e induce una produttività nella seconda parte paragonabile a quella registrata con il catalizzatore Pd/p-DVB-SO_3H promosso con ACN (Tabella 11, Paragrafo 3.10.5). Sebbene l'aggiunta del promotore sia avvenuta al minuto 120, gli effetti sul profilo di consumo di H_2 e moli di H_2O_2 prodotte sono riconoscibili con un ritardo di circa 20-30 minuti a causa dell'inerzia del sistema e del volume morto del reattore.

3.10.7 Effetto dell'acetonitrile sulla selettività della reazione

In Figura 44 sono riportati i valori della selettività verso l'acqua ossigenata in funzione del tempo ottenuti nelle prove catalitiche condotte in metanolo puro e in soluzioni di ACN. In particolare si considerano i seguenti catalizzatori: 1% wt Pd/C, 1% wt Pd/p-DVB e 1% wt Pd/p-DVB-SO_3H.

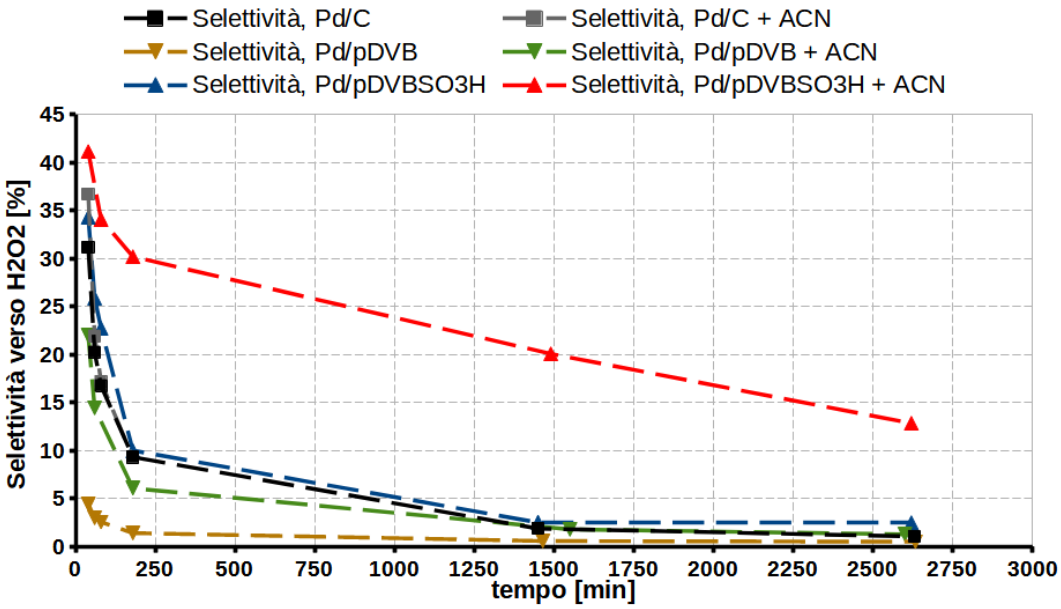


Figura 44. Andamento temporale della selettività verso l'H_2O_2 dei catalizzatori 1% wt Pd/C, 1% wt Pd/p-DVB e 1% wt Pd/p-DVB-SO_3H sia in assenza di promotori che in soluzioni 9:1 v/v metanolo:ACN.

In assenza di ACN, la selettività verso il prodotto di interesse è molto simile, durante tutto il test catalitico, per i catalizzatori supportati su p-DVB non funzionalizzato, su p-DVB solfonato e su Pd/C. Inoltre, la selettività

rimane pressoché inalterata per i catalizzatori Pd/C e Pd/p-DVB anche in presenza dell'ACN nella miscela di reazione. L'effetto di promozione maggiore in presenza di ACN è ottenuto con il catalizzatore supportato sulla resina solfonica in forma acida. Infatti, la selettività si mantiene ad un valore del 30% dopo 4 ore, invece, nelle altre prove sia il catalizzatore Pd/p-DVB-SO_3H non promosso sia i catalizzatori Pd/C e Pd/p-DVB anche se promossi, la selettività cala notevolmente a valori <10% e si attesta a calori 8 volte superiori dopo 24 ore dall'inizio del test (20% contro ca. 2.5%).

In conclusione, risulta evidente che l'effetto di promozione esercitato dall'ACN si osserva solo in presenza di supporti polimerici funzionalizzati con gruppi di scambio cationico.

3.10.8 Possibile meccanismo di promozione della selettività

Il ruolo dei promotori della selettività non è ancora del tutto chiaro. Tuttavia, è noto che gli alogenuri sono leganti per il Pd(II) e aggiunti alla miscela di reazione interagiscono con le nanoparticelle di palladio competitivamente con i gas reagenti bloccando i siti superficiali più reattivi del catalizzatore che provocano l'ulteriore idrogenzaione dell'acqua ossigenata [50,101]. E' stato proposto [50] che il Pd(II) inibisca la scissione del legame O-O, provocando un aumento della selettività verso l'H_2O_2. Sulla base dei risultai raccolti nei test catalitici svolti in questo lavoro di Tesi e considerando le proprietà leganti dei co-solventi coordinanti, è ragionevole assumere che Pd(II) formi complessi cationici $[PdL_4]^{2+}$ (L=ACN, DMF e DMSO). Questa reattività, analoga a quella di Pd(II) con alogenuri produce un incremento della selettività verso l'acqua ossigenata e una diminuzione del consumo di idrogeno simile a quanto riportato per anioni bromuro. Per verificare l'effetto dell'aggiunta di ACN sulla fase metallica cataliticamente attiva, lo stato di ossidazione del palladio nei catalizzatori è stato determinato mediante caratterizzazione XPS del catalizzatore Pd/p-DVB-SO_3H tal quale e dopo i test in metanolo

e in presenza di ACN. I risultati ottenuti sono riassunti in Tabella 13.

Tabella 13. Risultati delle analisi XPS del catalizzatore Pd/p-DVB-SO_3H.

	Pd/p-DVB-SO_3H prima del test	**Pd/p-DVB-SO_3H dopo il test senza promotori**	**Pd/p-DVB-SO_3H dopo il test con ACN**
Pd (0)	78%	58%	38%
Pd (II)	22%	42%	62%

I risultati della caratterizzazione XPS mostrano un aumento della frazione di Pd(II) dopo la prova catalitica condotta in metanolo, a causa dell'interazione delle nanoparticelle metalliche con l'ambiente di reazione, ossidante per la presenza di O_2 e H_2O_2. Dopo il test in presenza di ACN si assiste ad un netto aumento della frazione di Pd(II), come atteso dalla presenza di un legante per Pd(II). In accordo con quanto riportato in letteratura, l'aumento del rapporto Pd(II)/Pd(0) favorisce la formazione di acqua ossigenata, inibendo la formazione di acqua come prodotto di sovraidrogenazione [8,108,109]. Poiché l'effetto di promozione della selettività in presenza di ACN viene registrato solo quando il supporto catalitico presenta gruppi di scambio cationico, è stato proposto che i complessi cationici generati per interazione del Pd(II) con i solventi coordinanti si ancorino sui gruppi solfonici in prossimità delle nanoparticelle di palladio [Sandri et al., manoscritto in preparazione]. Il Pd(II) fissato sui gruppi solfonici può essere ridotto dall'idrogeno molecolare disciolto per formare nuove nanoparticelle o per accrescere quelle già esistenti. Questo processo di "cattura e rilascio" (capture and release) porta alla ricostruzione continua delle nanoparticelle, che permette di rimuovere i siti più reattivi, responsabili dell'idrogenazione del prodotto di interesse.

Il meccanismo proposto è schematizzato in Figura 45.

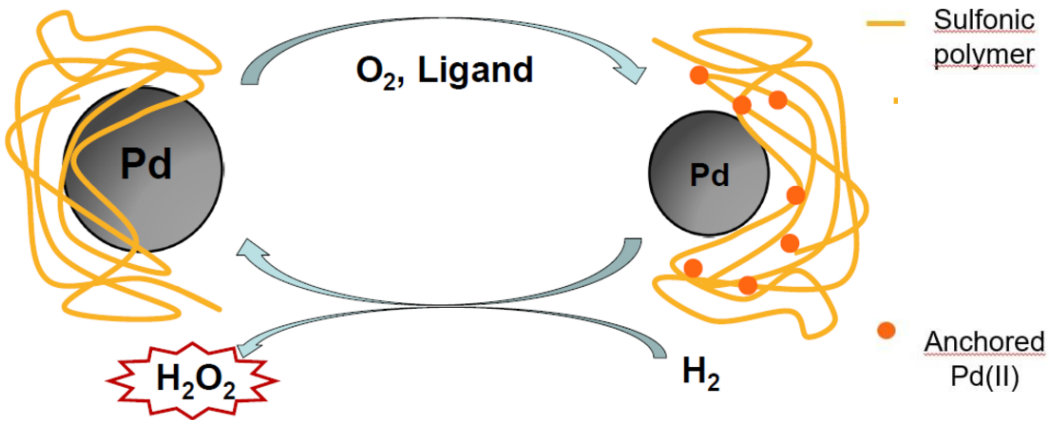


Figura 45. Rappresentazione schematica del meccanismo di promozione della selettività nella DS di H_2O_2 in presenza di "solventi coordinanti".

Poiché il meccanismo descritto prevede , come dimostrato per i test condotti in presenza di alogenuri [43,44], la ricostruzione delle nanoparticelle durante il test, la caratterizzazione TEM risulta utile per seguire l'evoluzione della fase metallica nanostrutturata (Figura 46).

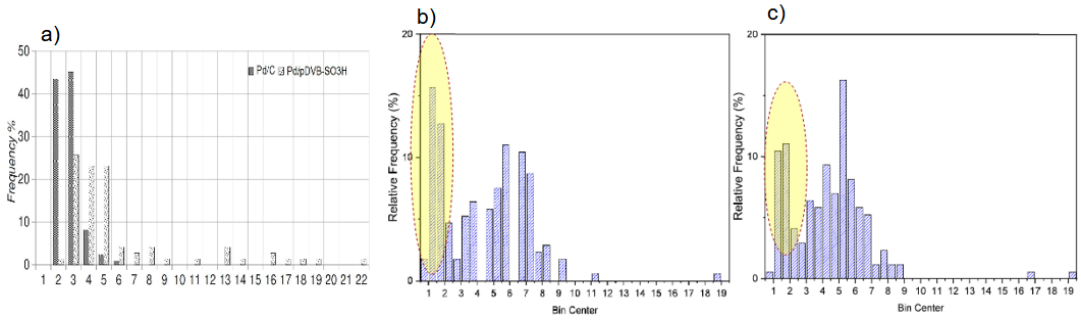


Figura 46. Distribuzioni dimensionali delle NP di 1% wt Pd/p-DVB-SO_3H ottenute da analisi TEM. a) prima del test catalitico; b) dopo il test catalitico; c) dopo il test catalitico con ACN.

La caratterizzazione TEM rivela per il catalizzatore Pd/p-DVB-SO_3H tal quale una distribuzione monomodale di dimensioni comprese tra 3 e 6 nm, che diventa bimodale dopo il test catalitico. Infatti, dopo il test si riconoscono due distribuzioni centrate rispettivamente negli intervalli 1-3 nm e 4-9 nm. Dopo il test catalitico in presenza di ACN la fase metallica nanostrutturata mostra una distribuzione bimodale analoga a quella registrata dopo il test in assenza di promotori, ma con aumento della

frazione di nanoparticelle di dimensioni tra 4 e 9 nm a scapito di quelle con dimensioni tra 1 e 3 nm. La distribuzione bimodale delle nanoparticelle di Palladio risulta consistente con un meccanismo di rilascio e cattura del metallo durante l'esperimento catalitico.

Per confermare questa ipotesi meccanicistica, basata sulla formazione di complessi cationici di Pd(II) e la loro cattura nelle vicinanze dei delle nanoparticelle metalliche, in questo lavoro di Tesi sono stati studiati altri catalizzatori di palladio supportati su altri scambiatori ionici, quali le zeoliti e una resina commerciale (Lewatit K1221).

3.10.9 Effetto dell'acetonitrile su catalizzatori a base di Pd supportati su zeolite

In questo lavoro di Tesi sono stati valutati catalizzatori all'1% in peso di palladio, supportati su zeoliti SSZ 13 e LTA. Per ogni tipologia di supporto sono stati eseguiti tre diversi test catalitici:con il catalizzatore non ridotto, Pd(II)/zeolite, con il catalizzatore ridotto (Pd(0)/zeolite) e con il catalizzatore ridotto in presenza di ACN.

Nelle Figure 47 e 48 sono riportati i risultati dei test catalitici eseguiti con il materiale 1% wt Pd/SSZ 13 IE (1 Al).

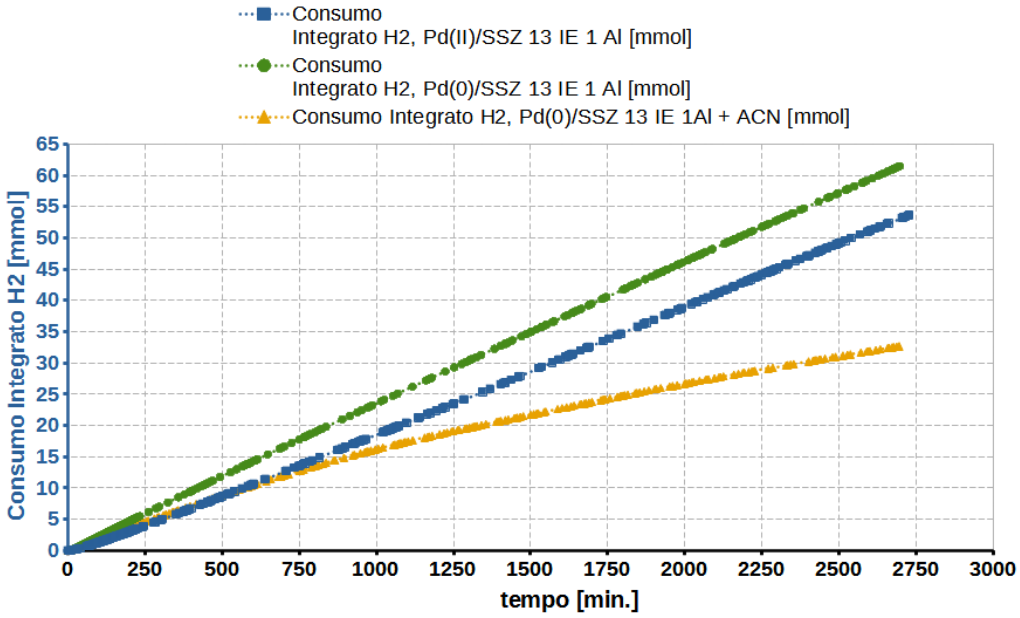


Figura 47. Andamento temporale del consumo cumulativo di H_2 del catalizzatore 1% wt Pd(II)/SSZ 13 IE 1 Al, 1% wt Pd(0)/SSZ 13 IE 1 Al, 1% wt Pd(0)/SSZ 13 IE 1 Al in presenza di ACN 10% v/v in metanolo.

