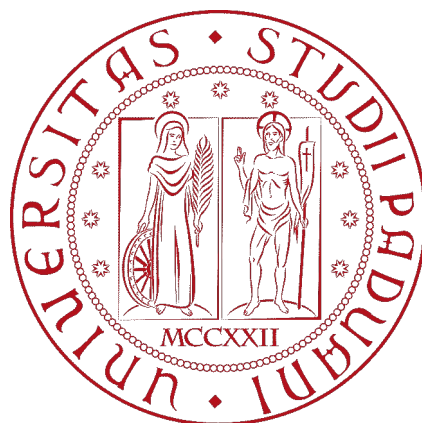




UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

**CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN CHIMICA
INDUSTRIALE**

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

**Studio di promotori della selettività innovativi per la
reazione di sintesi diretta del perossido di idrogeno**

Relatore: Paolo Centomo

Controrelatrice: Marcella Bonchio

Laureando: Enrico Paglia

ANNO ACCADEMICO 2021/2022

Indice generale

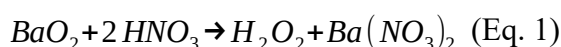
1. INTRODUZIONE.....	1
1.1 Il perossido di idrogeno.....	1
1.2 Utilizzi del perossido di idrogeno.....	3
1.3 Produzione industriale del perossido di idrogeno.....	7
1.4 Processo di auto ossidazione dell'antrachinone.....	9
1.5 Metodi alternativi al processo Riedl-Pfleiderer.....	13
1.6 La sintesi diretta di H_2O_2	15
1.7 Resine a scambio ionico.....	18
1.8 Il polidivinilbenzene (pDVB) mesoporoso.....	22
2. SCOPO DELLA TESI.....	25
3. RISULTATI E DISCUSSIONE.....	27
3.1 Il polidivinilbenzene mesoporoso.....	27
3.2 Solfonazione del polidivinilbenzene.....	32
3.3 Capacità di scambio del pDVB-SO ₃ H.....	35
3.4 Metallazione del supporto.....	36
3.5 Riduzione del metallo nel pDVB-SO ₃ H.....	37
3.6 Rimozione dei perossidi dal THF.....	40
3.7 Determinazione spettrofotometrica di H_2O_2	40
3.8 Test catalitici di sintesi diretta di H_2O_2	42
3.9 Condizioni di reazione e prestazioni dei catalizzatori.....	45
3.10 Prestazioni del test catalitico di riferimento.....	47
3.11 Determinazione del consumo di idrogeno.....	49
3.12 Prestazioni di Pd/pDVB-SO ₃ H.....	52
3.13 Effetto dell'acetonitrile come promotore di selettività sulle prestazioni di Pd/pDVB-SO ₃ H.....	56
3.14 Possibile meccanismo di promozione della selettività da parte dell'acetonitrile.....	63
3.15 Effetto dell'acetonitrile come promotore di selettività sulle prestazioni del catalizzatore Pd/C.....	65
3.16 Effetto dell'acido citrico come promotore della selettività per la reazione di sintesi diretta di H_2O_2	68
3.17 Possibile meccanismo di promozione della selettività da parte dell'acido citrico.....	72
3.18 Effetto del citrato sulle prestazioni del catalizzatore Pd/pDVB-SO ₃ H.....	73
3.19 Effetto del DMF sulle prestazioni del catalizzatore Pd/pDVB-SO ₃ H.....	75
3.20 Studio dello scambio ionico sul pDVB-SO ₃ H utilizzando Mg(NO ₃) ₂ nella miscela di reazione.....	80
3.21 Studio dello scambio ionico sul pDVB-SO ₃ H in forma sodica utilizzando Mg(NO ₃) ₂ nella miscela di reazione.....	85
3.22 Effetto degli anioni cloruro nella miscela di reazione.....	88
4. CONCLUSIONI.....	93
5. PARTE SPERIMENTALE.....	95
5.1 Reagenti.....	95
5.2 Strumentazione.....	96
5.3 Purificazione del THF da perossidi.....	97
5.4 Sintesi del polidivinilbenzene.....	97
5.5 Solfonazione del polidivinilbenzene.....	98
5.6 Determinazione della carica acida del polidivinilbenzene.....	99