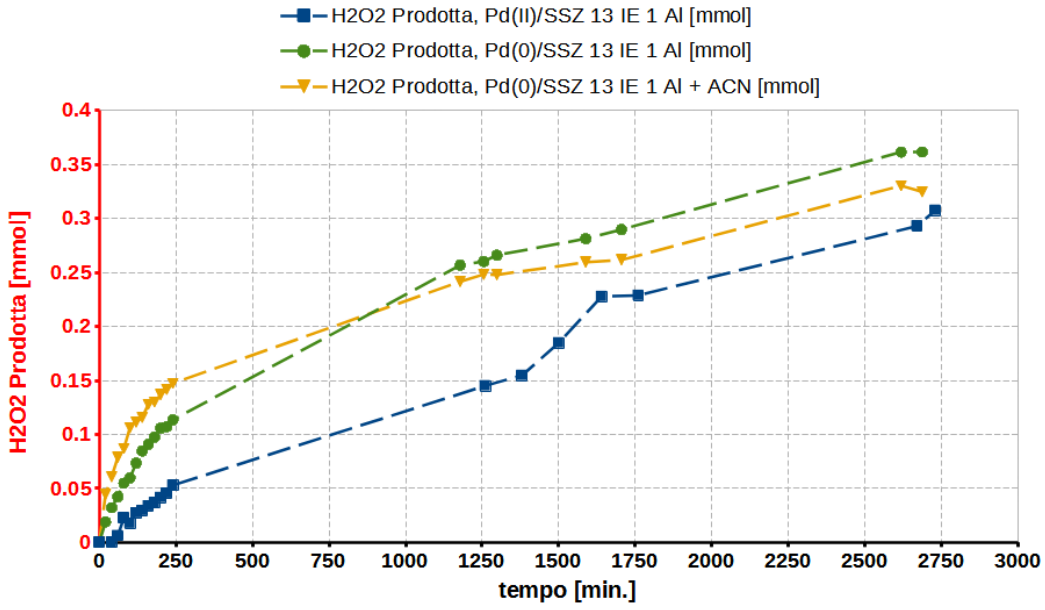


Figura 48. Andamento temporale della quantità di H_2O_2 prodotta dal catalizzatore 1% wt Pd(II)/SSZ 13 IE 1 Al, 1% wt Pd(0)/SSZ 13 IE 1 Al, 1% wt Pd(0)/SSZ 13 IE 1 Al in presenza di di ACN 10% v/v in metanolo .

I valori di conversione, selettività, produttività di H_2O_2 e TOF determinati a diversi tempi di reazione per il catalizzatore 1% wt Pd(II)/SSZ 13 IE (1 Al) in forma non ridotta, in forma ridotta e in forma ridotta in soluzione 9:1 v/v

metanolo:ACN sono riportate in Tabella 14.

Tabella 14. Prestazione del catalizzatore 1% wt Pd(II)/SSZ 13 IE 1 Al, 1% wt Pd(0)/SSZ 13 IE 1 Al, 1% wt Pd(0)/SSZ 13 IE 1 Al in presenza di ACN 10% v/v in metanolo.

	Pd(0)/SSZ 13 IE 1 Al + ACN				**Pd(0)/SSZ 13 IE 1 Al**			
	40'	**80'**	**180'**	**1588'**	**40'**	**80'**	**180'**	**1588'**
C (%)	40	45	46	35	44	53	57	57
S (%)	9	6	4	1	4	3	2	0.5
P	91	65	43	10	48	41	32	11
TOF	105	117	118	90	116	138	149	147
	Pd(II)/SSZ 13 IE 1 Al							
	40'	**80'**	**180'**	**1500'**				
C (%)	22	30	37	47				
S (%)	0	2	1	1				
P	0	17	12	7				
TOF	57	77	96	124				

Il catalizzatore 1% wt Pd(II)/SSZ 13 IE (1 Al) non ridotto mostra prestazioni scadenti in termini di selettività e di produttività:la selettività è pari allo 0% ad inizio test per raggiungere poi il valore del 2% dopo 80' e successivamente portarsi all'1%; la produttività segue un andamento analogo alla selettività con un valore di 0 $mol_{H2O2}*Kg_{Pd}^{-1}*h^{-1}$ a 40', 17 $mol_{H2O2}*Kg_{Pd}^{-1}*h^{-1}$ a 80', 12 $mol_{H2O2}*Kg_{Pd}^{-1}*h^{-1}$ a 180' per portarsi a 7 $mol_{H2O2}*Kg_{Pd}^{-1}*h^{-1}$ dopo 1500' di test. Inoltre, presenta una attività elevata, con un consumo cumulativo di idrogeno, a fine test, di ca. 54 mmol, e un consumo istantaneo di 1.20 mmol/h. La riduzione del palladio provoca un aumento notevole dell'attività, con un consumo cumulativo di idrogeno molto elevato, superiore a 60 mmol a fine test, e un consumo istantaneo di 1.38 mmol/h.

In presenza di ACN, il catalizzatore ridotto produce circa la stessa quantità di acqua ossigenata (ca. 0.33 mmol), con un consumo di H_2 notevolmente più limitato (ca. 33 mmol). Conseguentemente, questo sistema catalitico

risulta nettamente più selettivo rispetto ai precedenti (9% a 40', 6% a 80', 4% a 180' e 1% a 1588'). Rispetto al test con lo stesso catalizzatore svolto in assenza di ACN, si assiste, inoltre, alla disattivazione del catalizzatore, come si deduce dai valori di TOF (105 h^{-1} a 40', 117 h^{-1} a 80', 118 h^{-1} a 180', 90 h^{-1} a 1588' contro i valori di TOF del test con il catalizzatore ridotto in assenza di ACN: 116 h^{-1}, 138 h^{-1}, 149 h^{-1} e 147 h^{-1} valutati agli stessi tempi) e dal consumo istantaneo di 0.75 mmol/h. In conclusione, nella prova in presenza di ACN la selettività della reazione aumenta notevolmente rispetto al test in metanolo puro, grazie a un aumento significativo della produttività accoppiato alla diminuzione del consumo cumulativo di idrogeno.

Nelle Figure 49 e 50 sono riportati i risultati dei test catalitici eseguiti con il catalizzatore 1% wt Pd/SSZ 13 WI (1 Al).

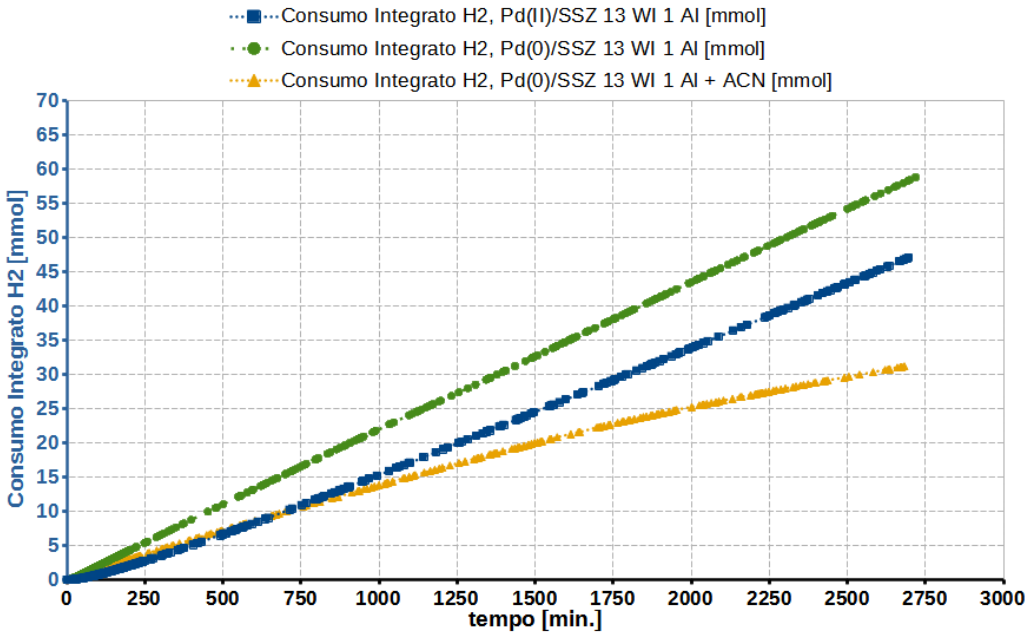


Figura 49. Andamento temporale del consumo cumulativo di H_2 del catalizzatore 1% wt Pd(II)/SSZ 13 WI 1 Al, 1% wt Pd(0)/SSZ 13 WI 1 Al, 1% wt Pd(0)/SSZ 13 WI 1 Al in presenza di ACN 10% v/v in metanolo.

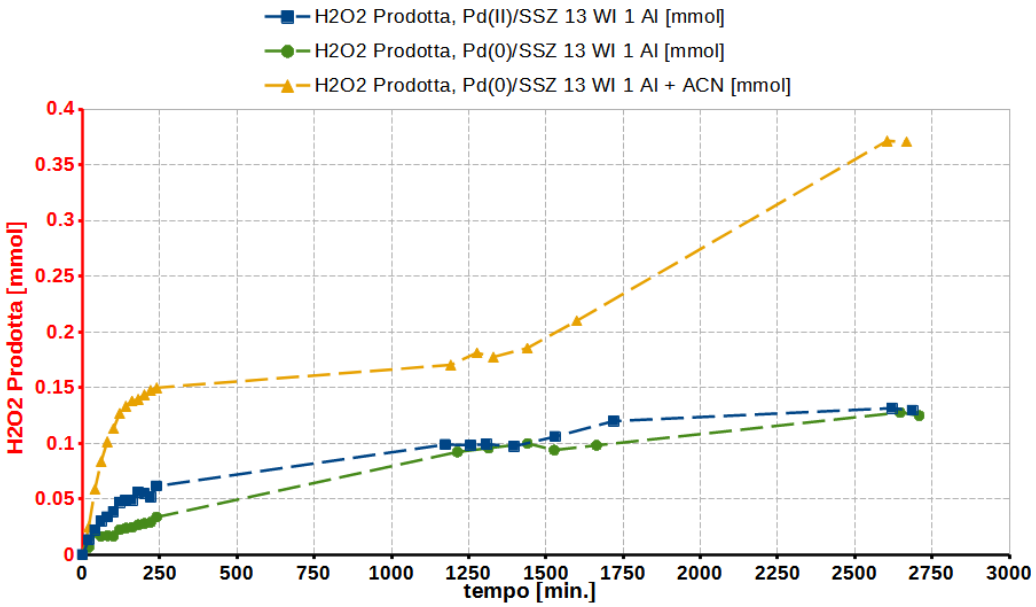


Figura 50. Andamento temporale della quantità di H_2O_2 prodotta dal catalizzatore 1% wt Pd(II)/SSZ 13 WI 1 Al, 1% wt Pd(0)/SSZ 13 WI 1 Al, 1% wt Pd(0)/SSZ 13 WI 1 Al in presenza di ACN 10% v/v in metanolo.

I valori di conversione, selettività, produttività di H_2O_2 e TOF determinati a diversi tempi di reazione per del catalizzatore 1% wt Pd(II)/SSZ 13 WI (1 Al) in forma non ridotta, in forma ridotta e in forma ridotta in soluzione 9:1 v/v metanolo:ACN sono riportate in Tabella 15.

Tabella 15. Prestazione del catalizzatore 1% wt Pd(II)/SSZ 13 WI 1 Al, 1% wt Pd(0)/SSZ 13 WI 1 Al, 1% wt Pd(0)/SSZ 13 WI 1 Al in presenza di ACN 10% v/v in metanolo.

	Pd(0)/SSZ 13 WI 1 Al + ACN				**Pd(0)/SSZ 13 WI 1 Al**			
	40'	**80'**	**180'**	**1440'**	**40'**	**80'**	**180'**	**1440'**
C (%)	31	36	37	33	41	48	52	53
S (%)	12	9	5	1	3	1	1	0.5
P	88	76	46	8	30	13	9	4
TOF	82	94	97	85	109	126	137	138
	Pd(II)/SSZ 13 WI 1 Al							
	40'	**80'**	**180'**	**1397'**				
C (%)	10	16	24	40				
S (%)	13.5	6	3	0.5				
P	33	25	19	4				
TOF	26	43	63	103				

I consumi cumulativi di idrogeno registrati nei tre test sono molto simili a quelli condotti con lo stesso catalizzatore metallato per scambio ionico (1% wt Pd/SSZ 13 IE (1 Al)). La riduzione del Pd aumenta l'attività catalitica: infatti, aumentano sia il consumo assoluto (ca. 59 mmol contro ca. 47 mmol per il catalizzatore non ridotto) che il consumo istantaneo di H_2 (1.31 contro 1.06 mmol/h per il catalizzatore non ridotto).

Anche in questo caso, il catalizzatore ridotto testato in presenza di ACN aumenta notevolmente la produttività (88, 76, 46, 8 $mol_{H2O2}*Kg_{Pd}^{-1}*h^{-1}$ rispettivamente determinati a 40', 80', 180' e a 1440' di decorso del test, contro i valori di produttività del test con il catalizzatore ridotto in assenza di ACN: 30, 13, 9, 4 $mol_{H2O2}*Kg_{Pd}^{-1}*h^{-1}$ rispettivamente determinati a 40', 80', 180' e a 1440' di decorso del test) e la quantità di prodotto di interesse generato (ca. 0.37 mmol), con una diminuzione marcata del consumo di H_2. Infatti, si osserva una diminuzione dell'attività catalitica come evidente dai valori di consumo istantaneo di H_2, che si riduce da 1.31 mmol/h per il catalizzatore con Pd(0) a 0.73 mmol/h, e di TOF (82 h^{-1} a 40', 94 h^{-1} a 80', 97 h^{-1} a 180', 85 h^{-1} a 1440' contro i valori di TOF del test con il

catalizzatore ridotto in assenza di ACN: 109 h^{-1}, 126 h^{-1}, 137 h^{-1}, 138 h^{-1} valutati agli stessi tempi). Di conseguenza, il catalizzatore in presenza di ACN aumenta nettamente la selettività verso H_2O_2.

Il catalizzatore non ridotto presenta una selettività relativamente elevata (13.5% a 40') nella prima fase del test, che tuttavia diminuisce rapidamente dopo ca. 60 min. I consumi istantanei di H_2 (1.06, 1.31 e 0.73 mmol/h rispettivamente per il catalizzatore non ridotto, ridotto e ridotto in presenza di ACN) ottenuti dalle prove catalitiche del catalizzatore 1% wt Pd/SSZ 13 WI (1 Al) sono in linea con quelli registrati nelle prove catalitiche con 1% wt Pd/SSZ 13 IE (1 Al).

Nelle Figure 51 e 52 sono riportati i risultati dei tre test catalitici eseguiti con il catalizzatore 1% wt Pd/SSZ 13 WI (2 Al).

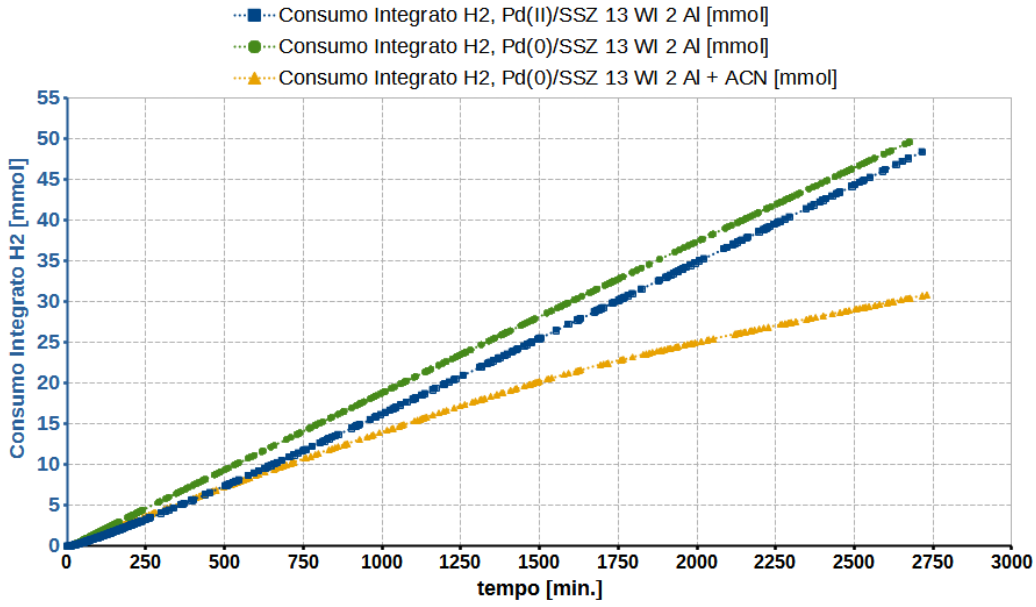


Figura 51. Andamento temporale del consumo cumulativo di H_2 del catalizzatore 1% wt Pd(II)/SSZ 13 WI 2 Al, 1% wt Pd(0)/SSZ 13 WI 2 Al, 1% wt Pd(0)/SSZ 13 WI 2 Al in presenza di ACN 10% v/v in metanolo.

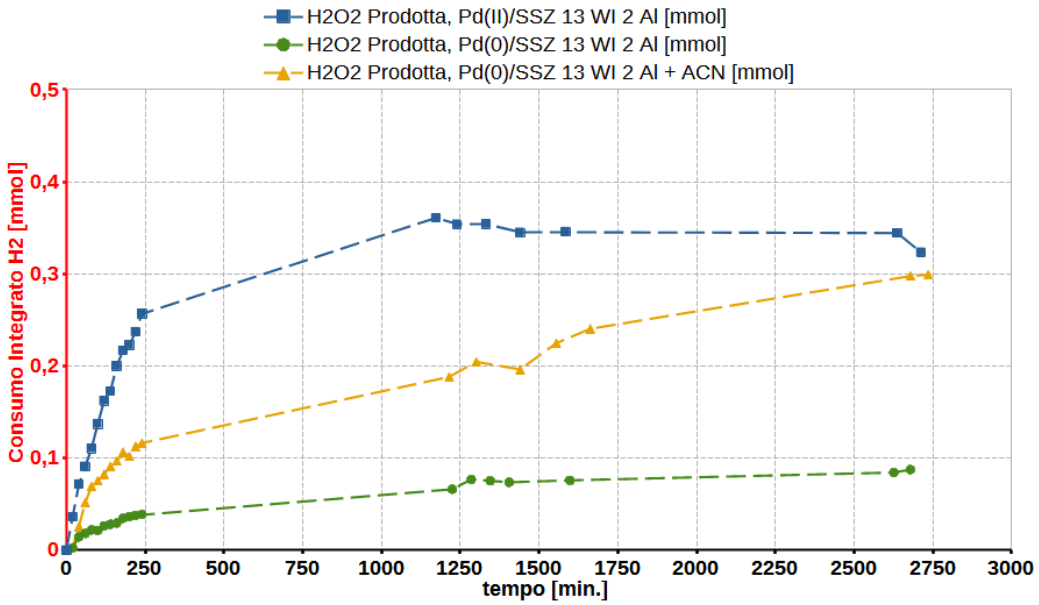


Figura 52. Andamento temporale della quantità di H_2O_2 prodotta dal catalizzatore 1% wt Pd(II)/SSZ 13 WI 2 Al, 1% wt Pd(0)/SSZ 13 WI 2 Al, 1% wt Pd(0)/SSZ 13 WI 2 Al in presenza di ACN 10% v/v in metanolo.

I valori di conversione, selettività, produttività di H_2O_2 e TOF determinati a diversi tempi di reazione per il catalizzatore 1% wt Pd(II)/SSZ 13 WI (2 Al) in forma non ridotta, in forma ridotta e in forma ridotta in soluzione 9:1 v/v metanolo:ACN sono riportate in Tabella 16.

Tabella 16. Prestazione del catalizzatore 1% wt Pd(II)/SSZ 13 WI 2 Al, 1% wt Pd(0)/SSZ 13 WI 2 Al, 1% wt Pd(0)/SSZ 13 WI 2 Al in presenza di ACN 10% v/v in metanolo.

	Pd(0)/SSZ 13 WI 2 Al + ACN				**Pd(0)/SSZ 13 WI 2 Al**			
	40'	**80'**	**180'**	**1440'**	**40'**	**80'**	**180'**	**1405'**
C (%)	31	35	36	33	34	41	45	46
S (%)	6	6	4	1	3	2	1	0.5
P	39	52	35	8	22	16	11	3
TOF	78	99	94	80	92	108	123	120
	Pd(II)/SSZ 13 WI 2 Al							
	40'	**80'**	**180'**	**1440'**				
C (%)	19	25	30	41				
S (%)	23	13	10	1.5				
P	107	82	72	14				
TOF	50	65	79	107				

Le velocità del consumo di idrogeno per il catalizzatore non ridotto, ridotto e ridotto testato in presenza di ACN sono rispettivamente 1.08 mmol/h, 1.12 mmol/h e 0.70 mmol/h. La riduzione del Pd induce un aumento molto limitato della velocità di consumo di H_2 e della quantità complessiva consumata (ca. 50 mmol contro ca. 48 mmol).

In presenza dell'ACN, si nota un aumento della produttività e una diminuzione dell'attività catalitica in base ai valori del TOF e del consumo istantaneo di H_2 rispetto alla prova del catalizzatore di Pd(0) non promosso. Inoltre, nel test con l'aggiunta di ACN il catalizzatore ridotto mostra un notevole incremento della quantità di acqua ossigenata prodotta (ca. 0.3 mmol rispetto a ca. 0.09 mmol nel caso del catalizzatore ridotto in assenza del promotore), che risulta associata ad una sensibile diminuzione del consumo di H_2: questi risultati implicano un aumento notevole della selettività verso il prodotto di interesse (6% a 40', 6% a 80', 4% a 180', 1% a 1440', rispetto alla selettività del catalizzatore in forma ridotta non promosso: 3% a 40', 2% a 80', 1% a 180', 0.5% a 1405').

Sebbene il catalizzatore non ridotto risulti il più produttivo (107

$mol_{H2O2}*Kg_{Pd}^{-1}*h^{-1}$ a 40 ‘, 82 $mol_{H2O2}*Kg_{Pd}^{-1}*h^{-1}$ a 80 ‘, 72 $mol_{H2O2}*Kg_{Pd}^{-1}*h^{-1}$ a 180 ‘ e 14 $mol_{H2O2}*Kg_{Pd}^{-1}*h^{-1}$ a 1440‘), l’andamento della quantità di acqua ossigenata prodotta in funzione del tempo raggiunge un valore di plateau rapidamente (ca. 0.33 mmol dopo ca. 1100’), mentre, nel caso del catalizzatore ridotto e in presenza di ACN, la quantità di acqua ossigenata sta continua ad aumentare anche alla fine del test catalitico.

Nelle Figure 53 e 54 sono riportati i risultati dei tre test catalitici eseguiti con il catalizzatore 1% wt Pd/LTA WI.

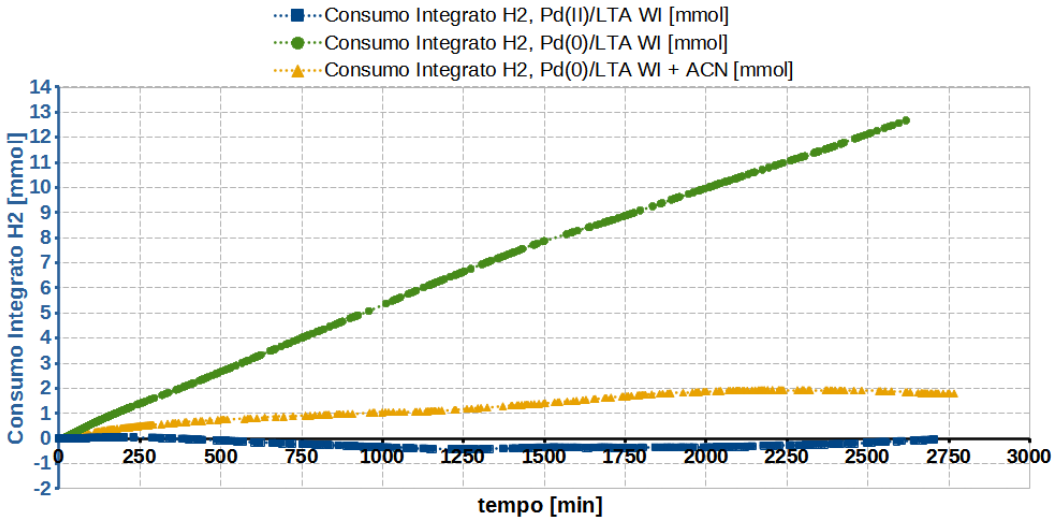


Figura 53. Andamento temporale del consumo cumulativo di H_2 del catalizzatore 1% wt Pd(II)/LTA WI, 1% wt Pd(0)/LTA WI, 1% wt Pd(0)/LTA WI in presenza di ACN 10% v/v in metanolo.

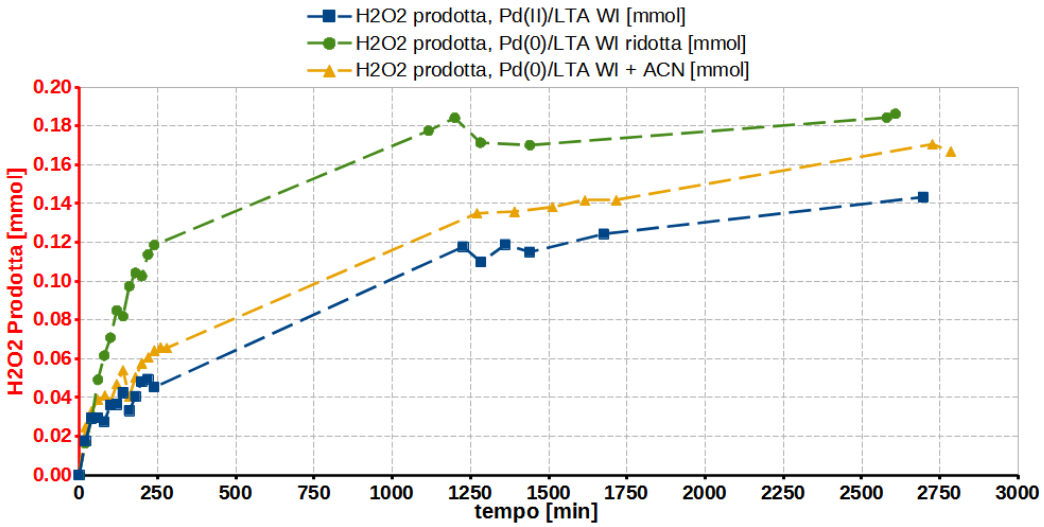


Figura 54. Andamento temporale della quantità di H_2O_2 prodotta dal catalizzatore 1% wt Pd(II)/LTA WI, 1% wt Pd(0)/LTA WI, 1% wt Pd(0)/LTA WI in presenza di ACN 10% v/v in metanolo.

I valori di conversione, selettività, produttività di H_2O_2 e TOF determinati a diversi tempi di reazione per il catalizzatore 1% wt Pd(II)/LTA WI in forma non ridotta, in forma ridotta e in forma ridotta in soluzione 9:1 v/v metanolo:ACN sono riportate in Tabella 17.

Tabella 17. Prestazione del catalizzatore 1% wt Pd(II)/LTA WI, 1% wt Pd(0)/LTA WI, 1% wt Pd(0)/LTA WI in presenza di ACN 10% v/v in metanolo.

	Pd(0)/LTA WI + ACN				**Pd(0)/LTA WI**			
	40'	**80'**	**180'**	**1391'**	**40'**	**80'**	**180'**	**1405'**
C (%)	5	6	5	2	11	14	14	13
S (%)	42	22	13	10	16	14	10	2
P	50	30	17	6	43	46	35	7
TOF	13	14	14	6	29	36	37	33
	Pd(II)/LTA WI							
	40'	**80'**	**180'**	**1440'**				
C (%)	0.3	0.6	0.6	-0.6				
S (%)	611	152	88	-30				
P	44	21	13	5				
TOF	0.8	1.4	1.6	-1.6				

Il catalizzatore supportato su questa tipologia di zeolite risulta essere generalmente poco attivo: i valori del TOF per tutte e tre le prove catalitiche sono ridotti (mediamente 1 h^{-1} per il catalizzatore non ridotto, intorno a 35 h^{-1} per il catalizzatore ridotto, mentre per il catalizzatore ridotto in presenza di promotore il valore del TOF è 14 h^{-1} nelle prime fasi del test per poi scendere a 6 h^{-1} dopo ca. 24 ore) e i valori della velocità del consumo di H_2 sono molto bassi (valore prossimo a 0 mmol/h per il catalizzatore non ridotto, 0.29 mmol/h per il catalizzatore ridotto e 0.04 mmol/h in presenza dell'ACN). Come per i catalizzatori supportati su zeolite SSZ 13, l'attività del catalizzatore aumenta a seguito della riduzione, infatti, anche il consumo cumulativo di H_2 è notevolmente maggiore nel test con il catalizzatore ridotto (ca. 13 mmol contro un valore pressoché uguale a zero per il corrispondente catalizzatore non ridotto).