5.7 Metallazione del polidivinilbenzene e preparazione dei campioni per l'analisi ICP.....	100
5.8 Preparazione del pDVB-SO ₃ H in forma sodica.....	102
5.9 Descrizione del reattore per i test catalitici.....	103
5.10 Test catalitico.....	104
5.11 Metodo di determinazione dell'acqua ossigenata.....	106
5.12 Misura del consumo di idrogeno.....	107
5.13 Preparazione del residuo del reattore per l'analisi ICP.....	110
5.14 Calibrazione della colonna del μ GC.....	110
5.15 Prove di rigonfiamento.....	112
6. BIBLIOGRAFIA.....	115

1. INTRODUZIONE

1.1 Il perossido di idrogeno

Il perossido di idrogeno, anche detto acqua ossigenata, è una sostanza chimica di formula H_2O_2 , che a temperatura ambiente (25 °C) si presenta come un liquido incolore e trasparente ^[1]. L'acqua ossigenata fu ottenuta per la prima volta nel 1818 dal chimico francese L. J. Thenard, trattando il perossido di bario con acido nitrico^[2], come descritto nell'Equazione 1:



Successivamente, questo processo venne migliorato utilizzando acido cloridrico, il quale reagendo con il perossido di bario forma il cloruro di bario, che viene trattato con acido solforico, facendo precipitare solfato di bario e recuperando perossido di idrogeno.

L'acqua ossigenata risulta solubile in acqua in tutte le proporzioni. Non forma quindi miscele azeotropiche, e può essere separata completamente per distillazione^[3]. Nella pratica, il perossido di idrogeno puro è ottenuto per cristallizzazione frazionata di soluzioni acquose altamente concentrate (circa al 90 wt%), non decompone solo se in assenza di tracce metalliche o composti organici a temperatura ambiente, e trova applicazione solo nella ricerca. Il perossido di idrogeno è debolmente acido in soluzione acquosa, e presenta una costante di dissociazione acida di 1.78×10^{-12} ($pK_a = 11.75$) a 20°C.

Alla pressione atmosferica, la sua densità è di 1.44 g/mL, il punto di fusione è di -0.43°C, mentre il punto di ebollizione è di 150.2°C. La sua struttura non è planare, ma presenta un angolo diedro formato dai due legami O-H, a causa della repulsione dei doppietti elettronici spaiati localizzati sugli atomi di ossigeno (Figura 1).

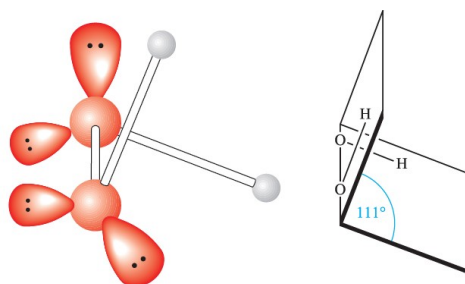
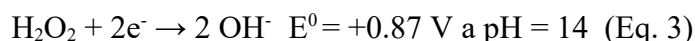
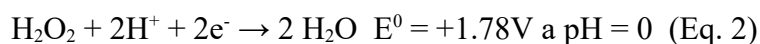


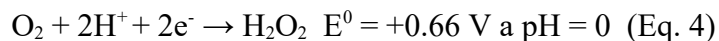
Figura 1. Struttura dell' H_2O_2 in fase gassosa, con angolo diedro di 111° ^[4].

L'ampiezza dell'angolo di legame dipende dallo stato di aggregazione in cui si trova l'acqua ossigenata: in particolare vale 94° in fase liquida, 111° in fase gas e 90° in fase solida. La molecola, infine, presenta un angolo diedro interno di 180° nell'addotto $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$, a causa dell'interazione dei doppietti spaiati con gli ioni Na^+ . La presenza dei due doppietti spaiati permette alla molecola di instaurare molti legami ad idrogeno, e il composto presenta perciò una densità maggiore dell'acqua^[5]. Il perossido di idrogeno è un ossidante forte e versatile, che al contrario di altri ossidanti comunemente utilizzati, quali NO_3^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ e MnO_4^- , è efficace anche a pH molto elevati. Infatti, possiede un $E^0 = 1.78 \text{ V}$ a $\text{pH} = 0$ e un $E^0 = 0.87 \text{ V}$ a $\text{pH} = 14$ (Equazioni 2-3). Inoltre, si comporta come un buon agente riducente in soluzioni alcaline nei confronti di forti agenti ossidanti, con la formazione di ossigeno molecolare, con un potenziale $E^0 = -0.15 \text{ V}$ a $\text{pH} = 14$ (Equazioni 4-5).