Il catalizzatore non ridotto ha esibito un consumo di H_2 molto basso e l'apparente valore negativo è dovuto dall'errore sperimentale che diventa rilevante qualora il consumo di H_2 è vicino allo zero. Questo errore sperimentale spiega gli estremamente alti valori della selettività ad inizio test (611% a 40', 152% a 80' e 88% a 180') e i valori negativi risultati nelle prestazioni: dopo 24 ore di decorso della prova catalitica la conversione è scesa a -0.6%, la selettività è scesa al -30% e il TOF a -1.6 h^{-1}. Tuttavia, la selettività del catalizzatore non ridotto è in ogni caso elevata nelle prime fasi del test dovuta alla formazione di acqua ossigenata, ca. 0.03 mmol a 40' e ca. 0.04 mmol a 180', a fronte di un consumo di H_2 praticamente nullo, ca. 0.005 mmol a 40' e ca. 0.0045 mmol a 180' (ne deriva una selettività molto alta, però influenzata da un non trascurabile errore sperimentale derivante dalla misura del consumo di H_2).

L'elevata selettività del catalizzatore supportato su zeolite LTA deriva anche dal fatto che essendo questo catalizzatore poco attivo, la sovraidrogenazione del prodotto di interesse è meno probabile ma la produzione totale di acqua ossigenata è limitata (ca. 0.14 mmol per il catalizzatore non ridotto, ca. 0.18 mmol per il catalizzatore in forma ridotta e ca. 0.17 mmol nel test con l'aggiunta dell'ACN).

L’aggiunta di ACN nell’ambiente di reazione induce una diminuzione dell’attività catalitica rispetto al corrispondente catalizzatore ridotto non promosso come dimostrato dal calo dei valori del TOF (13 h^{-1} a 40’, 14 h^{-1} a 80’, 14 h^{-1} a 180’, 6 h^{-1} a 1440’, contro i valori di TOF del test con il catalizzatore ridotto in assenza di ACN: 29 h^{-1} a 40’, 36 h^{-1} a 80’, 37 h^{-1} a 180’ e 33 h^{-1} a 1440’) e dal valore del consumo istantaneo di H_2: 0.04 mmol/h contro 0.29 mmol/h. In presenza dell’ACN, la produzione di acqua ossigenata generata dal catalizzatore in forma ridotta è paragonabile al test con il catalizzatore ridotto non promosso (ca. 0.17 mmol contro ca. 0.18 mmol) ma associata ad un rimarcabile calo del consumo di H_2 (ca. 2 mmol contro ca. 13 mmol). La selettività risulta, quindi, incrementata nettamente per tutta la durata del test catalitico, con valori pari a: 42% a 40’, 22% a 80’, 13% a 180’, 10% a 1391’, rispetto alla selettività del catalizzatore in forma ridotta in assenza di ACN: 16% a 40’, 14% a 80’, 10% a 180’, 2% a 1405’.

Il catalizzatore supportato su zeolite LTA risulta avere una attività catalitica molto più bassa imputabile alla bassa area superficiale esibita (2.51 m^2/g), mentre, l’attivtà così alta del catalizzatore supportato sui materiali della categotia SSZ 13 è imputabile alla elevata area superficiale che presenta il supporto (ca. 550 m^2/g).

I catalizzatori in forma non ridotta supportati su zeoliti SSZ 13 (1% wt Pd(II)/SSZ 13) mostrano un consumo di H_2 leggermente inferiore al consumo di H_2 dei corrispondenti catalizzatori in forma ridotta (1% wt Pd/SSZ 13), mentre, nel caso del catalizzatore supportato su zeolite LTA (1% wt Pd/LTA WI) il consumo di H_2 è significativamente inferiore rispetto al corrispondente catalizzatore ridotto (1% wt Pd(0)/LTA WI).

In generale, i risultati ottenuti dai test catalitici dei catalizzatori in forma non ridotta (Pd(II)) supportati su zeolite sono di difficile interpretazione. Tuttavia, sulla base del cambiamento del colore del catalizzatore visto a fine test (Figura 55), si può ipotizzare che nel sistema avvengano significativi cambiamenti durante la prova catalitica.



Figura 55. Catalizzatore Pd(II)/SSZ 13 IE 1 Al recuperato su carta da filtro al termine del test catalitico.

Il cambiamento del colore da marroncino a grigio chiaro lascia intuire che durante il test avvenga una parziale riduzione del Pd(II) e una formazione di nanoparticelle di Pd(0). La scelta del catalizzatore per la Figura 55 è stata fatta a solo scopo rappresentativo dato che per ogni catalizzatore di Pd(II) supportato su zeolite è stata riscontrata tale variazione del colore.

3.10.10 Effetto dell'acetonitrile sul catalizzatore supportato su resina commerciale K1221

per confronto, l'effetto dell'ACN è stato valutato anche su un catalizzatore di palladio supportato su una resina a scambio ionico di tipo gel, commerciale, Lewatit K1221. in particolare, sono state condotte due prove catalitiche: con il catalizzatore Pd/K1221 e con il medesimo materiale in presenza di ACN. I risultati dei test catalitici sono riportati nelle Figure 56 e 57.

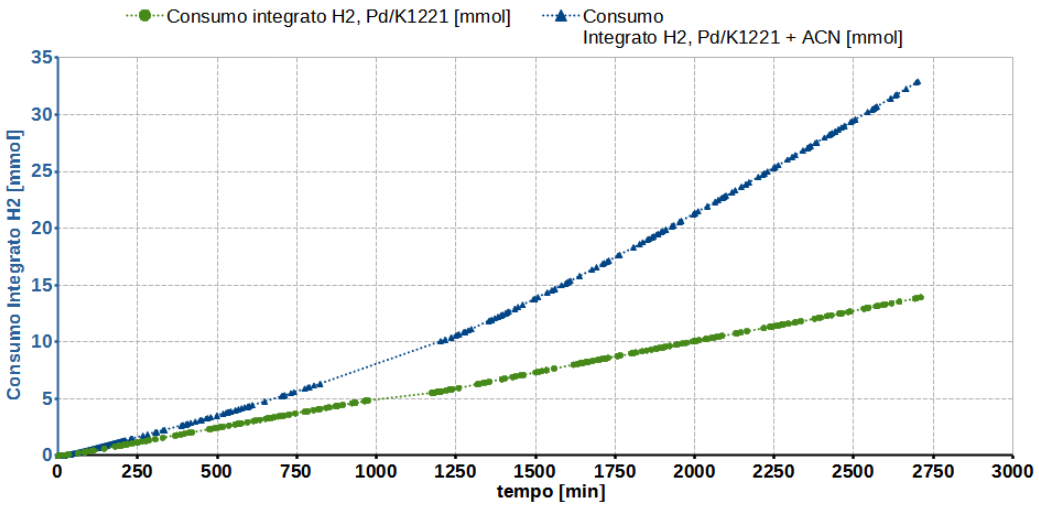


Figura 56. Andamento temporale del consumo cumulativo di H_2 del catalizzatore 1% wt Pd/K1221 e 1% wt Pd/K1221 in soluzione 9:1 v/v metanolo:ACN.

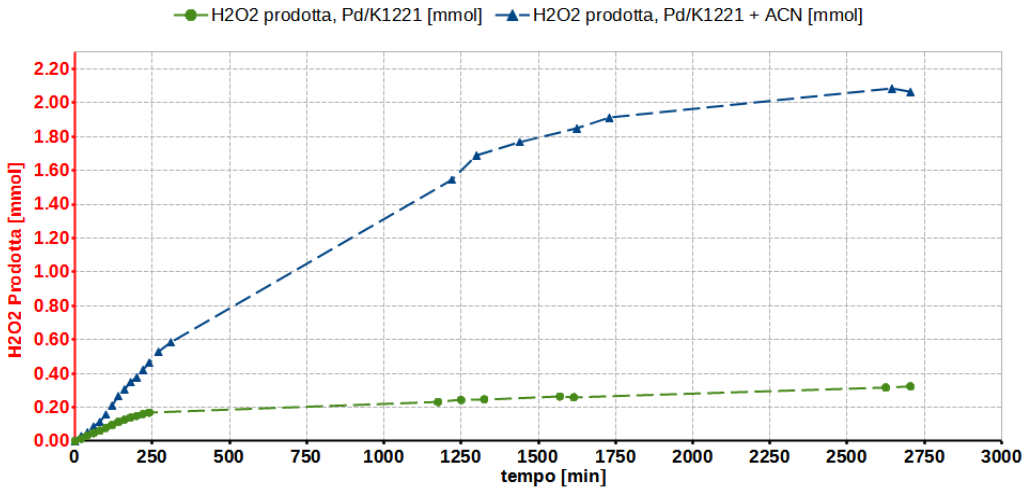


Figura 57. Andamento temporale della quantità di H_2O_2 prodotta dal catalizzatore 1% wt Pd/K1221 e 1% wt Pd/K1221 in soluzione 9:1 v/v metanolo:ACN.

I valori di conversione, selettività, produttività di H_2O_2 e TOF determinati a diversi tempi di reazione per il catalizzatore 1% wt Pd/K1221 non promosso e in soluzione 9:1 v/v metanolo:ACN sono riportate in Tabella 18.

Tabella 18. Prestazione del catalizzatore 1% wt Pd/K1221 e 1% wt Pd/K1221 in soluzione 9:1 v/v metanolo:ACN.

	Pd/K1221				Pd/K1221 + ACN			
	40'	**80'**	**180'**	**1495'**	**40'**	**80'**	**180'**	**1405'**
C (%)	7	9	11	12	8	11	15	22
S (%)	37	20	18	4	40	30	31	14
P	50	46	46	10	78	85	116	74
TOF	14	24	28	30	21	30	39	57

Il consumo istantaneoi di H_2 è pari a 0.31 mmol/h nel test non promosso e in presenza di ACN la velocità del consumo vale 0.70 mmol/h. La presenza dell'ACN nella miscela di reazione induce un notevole aumento della quantità di acqua ossigenata prodotta dal catalizzatore (più di 2 mmol a fine test), rispetto al test catalitico in assenza di promotori (ca. 0.35 mmol). Sebbene la selettività del catalizzatore non promosso sia comunque elevata nelle prime fasi del test (37% a 40' e 20% a 80'), essa subisce una diminuzione significativa per tempi di reazione più lunghi (18% a 180' e 4% a 1495'). Al contrario, nella prova catalitica in presenza di ACN si assiste ad un incremento della selettività nelle prime ore del test (40% a 40', 30% a 80', 31% a 180', 14% a 1495' rispetto alla selettività del catalizzatore in forma ridotta non promosso: 37% a 40', 20% a 80', 18% a 180', 4% a 1405'), che viene mantenuta per tempi di reazione più lunghi.

Anche la produttività mostra un incremento in presenza del promotore (78, 85, 116, 74 $mol_{H2O2}*Kg_{Pd}^{-1}*h^{-1}$ rispettivamente determinati a 40', 80', 180' e a 1405' di decorso del test, contro i valori di produttività del test con il catalizzatore in assenza di ACN: 50, 46, 46, 10 $mol_{H2O2}*Kg_{Pd}^{-1}*h^{-1}$ rispettivamente determinati a 40', 80', 180' e a 1495' di decorso del test), sopratutto nella seconda parte della prova catalitica.

Contrariamente ai test catalitici condotti in presenza di ACN descritti in precedenza, nel caso della prova con il catalizzatore Pd/K1221 l'aggiunta di ACN aumenta il consumo cumulativo di H_2 che arriva a fine test a ca. 33 mmol, contro ca. 14 mmol nel caso del catalizzatore non promosso.

Questo aumento di attività del cat. in presenza di ACN è evidente anche dai valori del TOF (21 h^{-1}, 30 h^{-1}, 39 h^{-1}, 57 h^{-1} rispettivamente valutati a 40', 80', 180' e a 1405' di avanzamento della prova, contro i valori di TOF del test con il catalizzatore ridotto in assenza di ACN: 14 h^{-1}, 24 h^{-1}, 28 h^{-1}, 30 h^{-1} rispettivamente valutati a 40', 80', 180' e a 1495' di avenzamento della prova) e della velocità del consumo di H_2. Infatti, quest'ultimo valore è pari a 0.31 mmol/h nel test non promosso e in presenza di ACN la velocità vale 0.70 mmol/h.

Durante il test catalitico eseguito in assenza di promotore, il catalizzatore non si è disgregato in particelle fini, diversamente da quanto succede per gli altri catalizzatori testati: il campione è rimasto intatto e la miscela di reazione è rimasta, durante l'intero esperimento, una sospensione di un solido nero in una soluzione incolore e trasparente (Figura 58).

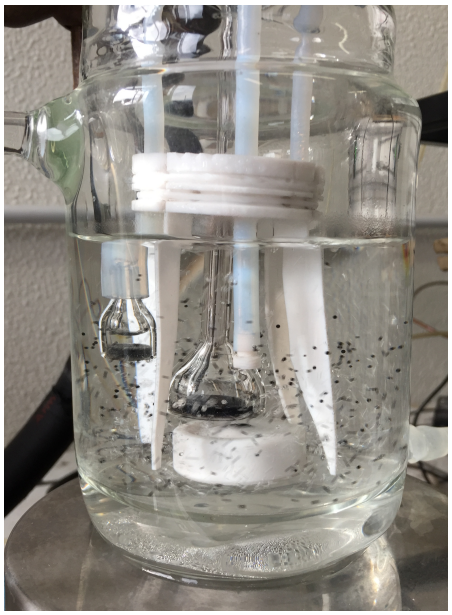


Figura 58. Catalizzatore Pd/K1221 (sfere scure) al secondo giorno di test catalitico.

Al contrario, nella prova catalitica condotta in presenza dell'ACN le sfere di catalizzatore si sono parzialmente disgregate e la fase liquida nella quale si trovavano sospese le particelle solide è virata gradualmente da incolore e trasparente a torbida (Figura 59).

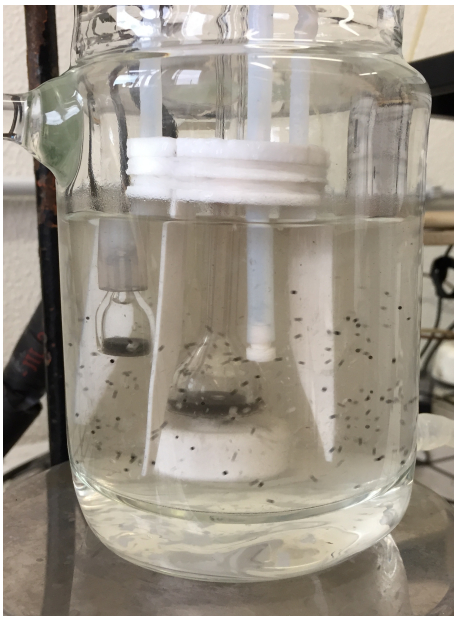


Figura 59. Disgregazione parziale delle sfere del catalizzatore Pd/K1221 al secondo giorno di test catalitico in presenza di ACN.

Poiché tutti i test sono eseguiti nelle *Condizioni Standard di Reazione*, questa disgregazione potrebbe essere causata dalla presenza di ACN nella miscela di reazione, che potrebbe aver modificato il rigonfiamento del materiale, rendendolo più fragile. Rispetto al test in assenza di promotori, ACN promuove un l'aumento del consumo cumulativo (ca. 33 mmol contro ca. 14 mmol) e della velocità di consumo di H_2 (0.70 mmol/h contro 0.31 mmol/h) Questo potrebbe essere dovuto alla disgregazione parziale delle particelle in presenza di ACN, che potrebbe aver reso più accessibili i siti catalitici. Il consumo cumulativo di H_2 aumenta nel tempo man mano che la disgregazione del materiale diventa sempre più marcata e la miscela di reazione appare progressivamente più torbida.

Capitolo 4

CONCLUSIONI

Il presente lavoro di Tesi è focalizzato sulla valutazione dell'effetto di promotori innovativi della selettività della reazione di sintesi diretta del perossido di idrogeno, che risultano particolarmente promettenti per la possibile implementazione tecnologica. Tali promotori, ACN, DMSO e DMF, non sono, infatti, corrosivi nei confronti del reattore di reazione, sono economici, inerti verso molti substrati organici ossidabili e i loro prodotti di ossidazione, come le olefine ed i corrispondenti epossidi.

Dal punto di vista macroscopico, l'effetto di promozione della selettività si manifesta nel parziale avvelenamento del catalizzatore accoppiato anche, in alcuni casi, da un aumento significativo della produttività di H_2O_2. E' interessante notare che l'effetto di promozione della selettività viene registrato solo quando il supporto catalitico è un materiale che reca gruppi di scambio cationico. Questa circostanza suggerisce che i promotori possano fungere da leganti per il Pd(II) della fase cataliticamente attiva, promuovendone la lisciviazione dalle nanoparticelle, come complessi cationici del tipo $[PdL_4]^{2+}$ (L= ACN, DMSO e DMF). La presenza dei gruppi scambiatori di cationi permette ai complessi di Pd(II) di rimanere all'interno del sistema poroso del catalizzatore e di formare nuovamente nanoparticelle metalliche, per riduzione con H_2 molecolare alimentato come reagente. Questa sequenza di reazioni promuove la continua ristrutturazione della fase metallica cataliticamente attiva, a carico dei siti superficiali più reattivi.

I risultati di questa Tesi non solo sono promettenti per lo sviluppo di una nuova classe di promotori della selettività adatti allo sviluppo tecnologico della sintesi diretta di H_2O_2, ma fornisce anche indicazioni utili per razionalizzare il miglioramento delle proprietà catalitiche e sviluppare nuovi promotori con prestazioni ottimizzate.

Capitolo 5

PARTE SPERIMENTALE

5.1 REAGENTI E SOLVENTI

I reagenti e solventi utilizzati nel presente lavoro di Tesi sono mostrati in Tabella 19.

Tabella 19. Reagenti e solventi utilizzati.

Reagente	Formula	PM (g/mol)	Marca
Metanolo per HPLC (≥99.5%)	CH_3OH	32.04	Carlo Erba
Acetonitrile per HPLC (≥99.5%)	CH_3CN	41.05	Carlo Erba
THF per HPLC (≥99.5%)	C_4H_8O	72.11	Carlo Erba
Divinilbenzene (80%)	$C_{1o}H_{10}$	130.19	Sigma-Aldrich
1,2-dicloroetano (≥99.5%)	$C_2H_4Cl_2$	98.9	Sigma-Aldrich
Acido solforico (95-98%)	H_2SO_4	98.08	Sigma-Aldrich
Acido cloridrico (37%)	HCl	36.46	Sigma-Aldrich
Acido cloridrico (Normex 1 M)	HCl	36.46	Titolchimica
Acido nitrico (≥65%)	HNO_3	63.01	Sigma-Aldrich
Acido acetico	CH_3COOH	60.05	Sigma-Aldrich
Acido trifluoroacetico	CF_3COOH	114.02	Carlo Erba
Idrossido di sodio	NaOH	40	Sigma-Aldrich
Acetone tecnico	$(CH_3)_2CO$	58.08	Sigma-Aldrich
Solfato di titanile (5% in acido solforico 30%)	$TiOSO_4/H_2SO_4$	159.94	Sigma-Aldrich
Fenoftaleina	$C_{20}H_{14}O_4$	318.33	Merk

Reagente	Formula	PM (g/mol)	Marca
Allumina neutra	Al_2O_3	101.96	Carlo Erba
Molibdato di sodio	Na_2MoO_4	205.92	Carlo Erba
Ioduro di potassio	KI	166	Sigma-Aldrich
Azobisisobutirronitrile (98%)	$[(CH_3)_2C(CN)]_2N_2$	164.21	Sigma-Aldrich
Palladio tetramminosolfato (99.9%)	$Pd(NH_3)_4SO_4$	270.65	Alfa Aesar
1%wt Pd(0) su carbone attivo eggshell	Pd/C	-	Alfa Aesar
Palladio acetato	$Pd(OAc)_2$	224.5	Alfa Aesar
Lewatit K1221	-	-	Lanxess
1%wt Pd(II)/zeoliti SSZ 13	-	-	-
1%wt Pd(II)/zeolite LTA	-	-	-
Idrogeno	H_2	2.02	Air Liquide
Ossigeno	O_2	32	Air Liquide

5.2 STRUMENTAZIONE

La strumentazione utilizzata nel presente lavoro di Tesi è riportata in Tabella 20.

Tabella 20. Strumenti utilizzati nel presente lavoro di Tesi.

Strumento	Modello
μ-GC	Agilent 3000A
Mass-flow controller	Bronkhorst El-Flow select
Spettrofotometro UV-Vis	Varian Cary 100 Bio
Spettrofotometro FT-IR	Bruker Tensor 27
ICP-OES	Ametek Spectro Genesis

5.3 PURIFICAZIONE DEL THF DA PEROSSIDI

Per eliminare i perossidi, il THF è stato fatto eluire in una colonna con circa 25 cm di allumina neutra impaccata con piccole porzioni di THF stesso. Il THF da purificare è stato fatto fluire lentamente nella colonna ed è stato raccolto in un pallone. Per evitare che si contamini nuovamente, il THF è stato purificato immediatamente prima dell'utilizzo, in modo da non doverlo conservare in atmosfera inerte e al buio.

Prima di ogni utilizzo è necessario verificare l'avvenuta rimozione dei perossidi tramite un test colorimetrico. La prova è stata svolta trasferendo in un becher circa 10 mL di THF, al quale sono aggiunti 2 mL di una soluzione acquosa di Na_2MoO_4 0,13 g/L e 3 mL di una soluzione acqusa di KI 10 g/L: se nel THF sono presenti perossidi, il colore della soluzione vira da incolore a giallo.

5.4 SINTESI DEL POLIDIVINILBENZENE

Il polidivinilbenzene è stato preparato utilizzando come reagenti di partenza divinilbenzene, THF purificato dai perossidi (Paragrafo 5.3), acqua deionizzata e AIBN.

Nel presente lavoro di Tesi sono stati preparati due lotti di polimero, denominati con numerazione progressiva rispetto a sintesi eseguite in lavori precedenti. In Tabella 21 sono riportate le quantità di reagenti utilizzate per la sintesi dei due lotti di polimero.

Tabella 21. Quantità di reagenti pesate per le sintesi del polidivinilbenzene.

Lotto	DVB (g)	THF (mL)	H_2O (mL)	AIBN (mg)
17	5.9995	60	6	165.2
18	6.0097	60	6	164.9

I reagenti sono stati trasferiti in un contenitore in teflon insieme ad una ancoretta magnetica. Il contenitore è stato tappato e la miscela è stata

messa sotto agitazione magnetica per 4 ore. Il contenitore in teflon è stato quindi inserito e sigillato in un autoclave di acciaio e posto in stufa a 100°C per 72 ore.
Il polimero è stato estratto dal contenitore, spezzettato in pezzi grossolani e asciugato all'aria sotto cappa per due settimane.

5.5 SOLFONAZIONE DEL POLIDIVINILBENZENE

Per la solfonazione del polidivinilbenzene circa 2 g di polimero sono stati trasferiti in un reattore in vetro incamiciato insieme ad una ancoretta magnetica. Con una pipetta tarata sono stati aggiunti al polimero nel reattore 30 mL di 1,2-dicloroetano. Dopo 2 ore sono stati aggiunti 100 mL di H_2SO_4 conc., il reattore è stato termostatato a 80°C mediante bagno ad olio ed è stato applicato un refrigerante a bolle. La reazione di solfonazione è stata fatta decorrere per 3 ore sotto blanda agitazione magnetica. I dettagli della reaziona di solfonazione sono riassunti in Tabella 22.

Tabella 22. Dettagli della reaziona di solfonazione del polidivinilbenzene svolta nel presente lavoro di Tesi.

Lotto	Solfonazione	pDVB (g)	Solvente rigonfiante	H_2SO_4 (mL)
17	1	2.0022	30 mL DCE	100

Successivamente, il reattore è stato fatto raffreddare e la frazione organica surnatante è stata eliminata con una pipetta Pasteur. Il polimero solfonato è stato recuperato mediante filtrazione su gooch G3 ed è stato lavato con 5 aliquote da circa 20 mL di soluzioni acquose di H_2SO_4 a concentrazione decrescente (10 M, 5 M, 2.5 M, 1.25 M e 0.625 M). Il solido è stato, quindi, lavato con 10 aliquote da 150 mL di acqua deionizzata fino a neutralità delle acque di lavaggio, controllando il pH con una cartina tornasole.

Infine, il polimero solfonato è stato lavato con 100 mL di metanolo e trasferito in stufa a 110°C per una notte.

Il pDVB-SO_3H secco è stato macinato in un mortaio e setacciato su dei setacci in acciaio al fine di isolare due frazioni: una costituita da particelle di dimensioni comprese tra 180 e 400 μm e una con granulometria inferiore a 180 μm. La frazione del polimero con granulometria compresa tra 180 e 400 μm è stata trasferita in un ditale di carta e inserito all'interno di un soxhlet, nel quale il materiale viene lavato in continuo con metanolo. Un pallone da 500 mL è stato riempito circa a metà con metanolo scaldato in un isomantello impostato alla potenza minima di riscaldamento; nel collo del pallone è stato inserito il soxhlet contenente il ditale riempito con il solido da lavare ed è stato applicato un refrigerante a bolle. Dopo una notte, la resina solfonata è stata trasferita dal ditale in un cristallizzatore e posta in stufa a seccare a 110°C fino al giorno seguente.

5.6 PREPARAZIONE DELLA RESINA SOLFONATA IN FORMA SODICA

Per ottenere il polimero solfonato in forma sodica sono stati pesati circa 300 mg di resina e trasferiti in una beuta da 250 mL. Successivamente, sono stati preparati 50 mL di una soluzione 0.1 M di NaOH, 30 mL dei quali sono stati trasferiti nella beuta contenente la resina da neutralizzare. La sospensione ottenuta è stata posta ad agitare su agitatore orbitalico fino al giorno seguente. La sospensione è stata filtrata a vuoto su gooch G4 ed il solido ottenuto è stato lavato con acqua deionizzata fino a neutralità delle acque di lavaffio, controllando il pH con una cartina tornasole. Infine, il materiale è stato lavato con 100 mL di metanolo e seccato in stufa a 110°C per una notte.

5.7 METALLAZIONE E RIDUZIONE DELLA RESINA SOLFONATA

In una tipica reazione di metallazione, ca. 250 mg di polimero solfonato sono stati inseriti in una beuta da 250 mL con 10 mL di acqua deionizzata. Sulla base della massa della resina pesata in precedenza è stata pesata la quantità di $[Pd(NH_3)_4]SO_4$ necessaria ad ottenere un catalizzatore all'1%wt di Pd. La quantità di complesso metallico da pesare è stata calcolata, assumendo trascurabile la quantità di Pd rispetto al supporto polimerico, secondo l'Equazione 19.

$$m_{complesso} = \frac{m_{resina} MM_{complesso}}{100 MM_{Pd}} \qquad (19)$$

dove m_{resina} è la massa di polimero solfonato, $MM_{complesso}$ la massa molare del complesso metallico e MM_{Pd} la massa molare del palladio elementare.
Il complesso metallico è stato sciolto in 5 mL di acqua deionizzata e la soluzione è stata aggiunta alla beuta contenente il polimero solfonato sospeso in acqua.
La sospensione ottenuta è stata agitata su un agitatore orbitalico per una notte. Il giorno seguente la sospensione è stata filtrata a vuoto su gooch G4 e il solido è stato lavato con circa tre aliquote da 50 mL di acqua deionizzata. I dettagli sperimentali delle reazioni di metallazione svolte nel presente lavoro di Tesi sono riportati in Tabella 23.

Tabella 23. Quantità utilizzate per la metallazione delle resine.

Lotto	Resina	Massa resina (mg)	Massa $[Pd(NH_3)_4]SO_4$ (mg)	%wt Pd teorica
17.1	pDVB-SO_3H	301	7.7	1.006
	K1221	250.2	6.5	1.016

Le acque di metallazione sono state raccolte in un matraccio da 250 mL, nel quale sono stati aggiunti circa 5 mL di HCl conc. e circa 2 mL di HNO_3 conc.; il matraccio è stato portato a volume con acqua deionizzata. La

soluzione risultante è stata analizzata mediante ICP-OES per determinare il contenuto di Pd e, conseguentemente, il contenuto di Pd del materiale. Infine, la resina metallata è stata lavata con 50 mL di THF purificato da perossidi.

La riduzione della resina solfonata metallata è stata effettuata in un'autoclave di vetro, sigillata ermeticamente. All'interno dell'autoclave sono stati inseriti 50 mL di THF purificato dai perossidi, il materiale da ridurre e un'ancoretta magnetica. L'aria è stata allontanata dall'autoclave e dalla linea di alimentazione eseguendo quattro cicli di pressurizzazione (fino a circa 1.5 bar) il sistema con H_2 e rilasciando il gas. La pressione di H_2 è stata quindi portata a 5 bar e la temperatura è stata impostata a 65°C tramite un bagno d'acqua. La reazione di riduzione è stata lasciata decorrere per 5 ore sotto blanda agitazione magnetica. Al termine della reazione, il reattore è stato lasciato raffreddare e sfiatato. Il prodotto solido è stato recuperato mediante filtrazione a vuoto su gooch G4 e lavato con 50 mL di THF purificato dai perossidi. Il catalizzatore ottenuto è stato seccato in stufa per una notte a 70°C.