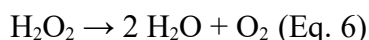
Riduzione:



Ossidazione:



La decomposizione del perossido di idrogeno avviene per disproporzionamento (Equazione 6):



è altamente esotermica ($\Delta H = -100.4 \text{ kJ/mol}$), libera ossigeno gassoso e avviene in presenza di piccole quantità di catalizzatore, anche in soluzione acquosa. La velocità di decomposizione dipende dalla temperatura e dalla concentrazione del perossido di

idrogeno, così come dalla presenza di impurezze e stabilizzatori. Può essere catalizzata dalla presenza di ioni di metalli di transizione, quali ferro, rame, manganese e cromo, e dai loro ossidi, e da metalli come platino, osmio e argento. In particolare è noto il “processo Fenton”, che a partire da H_2O_2 e in presenza di composti di Fe(II) e Fe(III), permette di produrre radicali idrossido, che possono reagire con sostanze organiche, provocandone la degradazione^[6]. Di conseguenza, è necessario stabilizzare soluzioni di acqua ossigenata con chelanti per eventuali impurezze metalliche, come il pirofosfato di sodio.

Oltre alle reazioni redox e di dismutazione (Equazioni 2-6), l’acqua ossigenata può sottostare a reazioni di addizione e sostituzione (Equazioni 7-8):



Tipicamente, la determinazione quantitativa del perossido di idrogeno si basa su titolazioni redox, tra cui iodometria, permanganatometria e cerimetria, o colorimetriche, come la determinazione spettrofotometrica di addotti tra H_2O_2 e Ti^{IV} ^[7]. È necessario comunque considerare alcuni fattori nella scelta del tipo di reazione che si vuole utilizzare, tra cui la presenza di specie ossidabili o riducibili che possano interferire e portare ad una sotto o sovra-stima della quantità effettiva di H_2O_2 .

L’ H_2O_2 è una sostanza che può essere utilizzata in numerosi ambiti, data la sua notevole reattività e data la caratteristica peculiare di essere un ossidante eco-compatibile, in quanto produce acqua quando utilizzata in processi di ossidazione. È inoltre uno degli ossidanti più efficienti grazie al suo elevato contenuto di ossigeno attivo (circa il 47%), seconda solo all’ossigeno molecolare^[8].

1.2 Utilizzi del perossido di idrogeno

L’acqua ossigenata è utilizzata in molti settori dell’industria chimica. Il suo utilizzo principale è nello sbiancamento della polpa di cellulosa e, in molti paesi, sta sostituendo altri agenti sbiancanti a base di cloro, come ipocloriti o il cloro gassoso stesso, evitando così problemi di contaminazione delle falde acquifere. Il perossido di idrogeno è stato utilizzato come sbiancante industriale sin dagli inizi del ‘900, in particolare come sbiancante per fibre tessili. Il perborato di sodio ($\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$),

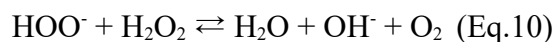
preparato da perossido di sodio e borace, era utilizzato nel detergente da lavanderia Persil già nel 1907. Ancora oggi, i perborati e i percarbonati sono utilizzati in grandi quantità nei detergenti per lavanderia.

Nel *bleaching*, sono tipicamente utilizzate soluzioni acquose di perossido di idrogeno al 35-70 wt%. L'applicazione più importante dell' H_2O_2 è nello sbiancamento della polpa di cellulosa nell'ambito della produzione della carta. Le polpe ottenute da *pulping* meccanico e chimico sono sbiancate con soluzioni alcaline di acqua ossigenata. L'acqua ossigenata è anche usata per sbiancare fibre tessili come il cotone, la lana, il lino e fibre sintetiche.

I processi industriali di *bleaching* con l'acqua ossigenata usano condizioni alcaline (tipicamente ottenute con NaOH) sia blande che forti. Il processo prevede inizialmente l'attacco nucleofilo dell'anione idroperossido ai gruppi carbonilici. La formazione dell'anione idroperossido avviene con l'addizione di basicità (Equazione 9):



è necessario tenere conto del fatto che le condizioni basiche favoriscono anche reazioni secondarie, come il disproporzionamento del perossido di idrogeno a ossigeno e acqua (Equazione 10):



La velocità della reazione di sbiancamento aumenta con la temperatura e con la basicità. Tuttavia, reazioni secondarie, come la decomposizione termica dell'acqua ossigenata in specie radicaliche diventano dominanti ad alte temperature. Conseguentemente, si verificano diminuzioni della resa a causa della solubilizzazione del materiale che viene sbiancato. Per questo motivo il *bleaching* con acqua ossigenata viene eseguito a temperature non troppo elevate, comprese tra 60 e 90°C.