5.8 METALLAZIONE E RIDUZIONE DELLA RESINA NON SOLFONATA

1 g di pDVB non funzionalizzato è stato trasferito in un pallone da 150 mL insieme ad una ancoretta magnetica. Nel pallone sono stati aggiunti 20 mL di acido acetico, 0.2 mL di acido trifluoroacetico e la sospensione è stata mantenuta in agitazione per 2 ore. E' stata pesata la quantità di $Pd(OAc)_2$ necessaria per ottenere un materiale con un contenuto dell'1%wt di Pd rispetto al supporto polimerico. Il precursore di Pd è stato sciolto in circa 3 mL di acido acetico e la soluzione è stata trasferita nel pallone contenente il pDVB. La quantità di complesso metallico da pesare è stata calcolata secondo l'Equazione 19.

Al pallone è stato applicato un refrigerante a bolle ed è stato riscaldato in bagno ad olio a 80°C, sotto agitazione magnetica, per una notte. I dettagli

della reazione di metallazione sono riportati in Tabella 24.

Tabella 24. Dettagli sperimentali della reazione di metallazione del pDVB non solfonato.

Lotto	Resina	Massa resina (mg)	Massa $Pd(OAc)_2$ (mg)	%wt Pd teorica
18	pDVB	998.3	21.1	1.002

Il giorno seguente la sospensione è stata filtrata a vuoto su gooch G4 e il solido è stato lavato con 4 aliquote da circa 50 mL di acqua deionizzata fino a neutralità. Le acque di metallazione sono state raccolte in un matraccio da 500 mL, nel quale sono stati aggiunti ca. 5 mL di HCl conc. e ca. 2 mL di HNO_3 conc., e si è portato a volume con acqua deionizzata. Successivamente, il polimero è stato lavato con 8 porzioni da 50 mL di acetone e la fase organica utilizzata per il lavaggio è stata trasferita in un matraccio da 500 mL portando a volume con acetone. La soluzione è stata trasferita in un pallone da 500 mL e tirata a secco in rotavapor. Il solido ottenuto è stato trattato con acqua regia (ca. 5 mL di HCl conc. e ca. 2 mL di HNO_3 conc.); la soluzione è stata trasferita in un matraccio da 500 mL, portato a volume con acqua deionizzata. Sia a quest'ultima soluzione che quella contenente le acque di metallazione sono state analizzate mediante ICP-OES. Infine, il pDVB metallato è stato seccato in stufa a 70°C per una notte.

Per la riduzione di questo catalizzatore è stata seguita la stessa procedura descritta nel Paragrafo 5.7.

5.9 RIDUZIONE DEL CATALIZZATORE SUPPORTATO SU ZEOLITE

La riduzione del catalizzatore di palladio supportato su zeolite è stata eseguita seguendo la procedura descritta nel Paragrafo 5.7.

5.9 RIDUZIONE DEL CATALIZZATORE SUPPORTATO SU RESINA K1221

La riduzione del catalizzatore di palladio supportato su resina K1221 è stata eseguita seguendo la procedura descritta nel Paragrafo 5.7.

5.10 DETERMINAZIONE DELLA CAPACITA' DI SCAMBIO DEL SUPPORTO POLIMERICO DEL CATALIZZATORE

La carica acida del poli-divinilbenzene solfonato è stata determinata tramite una titolazione di ritorno, utilizzando sia la frazione della resina con dimensione delle particelle minore di 180 μm che la frazione con dimensioni comprese tra 180 e 400 μm.

E' stata preparata una soluzione 0.1 M di NaOH in un matraccio da 100 mL e sono pesati esattamente circa 100 mg di supporto polimerico solfonato. 10 mL della soluzione di NaOH vengono trasferiti in una beuta ed altri 10 mL della stessa soluzione basica vengono trasferiti in un'altra beuta insieme al polimero pesato. Le beute sono state poste sotto agitazione orbitalica per una notte. Il giorno successivo, le soluzioni basiche sono state titolate con HCl 0.1 M ottenuto per diluizione della soluzione di HCl 1 M Normex. Come indicatore sono state utilizzate due gocce di una soluzione di fenoftaleina in alcol etilico.

La resina K1221 è stata titolata con la stessa procedura, utilizzando 50 mg di materiale.

La capacità di scambio è stata determinata utilizzando l'Equazione 20:

$$Capacità\ di\ scambio = \frac{C_{NaOH}V_{NaOH} - C_{HCl}V_{HCl}}{m_{resina}} * 1000 \qquad (20)$$

dove C_{NaOH} e C_{HCl} sono rispettivamente le concentrazioni delle soluzioni di NaOH e HCl espresse in mol/L utilizzate nelle titolazioni, V_{NaOH} è il volume

della soluzione di NaOH inserito nella beuta, V_{HCl} è il volume della soluzione di HCl titolante utilizzato per raggiungere il punto di viraggio, m_{resina} è la massa di resina pesata per la titolazione.

I dettagli delle prove sperimentali per la determinazione della capacità di scambio delle resine sono riportati in Tabella 25.

Tabella 25. Dati ottenuti dalle titolazioni acido-base delle resine.

Lotto	Massa resina (mg)	C_{NaOH} (mol/L)	V_{HCl} (mL)
17 (<180 μm)	99.7	0.096	7.3
17 (180-400 μm)	100.1	0.096	7.3
K1221	50.2	0.096	7.5

5.11 SET-UP SPERIMENTALE PER LA SINTESI DIRETTA DI H_2O_2

Il setup sperimentale per lo studio dei catalizzatori per la sintesi diretta di H_2O_2 è schematizzato in Figura 60.

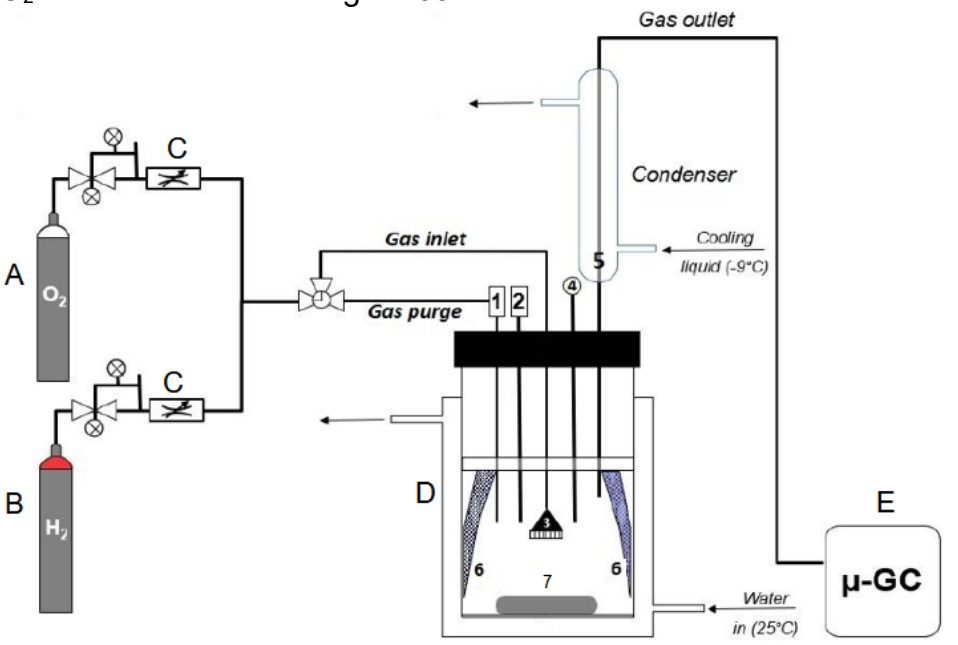


Figura 60. Setup per i test catalitici di sintesi diretta di H_2O_2 svolti nel presente lavoro di Tesi.

I componenti del reattore riportati in Figura 60 sono:

A) bombola di ossigeno gassoso

B) bombola di idrogeno gassoso

C) mass-flow controller

D) reattore semi-batch incamiciato

E) μ-gas cromatografo

La Figura 60 riporta un dettaglio del reattore (D), i cui componenti sono:

1) tubo in rilsan che termina con un setto poroso in silice nell'estremità all'interno del reattore. Attraverso questa linea di ingresso sono stati eseguiti i prelievi della miscela di reazione, servendosi di una siringa in vetro collegata ad un tubo sottile in teflon.
2) linea di alimentazione del catalizzatore, costituita da un tubo in rilsan, privo di setto poroso, e collegato un imbuto in vetro dotato di rubinetto.
3) linea di alimentazione dei gas reagenti, costituita da un tubo in vetro che termina con una estremità allargata dotata di setto poroso in vetro sinterizzato.
4) alloggiamento per una termocoppia per la misura della temperatura di reazione, costituito da un tubo in rilsan sigillato nell'estremità interna al reattore.
5) condensatore raffreddato alla temperatura di -9°C mediante un criostato,che serve per condensare i vapori di solvente trascinati a valle del reattore dal flusso di gas secchi non reagiti.
6) frangiflutti in teflon.
7) ancoretta magnetica ellissoidale con magnete al neodimio supportata su un anello di teflon.

5.12 TEST CATALITICO

Il reattore e tutti i componenti sono stati lavati con metanolo e asciugati all'aria. Successivamente, il frangiflutti è stato applicato al disco in teflon, inserendolo nelle apposite fessure e assicurandolo con del nastro in teflon. In un matraccio tarato sono stati misurati 300 mL di metanolo. La maggior parte del solvente è stata introdotta nel reattore insieme all'ancoretta magnetica al neodimio. Il reattore è stato chiuso, avvitando la testa sulla quale sono fissate le linee di ingresso, e sono stati collegati i due tubi di alimentazione dei gas e il refrigerante. il criostato è stato impostato alla temperatura di -9°C. Il reattore è stato collocato su un agitatore magnetico impostato alla velocità di 1500 rpm. Alla camicia esterna del reattore sono stati collegati i due tubi in silicone, collegati ad un termostato, impostato alla temperatura di 25°C. Il flusso di O_2 e H_2 rispettivamente a 24 mL/min e 1 mL/min. Il μ-GC che campiona i gas in uscita dal reattore è stato impostato per campionare la miscela gassosa in uscita dal reattore ogni 3 minuti, per tutta la durata del test. Il reattore è stato condizionato in questo modo per 2 ore. Nel frattempo 100 mg di catalizzatore sono stati trasferiti nell'imbuto caricatore insieme a 2-3 mL del metanolo tenuto da parte in precedenza. Dopo due ore, il catalizzatore è stato trasferito nel reattore lavando la linea di ingresso con il metanolo rimasto e si registra l'ora di inserimento come il tempo "zero" della prova catalitica. Durante il test catalitico è stato eseguito un prelievo di circa 1 mL di miscela di reazione ogni 20 minuti durante le prime 4 ore; nel giorno successivo la miscela di reazione è stata, invece, campionata ogni 1.5-2 ore, mentre nel terzo giorno sono stati raccolti due campioni a distanza di circa un'ora. La miscela di reazione è stata filtrata su un filtro di carta per recuperare il catalizzatore; il reattore e tutti i componenti sono stati lavati con abbondante metanolo e posti in bagno ad ultrasuoni per circa mezz'ora. Il solido recuperato è stato archiviato per eventuali caratterizzazioni future.

Se al metanolo è stato addizionato un altro co-solvente, di quest'ultimo ne

sono stati utilizzati 30 mL, corrispondenti al 10% v/v.

5.13 ANALISI QUANTITATIVA MEDIANTE SPETTROFOTOMETRIA UV-VIS DI H_2O_2

Per determinare la quantità di H_2O_2 durante il test catalitico ogni aliquota di miscela di reazione prelevata è stata filtrata con un filtro in teflon con pori di 0.45 μm e trasferita in un vial di vetro precedentemente pesato. L'aliquota di miscela di reazione è stata trasferita quantitativamente in un matraccio tarato da 10 mL, addizionata con 0.5 mL di una soluzione di $TiOSO_4/H_2SO_4$ (5%wt in H_2SO_4 30%wt). La soluzione è stata portata a volume con acqua deionizzata.

Prima di condurre una misura spettrofotometrica UV-Vis è stato preparato un bianco, diluendo a 10 mL in un matraccio tarato 1 mL di metanolo e 0.5 mL di $TiOSO_4/H_2SO_4$ (5%wt in H_2SO_4 30%wt). La misura spettrofotometrica è stata condotta impostando una finestra spettrale da 800 nm a 355 nm e una velocità di scansione di 200 nm/min. Inizialmente è stata acquisita la linea di base misurando il bianco e a seguire sono stati acquisiti gli spettri di tutti i campioni prelevati durante il test catalitico, utilizzando cuvette in quarzo con un cammino ottico di 1 cm.

La concentrazione di acqua ossigenata nel campione è stata determinata dal valore dell'assorbanza misurato a 409 nm, per mezzo di una retta di calibrazione (Figura 61) determinata in un precedente lavoro di Tesi.

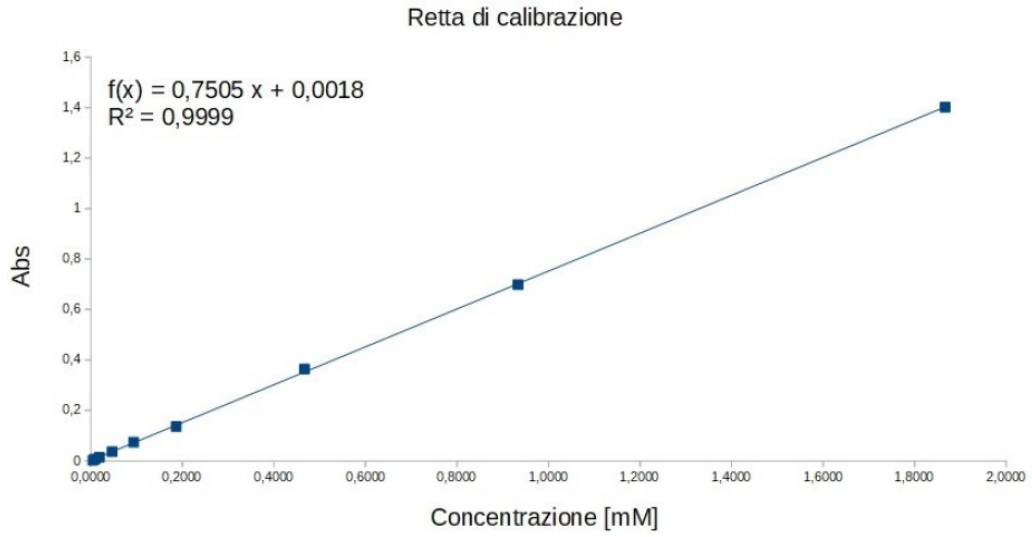


Figura 61. Retta di calibrazione utilizzata per la determinazione di H_2O_2 nei campioni di miscela di reazione.

Per calcolare la concentrazione di H_2O_2 nel reattore è stato moltiplicato il valore della concentrazione nel campione (matraccio tarato a 10 mL) per il rapporto di diluizione (Equazione 21);

$$C_{H2O2,reattore} = C_{H2O2,matraccio\ (10\ mL)} \frac{V_{matraccio}(10\ mL)}{V_{prelievo}} \qquad (21)$$

il volume del prelievo effettuato si calcola mediate l'Equazione 22.

$$V_{prelievo} = \frac{m_{soluzione\ prelevata}}{d_{\ soluzione\ prelevata}} \qquad (22)$$

Infine, per risalire al numero di moli di perossido di idrogeno nel reattore, la concetrazione è stata moltiplicata per il volume totale della miscela di reazione, che corrisponde a 300 mL (Equazione 23).

$$n_{H2O2,reattore} = C_{H2O2,reattore} * 0.3\ L \qquad (23)$$

5.14 MISURAZIONE DEL CONSUMO DI IDROGENO TRAMITE μ-GC

La miscela gassosa in uscita dal reattore è stata analizzata dal μ-GC, che permette di determinare H_2, O_2 e N_2 eventualmente presente. Lo strumento è equipaggiato di due colonne: una a setacci molecolari (MS5A) e una PPU; solo la prima colonna è utile per separare i gas incondensabili. Le condizioni operative dello strumento durante le analisi sono elencate in Tabella 26.

Tabella 26. Condizioni operative per l'analisi gascromatografica dei gas in uscita dal reattore.

Colonna	**MS5A**	**PPU**
T iniettore (°C)	60	60
T colonna (°C)	100	90
t campionamento (s)	5	5
t iniezione (ms)	300	300
t scarico (ms)	20	-
t corsa (s)	90	90
P colonna (psi)	30	28
Sensibilità	Standard	Standard
Rilevatore	TCD	TCD
Gas carrier	Ar	Ar

Per convertire l'area del picco cromatografico dell'idrogeno presente nella miscela gassosa in uscita dal reattore nel corrispondente flusso istantaneo è stata utilizzata la retta di calibrazione, riportata in Figura 62, costruita in un precedente lavoro di Tesi.

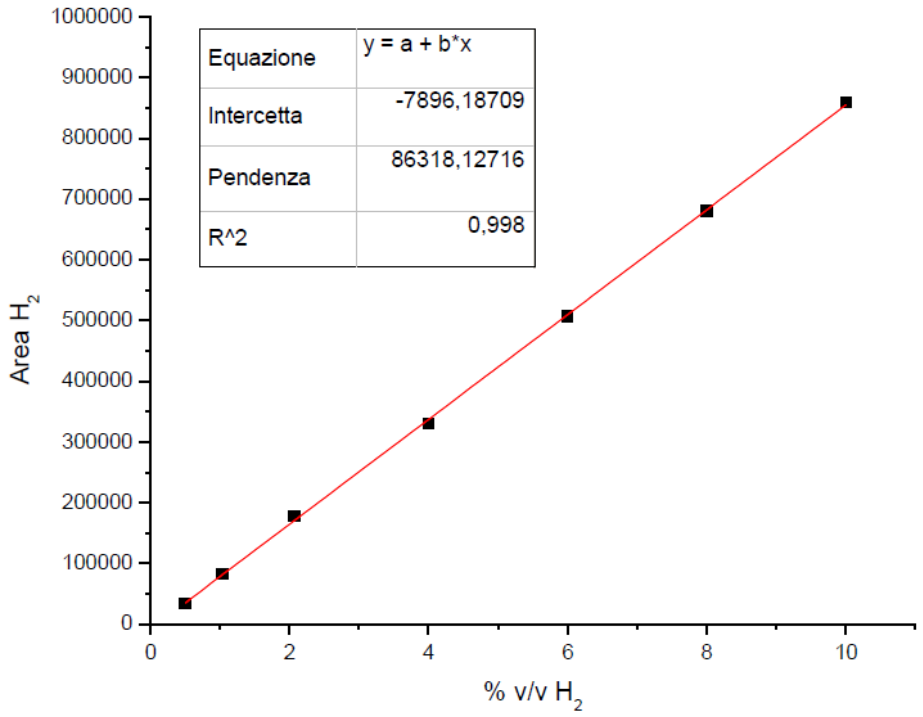


Figura 62. Retta di calibrazione utilizzata per la conversione dell'area cromatografica di H_2 nella percentuale volumetrica.

Il flusso di idrogeno in uscita dal reattore, $\Phi_{H2,OUT}$, corrisponde ad una frazione del flusso di idrogeno di entrata, $\Phi_{TOT,IN}$, ed è stato calcolato tramite l'Equazione 24.

$$\Phi_{H2,OUT} = \left(\frac{Area_{H_2} - b}{a}\right) \Phi_{TOT,IN} \qquad (24)$$

dove $Area_{H2}$ corrisponde all'area del picco cromatografico dell'idrogeno, "a" corrisponde all'intercetta e "b" corrisponde alla pendenza della retta di calibrazione. Il flusso di H_2 è stato convertito da mL/min a mmol/min mediante la legge di Gay-Lussac (Equazione 25):

$$V_{M(298.15\ K)} = \frac{V_{M(273.15\ K)} * 298.15\ K}{273.15\ K} \qquad (25)$$

dove $V_{M(298.15\ K)}$ è il volume molare di H_2 a 25°C e $V_{M(273.15\ K)}$ è il volume

molare di H_2 a 0°C.

$V_{M(298.15\ K)}$ = 22.414 L/mol

Il consumo molare di H_2 è stato calcolato per differenza tra le moli orarie di H_2 immesso nel reattore e quelle in uscita; i valori sono stati normalizzati rispetto al consumo al tempo zero.

Il consumo cumulativo di H_2 si è determinato sommando tutti i consumi istantanei, moltiplicati per il tempo trascorso dal tempo zero fino al tempo della rispettiva misura (Δt, Equazione 26).

$$Consumo\ cumulativo_{H2} = \sum_{i=0}^{n}(Consumo\ istantaneo_{H2})_i * \Delta t \qquad (26)$$

5.15 SPETTROSCOPIA IR DEL POLIDIVINILBENZENE

Per effettuare una misura IR è stata miscelata una piccola porzione di campione con circa 100 mg di KBr anidro. Questa miscela è stata macinata su un mortaio fino ad ottenere una polvere molto sottile. La polvere è stata trasferita nella pastigliatrice e posta in pressa idraulica dove si applica una pressione di 7.5 tonnellate. Dopo circa 5 minuti la pressione è stata rimossa molto lentamente così da evitare il danneggiamento della pastiglia che potrebbe compromettere la misura.

Prima di condurre l'analisi è stato registrato lo spettro IR dell'aria e, successivamente, la pastiglia è stata posizionata nel portacampioni all'interno dello strumento. Lo spettro IR del materiale è stato raccolto nell'intervallo spettrale 400-4000 cm^{-1}, con una risoluzione di 8 cm^{-1} e mediando 32 acquisizioni.

Capitolo 6

BIBLIOGRAFIA

[1] L.J. Thénard, Observations sur des nouvelles combinaisons entre l'oxigène et divers acides, Ann Chim Phys. 8 (1818) 306–312.

[2] CRC Handbook of Chemistry and Physics, D. R. Lide (ed.), CRC Press, Boca Raton, FL, (2005).

[3] M. Weller, T. Overton, J. Rourke, F. Armstrong, La chimica inorganica di Atkins, Zanichelli (2021).

[4] C.W. Jones, Applications of Hydrogen Peroxide and Derivatives, Royal Society of Chemistry, (1999).

[5] J. D. Lee, Chimica Inorganica, Piccin (2000).

[6] C. Samanta, Direct synthesis of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen: An overview of recent developments in the process, Applied Catalysis A: General 350 (2008) 133–149.

[7] P. Anastas, J. Warner, Green Chemistry: Theory and Practice, Oxford University Press Inc (2000).

[8] J. M. Campos-Martin, G. Blanco-Brieva, J. L. G. Fierro, Hydrogen Peroxide Synthesis: An Outlook beyond the Anthraquinone Process, Angew.Chem. Int. Ed. (2006), 45, 6962 – 6984.

[9] M. Seo, H.J. Kim, S.S. Han, K.-Y. Lee, Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide from Hydrogen and Oxygen Using Tailored Pd Nanocatalysts: A Review of Recent Findings, Catal. Surv. Asia. 21 (2017) 1–12.

[10] The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts, Proc. R. Soc. Lond. Ser. - Math. Phys. Sci. 147 (1934) 332–351.

[11] W.R. Sanderson, Cleaner industrial processes using hydrogen peroxide, Pure Appl. Chem. 72 (2000) 1289–1304.

[12] Y. Yi, L. Wang, G. Li, H. Guo, A review on research progress in the direct synthesis of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen: noble-metal catalytic method, fuel-cell method and plasma method, Catal. Sci. Technol. 6 (2016) 1593–1610.

[13] S. Wang, R.J. Lewis, D.E. Doronkin, D.J. Morgan, J.-D. Grunwaldt, G.J. Hutchings, S. Behrens, The direct synthesis of hydrogen peroxide from H2 and O2 using Pd–Ga and Pd–In catalysts, Catal. Sci. Technol. 10 (2020) 1925–1932.

[14] R. J. Lewis, G. J. Hutchings, Recent Advances in the Direct Synthesis of H2O2, ChemCatChem (2019), *11*, 298–308.

[15] R. Hage, A. Lienke, Applications of Transition-Metal Catalysts to Textile and Wood-Pulp Bleaching, Angew. Chem. Int. Ed. 45 (2006) 206–222.

[16] B. Notari, Titanium silicalites, Catal. Today. 18 (1993) 163–172.

[17] R.J. Lewis, A. Bara-Estaun, N. Agarwal, S.J. Freakley, D.J. Morgan, G.J. Hutchings, The Direct Synthesis of H2O2 and Selective Oxidation of Methane to Methanol Using HZSM-5 Supported AuPd Catalysts, Catal. Lett. 149 (2019) 3066–3075.

[18] K. Kosaka, H. Yamada, K. Shishida, S. Echigo, R.A. Minear, H. Tsuno, S. Matsui, Evaluation of the treatment performance of a multistage ozone/hydrogen peroxide process by decomposition by-products, Water Res. 35 (2001) 3587–3594.

[19] F. Trifirò, Prodotti chimici contro batteri, virus, funghi e spore, Disinfettanti ad alto livello, La Chimica e l'Industria 8 (2021) 18-22.

[20] G. Goor, J. Glenneberg, S. Jacobi, Hydrogen Peroxide, in: Ullmanns Encycl. Ind. Chem., John Wiley & Sons, Ltd, (2007).

[21] A.J. Musker, J.J. Rusek, C. Kappenstein, G.T. Roberts, Hydrogen peroxide-From bridesmaid to bride, (2006).

[22] K. Wenderich, W. Kwak, A. Grimm, G. Jan Kramer, G. Mul, B. Mei, Industrial feasibility of anodic hydrogen peroxide production through photoelectrochemical water splitting: a techno-economic analysis, Sustain. Energy Fuels. 4 (2020) 3143–3156.

[23] C. Harris, Patent Appl. US2479111, (1949).

[24] Leyshon D. W., R. J. Jones, R. N. Cochran, US Patent 5254326 (1993).

[25] H. J. Riedl, G. Pfleiderer, US2158525A (1939).

[26] J. García-Serna, T. Moreno, P. Biasi, M. J. Cocero, J.-P. Mikkola, T. O. Salmi, Engineering in direct synthesis of hydrogen peroxide: targets, reactors and guidelines for operational conditions, Green Chem. 16 (2014) 2320–2343.

[27] R. Ciriminna, L. Albanese, F. Meneguzzo, M. Pagliaro, Hydrogen Peroxide: A Key Chemical for Today's Sustainable Development, ChemSusChem (2016), 9, 3374 – 3381.

[28] J.R. Anderson, The use of hydrogen peroxide in the bleaching of chemical pulp, Pap Chem. 13 (2001) 21–27.

[29] D. W. Flaherty, Direct Synthesis of H2O2 from H2 and O2 on Pd Catalysts: Current Understanding, Outstanding Questions, and Research Needs, ACS Catal. (2018), 8, 1520−1527.

[30] I. Yamanaka, T. Onizawa, S. Takenaka, K. Otsuka, Direct and continuous production of hydrogen peroxide with 93% selectivity using a fuel-cell system, Angew. Chem. 115 (2003) 3781–3783.

[31] J. Zhou, H. Guo, X. Wang, M. Guo, J. Zhao, L. Chen, W. Gong, Direct and continuous synthesis of concentrated hydrogen peroxide by the gaseous reaction of H 2/O 2 non-equilibrium plasma, Chem. Commun. (2005) 1631–1633.

[32] E.J. Beckman, Supercritical and near-critical CO2 in green chemical synthesis and processing, J. Supercrit. Fluids. 28 (2004) 121–191.

[33] P. Landon, P.J. Collier, A.F. Carley, D. Chadwick, A.J. Papworth, A. Burrows, C.J. Kiely, G.J. Hutchings, Direct synthesis of hydrogen peroxide from H2 and O2 using Pd and Au catalysts, Phys. Chem. Chem. Phys. 5 (2003) 1917–1923.

[34] C.M. Crombie, R.J. Lewis, D. Kovačič, D.J. Morgan, T.E. Davies, J. Edwards, M.S. Skjøth-Rasmussen, G.J. Hutchings, The influence of reaction conditions on the oxidation of cyclohexane via the in-situ production of H2O2, Catal. Lett. 151 (2021) 164–171.

[35] R. Meiers, W.F. Hölderich, Epoxidation of propylene and direct synthesis of hydrogen peroxide by hydrogen and oxygen, Catal. Lett. 59 (1999) 161–163.

[36] H. Henkel, W.H. Weber, U. CIE, Patent 1,108,752 (1914).

[37] T. Just, B. Lewis, G. von Elbe: Combustion, Flames and Explosions of Gases, 3. Aufl., Academic Press, Orlando, San Diego, New York, Austin, Boston, London, Sydney, Tokyo, Toronto 1987. (1989).

[38] S. Sterchele, P. Biasi, P. Centomo, P. Canton, S. Campestrini, T. Salmi, M. Zecca, Pd-Au and Pd-Pt catalysts for the direct synthesis of hydrogen peroxide in absence of selectivity enhancers, Appl. Catal. Gen. 468 (2013) 160–174.

[39] V.R. Choudhary, C. Samanta, 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, J. Catal. 238 (2006) 28–38.

[40] N. M. Wilson, D.W. Flaherty, Mechanism for the Direct Synthesis of H2O2 on Pd Clusters: Heterolytic Reaction Pathways at the Liquid–Solid Interface, J. Am. Chem. Soc. 138 (2016) 574–586.

[41] S. Chinta, J.H. Lunsford, A mechanistic study of H2O2 and H2O formation from H2 and O2 catalyzed by palladium in an aqueous medium, J. Catal. 225 (2004) 249–255.

[42] G. Gallina, J. García-Serna, T.O. Salmi, P. Canu, P. Biasi, Bromide and acids: a comprehensive study on their role on the hydrogen peroxide direct synthesis, Ind. Eng. Chem. Res. 56 (2017) 13367–13378.

[43] P. Centomo, C. Meneghini, S. Sterchele, A. Trapananti, G. Aquilanti, M. Zecca, EXAFS in situ: The effect of bromide on Pd during the catalytic direct synthesis of hydrogen peroxide, Catal. Today. 248 (2015) 138–141.

[44] P. Centomo, C. Meneghini, S. Sterchele, A. Trapananti, G. Aquilanti, M. Zecca, In situ X-ray absorption fine structure spectroscopy of a palladium catalyst for the direct synthesis of hydrogen peroxide: leaching and reduction of the metal phase in the presence of bromide ions, ChemCatChem. 7 (2015) 3712–3718.

[45] C.C. Winterbourn, Toxicity of iron and hydrogen peroxide: the

Fenton reaction, Toxicol. Lett. 82–83 (1995) 969–974.

[46] B. Imelik, Metal-support and metal-additive effects in catalysis, Elsevier (2000).

[47] G. Blanco-Brieva, E. Cano-Serrano, J.M. Campos-Martin, J.L. Fierro, Direct synthesis of hydrogen peroxide solution with palladium-loaded sulfonic acid polystyrene resins, Chem. Commun. (2004) 1184–1185.

[48] L. Fu, K.T. Chuang, R. Fiedorow, Selective oxidation of hydrogen to hydrogen peroxide, in: Stud. Surf. Sci. Catal., Elsevier (1992): pp. 33–41.

[49] S. Melada, R. Rioda, F. Menegazzo, F. Pinna, G. Strukul, Direct synthesis of hydrogen peroxide on zirconia-supported catalysts under mild conditions, J. Catal. 239 (2006) 422–430.

[50] R. Burch, P.R. Ellis, An investigation of alternative catalytic approaches for the direct synthesis of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen, Appl. Catal. B Environ. 42 (2003) 203–211.

[51] M. Aglietto, R. Bongiovanni, A. Mariani, Caratterizzazione di materiali polimerici. Tecniche per polimeri in soluzione, Edizioni Nuova Cultura (2014).

[52] D.C. Sherrington, Preparation, structure and morphology of polymer supports, Chem. Commun. (1998) 2275–2286.

[53] M. Králik, B. Corain, M. Zecca, Catalysis by Metal Nanoparticles Supported on Functionalized Polymers, (2000) 11.

[54] L. Hanková, L. Holub, K. Jeřábek, Formation of porous polymer morphology by microsyneresis during divinylbenzene polymerization, J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys. 53 (2015) 774–781.

[55] O. Okay, Macroporous copolymer networks, Prog. Polym. Sci. 25 (2000) 711–779.

[56] B. Corain, P. Centomo, S. Lora, M. Kralik, Functional resins as innovative supports for catalytically active metal nanoclusters, J. Mol. Catal. Chem. 204–205 (2003) 755–762.

[57] D.C. Sherrington, P. Hodge, Syntheses and separations using

functional polymers, Wiley (1988).

[58] R. Wagner, P.M. Lange, Polymer-based catalysts - properties and applications, Erdoel Erdgas Kohle FR Ger. 105:10 (1989).

[59] B. Corain, M. Kralik, Generating palladium nanoclusters inside functional cross-linked polymer frameworks, J. Mol. Catal. Chem. 173 (2001) 99–115.

[60] A. Chakrabarti, M.M. Sharma, Cationic ion exchange resins as catalyst, React. Polym. 20 (1993) 1–45.

[61] K. Weissermel, H.-J. Arpe, Industrial organic chemistry, John Wiley & Sons (2008).

[62] K. Jerabek, Characterization of swollen polymer gels using size exclusion chromatography, Anal. Chem. 57 (1985) 1598–1602.

[63] B. Corain, K. Jerabek, P. Centomo, P. Canton, Generation of Size-Controlled Pd0 Nanoclusters inside Nanoporous Domains of Gel-Type Resins: Diverse and Convergent Evidence That Supports a Strategy of Template-Controlled Synthesis, Angew. Chem. Int. Ed. 43 (2004) 959–962.

[64] B. Corain, G. Schmid, N. Toshima, Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science: The Issue of Size Control, Elsevier, (2011).

[65] B. Corain, M. Zecca, P. Canton, P. Centomo, Synthesis and catalytic activity of metal nanoclusters inside functional resins: an endeavour lasting 15 years, Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci. 368 (2010) 1495–1507.

[66] P. Centomo, M. Zecca, B. Corain, Template Controlled Synthesis (TCS) of size-controlled metal nanoclusters: preparation of nanostructured metals supported by inorganic supports, J. Clust. Sci. 18 (2007) 947–962.

[67] J. Haber, Manual on catalyst characterization, Pure Appl. Chem. 63 (1991) 1227–1246.

[68] Y. Zhang, S. Wei, F. Liu, Y. Du, S. Liu, Y. Ji, T. Yokoi, T. Tatsumi, F.-S. Xiao, Superhydrophobic nanoporous polymers as efficient adsorbents for organic compounds, Nano Today. 4 (2009) 135–142.

[69] S. Sterchele, P. Centomo, M. Zecca, L. Hanková, K. Jeřábek, Dry- and swollen-state morphology of novel high surface area polymers, Microporous Mesoporous Mater. 185 (2014) 26–29.

[70] L. Hanková, L. Holub, X. Meng, F.-S. Xiao, K. Jeřábek, Role of water as a coporogen in the synthesis of mesoporous poly(divinylbenzenes), J. Appl. Polym. Sci. 131 (2014).

[71] F. Liu, X. Meng, Y. Zhang, L. Ren, F. Nawaz, F.-S. Xiao, Efficient and stable solid acid catalysts synthesized from sulfonation of swelling mesoporous polydivinylbenzenes, J. Catal. 271 (2010) 52–58.

[72] V.M. de Aguiar, A.L.F. de Souza, F.S. Galdino, M.M.C. da Silva, V.G. Teixeira, E.R. Lachter, Sulfonated poly (divinylbenzene) and poly (styrene-divinylbenzene) as catalysts for esterification of fatty acids, Renew. Energy. 114 (2017) 725–732.

[73] F. Liu, W. Li, Q. Sun, L. Zhu, X. Meng, Y.-H. Guo, F.-S. Xiao, Transesterification to biodiesel with superhydrophobic porous solid base catalysts, ChemSusChem. 4 (2011) 1059–1062.

[74] P. Xia, F. Liu, C. Wang, S. Zuo, C. Qi, Efficient mesoporous polymer based solid acid with superior catalytic activities towards transesterification to biodiesel, Catal. Commun. 26 (2012) 140–143.

[75] F. Liu, L. Wang, Q. Sun, L. Zhu, X. Meng, F.-S. Xiao, Transesterification catalyzed by ionic liquids on superhydrophobic mesoporous polymers: heterogeneous catalysts that are faster than homogeneous catalysts, J. Am. Chem. Soc. 134 (2012) 16948–16950.

[76] F. Frison, C. Dalla Valle, C. Evangelisti, P. Centomo, M. Zecca, Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide under Semi-Batch Conditions over Un-Promoted Palladium Catalysts Supported by Ion-Exchange Sulfonated Resins: Effects of the Support Morphology, Catalysts. 9 (2019) 124.

[77] S. Wei, D.-X. Lu, J. Sun, Y. He, L. Zhu, Y.-L. Zhang, F.-S. Xiao, Solvothermal synthesis of highly porous polymers and their controllable transition from macro/mesoporosity to meso/microporosity, Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp. 414 (2012) 327–332.

[78] M.P. Tsyurupa, V.A. Davankov, Porous structure of hypercrosslinked polystyrene: State-of-the-art mini-review, React. Funct. Polym. 66 (2006).

[79] G. Socrates, Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts, John Wiley & Sons (2004).

[80] S. Martinuzzi, D. Cozzula, P. Centomo, M. Zecca, T.E. Müller, The distinct role of the flexible polymer matrix in catalytic conversions over immobilised nanoparticles, RSC Adv. 5 (2015) 56181–56188.

[81] E. Van de Steene, J. De Clercq, J.W. Thybaut, Ion-exchange resin catalyzed transesterification of ethyl acetate with methanol: Gel versus macroporous resins, Chem. Eng. J. 242 (2014) 170–179.

[82] F. Sandri, Sintesi Diretta Del Perossido Di Idrogeno: Ruolo Del Supporto Catalitico e Di Promotori Della Selettivita in Test Catalitici Di Lunga Durata. Universita degli studi di Padova (2019).

[83] Halil Kalipcilar, Travis C. Bowen, Richard D. Noble, J.L. Falconer, Synthesis and Separation Performance of SSZ-13 Zeolite Membranes on Tubular Supports, ACS Publ. (2002).

[84] https://www.acsmaterial.com/ssz-13-zeolite.html (consultato il 17 marzo 2022).

[85] T. Usui, Z. Liu, S. Ibe, J. Zhu, C. Anand, H. Igarashi, N. Onaya, Y. Sasaki, Y. Shiramata, T. Kusamoto, T. Wakihara, Improve the Hydrothermal Stability of Cu-SSZ-13 Zeolite Catalyst by Loading a Small Amount of Ce, ACS Catal. 8 (2018) 9165–9173.

[86] P. Wang, Q. Sun, Synthesis and characterisation of zeolite LTA with sheet structure, Micro Nano Lett. 15 (2020) 433–436.

[87] F. Collins, A. Rozhkovskaya, J.G. Outram, G.J. Millar, A critical review of waste resources, synthesis, and applications for Zeolite LTA, Microporous Mesoporous Mater. 291 (2020) 109667.

[88] W. Loewenstein, The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates, Am. Mineral. J. Earth Planet. Mater. 39 (1954) 92–96.

[89] A. Putnis, R.J. Angel, Al, Si ordering in cordierite using “magic angle

spinning” NMR, Phys. Chem. Miner. 12 (1985) 217–222.

[90] P. Florian, E. Veron, T.F.G. Green, J.R. Yates, D. Massiot, Elucidation of the Al/Si Ordering in Gehlenite Ca2Al2SiO7 by Combined 29Si and 27Al NMR Spectroscopy/Quantum Chemical Calculations, Chem. Mater. 24 (2012) 4068–4079.

[91] J. Klinowski, J.M. Thomas, C.A. Fyfe, J.S. Hartman, Applications of magic-angle-spinning silicon-29 nuclear magnetic resonance. Evidence for two different kinds of silicon-aluminum ordering in zeolitic structures, J. Phys. Chem. 85 (1981) 2590–2594.

[92] I. Smallwood, Handbook of Organic Solvent Properties, Butterworth-Heinemann (2012).

[93] K.P. Reis, V.K. Joshi, M.E. Thompson, Molecular Engineering of Heterogeneous Catalysts: An Efficient Catalyst for the Production of Hydrogen Peroxide, J. Catal. 161 (1996) 62–67.

[94] F. Sandri, M. Danieli, M. Zecca, P. Centomo, Comparing Catalysts of the Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide in Organic Solvent: is the Measure of the Product an Issue?, ChemCatChem. 13 (2021) 2653–2663.

[95] A. Pashkova, K. Svajda, R. Dittmeyer, Direct synthesis of hydrogen peroxide in a catalytic membrane contactor, Chem. Eng. J. 139 (2008) 165–171.

[96] A. Pashkova, K. Svajda, G. Black, R. Dittmeyer, Automated system for spectrophotometric detection of liquid phase hydrogen peroxide for concentrations up to 5% w/w, Rev. Sci. Instrum. 80 (2009) 55-104.

[97] J. R. Couper, W. R. Penney, J. R. Fair, Chemical Process Equipment: Selection and Design, Butterworth-Heinemann (2012).

[98] C.E. Housecroft, A.G. Sharpe, Inorganic chemistry, Pearson Education (2008).

[99] https://organicchemistrydata.org/solvents/, (consultato il 6 Marzo 2022).

[100] F. Neve, Chimica Di Coordinazione. Dalla Teoria Alla Pratica, Piccin-Nuova Libraria, (2013).

[101] V. Paunovic, V.V. Ordomsky, V.L. Sushkevich, J.C. Schouten, T.A. Nijhuis, Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide over Au-Pd Catalyst—The Effect of Co-Solvent Addition, ChemCatChem. 7 (2015) 1161–1176.

[102] B.B. Wayland, R.F. Schramm, Cationic and neutral chloride complexes of palladium (II) with the nonaqueous solvent donors acetonitrile, dimethyl sulfoxide, and a series of amides. Mixed sulfur and oxygen coordination sites in a dimethyl sulfoxide complex, Inorg. Chem. 8 (1969) 971–976.

[103] R.Á.O.N. Faza, A.R. de Lera, D.J. Cárdenas, A Density Functional Theory Study of the Stille Cross-Coupling via Associative Transmetalation. The Role of Ligands and Coordinating Solvents, Adv. Synth. Catal. 349 (2007) 887–906.

[104] T. Diao, P. White, I. Guzei, S.S. Stahl, Characterization of DMSO Coordination to Palladium(II) in Solution and Insights into the Aerobic Oxidation Catalyst, Pd(DMSO)2(TFA)2, Inorg. Chem. 51 (2012) 11898–11909.

[105] M. Truong, N.T.T. Chi, Synthesis and structure of two palladium(II) complexes bearing acetonitrile and N-heterocyclic carbene derived from imidazole, Vietnam J. Sci. Technol. 57 (2019) 468.

[106] J.K. Edwards, B. Solsona, E.N. N, A.F. Carley, A.A. Herzing, C.J. Kiely, G.J. Hutchings, Switching Off Hydrogen Peroxide Hydrogenation in the Direct Synthesis Process, Science. 323 (2009) 1037–1041.

[107] L. Gubler, S.M. Dockheer, W.H. Koppenol, Radical (HO•, H• and HOO•) Formation and Ionomer Degradation in Polymer Electrolyte Fuel Cells, J. Electrochem. Soc. 158 (2011) 755.

[108] F. Wang, C. Xia, S.P. de Visser, Y. Wang, How Does the Oxidation State of Palladium Surfaces Affect the Reactivity and Selectivity of Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide from Hydrogen and Oxygen Gases? A Density Functional Study, J. Am. Chem. Soc. 141 (2019) 901–910.

[109] X. Ji, D. Chen, L. Peng, F. Frison, C.D. Valle, C. Tubaro, M. Zecca, P. Centomo, D. Ye, P. Chen, Sustainable direct H2O2 synthesis over Pd catalyst supported on mesoporous carbon: The effect of surface nitrogen functionality, Catal. Today. 376 (2021) 1–8.