Nei processi di sbiancamento, il perossido di idrogeno rompe le catene laterali della lignina e distrugge irreversibilmente le strutture chinoniche. L'ossidazione e la distruzione delle strutture chinoniche è un prerequisito importante per ottenere una buona brillantezza. Sempre nell'industria cartiera, l'acqua ossigenata trova utilizzo come sbiancante per la rimozione degli inchiostri durante i processi di riciclo della carta^[3,9].

Gli usi dell' H_2O_2 nell'industria chimica e nella protezione dell'ambiente stanno aumentando perché l'unico prodotto che si forma nei processi ossidativi è l'acqua. Nella detergenza, il perossido di idrogeno si trova in composti perossidici come il sodio perborato e il sodio percarbonato, i quali liberano acqua ossigenata nel bagno di lavaggio. L'effetto sbiancante a temperature elevate è più delicato sulle fibre rispetto a quello degli ipocloriti, che sono utilizzati a freddo nei bagni di lavaggio. Sistemi di sbianca di questa sorta sono molto efficaci nella rimozione delle macchie, preservano e rendono i colori più brillanti e non portano ad ingiallimento o ingrigimento dei capi, come si osserva tipicamente con i sistemi di sbianca a base di ipoclorito. Per la loro bassa stabilità, i percarbonati sono solitamente ricoperti da speciali inibitori prima di essere stoccati. Inoltre, il percarbonato e perborato di sodio sono utilizzati come disinfettanti contro batteri e virus^[10].

L'acqua ossigenata è sempre più utilizzata nella protezione dell'ambiente, in particolare per trattare reflui contaminati da formaldeide, fenoli, cianuri (per es. le acque di scarto di impianti minerari), tiocianati, nitriti, cloruri, ipocloriti o composti organici e per deodorare effluenti contenenti composti solforati. Fumi e scarichi esausti contenenti diossido di zolfo o anche diossine possono essere purificati completamente con acqua ossigenata. Il suo utilizzo nel trattamento delle acque reflue urbane permette di rimuovere l'acido solfidrico (H_2S) che può formarsi nelle tubature fognarie.

Il perossido di idrogeno è molto importante anche nella chimica organica industriale, in processi di epossidazione e idrossilazione (nella manifattura dei plastificanti e stabilizzatori per l'industria della plastica), di ossidazione (nella preparazione di tensioattivi per i detergenti) e come iniziatore radicalico in reazioni di polimerizzazione. BASF e Dow Chemical hanno sviluppato un processo efficace per la produzione dell'ossido di propilene usando acqua ossigenata. Il processo, noto come "HPPO process" (Hydrogen Peroxide - Propylene Oxide process), prevede un singolo stadio e produce acqua come unico sottoprodotto. L'ossido di propilene è un materiale di partenza per la produzione del poliuretano, del glicole propilenico, di ritardanti di fiamma e lubrificanti sintetici^[10].

Numerosi stadi della lavorazione dei metalli, dall'estrazione, fino alla purificazione e alla rifinitura, prevedono l'utilizzo del perossido di idrogeno. L'estrazione dell'oro,

la purificazione dell'uranio, l'estrazione e la purificazione di cromo, rame, cobalto e altri metalli prevedono l'utilizzo di acqua ossigenata, così come il trattamento degli acciai per renderli inerti e resistenti ad agenti ossidanti. Soluzioni di acido solforico e acqua ossigenata sono usate per il decappaggio e la lucidatura chimica di rame, ottone e altre leghe di rame, così come per incidere e pulire le schede di circuiti stampati. Perossido di idrogeno altamente puro è utilizzato nel trattamento di wafer semiconduttori di silicio e germanio per rimuovere impurezze presenti e migliorarne le prestazioni.

Soluzioni diluite di perossido di idrogeno sono molto efficaci come disinfettanti, e vengono usate specialmente per sanificare materiali da imballaggio. Soluzioni concentrate vengono invece utilizzate come combustibile per razzi (nei quali l'idrazina viene usata come combustibile) oppure, in un'ottica ecocompatibile, possono essere sfruttate per produrre ossigeno molecolare mediante ossidazione catalitica promossa da metalli nobili, come platino o argento^[11].

L'utilizzo del H_2O_2 come ossidante ecocompatibile è stato promosso dallo sviluppo, da parte di EniChem, della Titano-Silicalite (TS-1). TS-1 è un materiale cristallino poroso, costituito da ossidi di silicio e titanio, la cui formula chimica può essere scritta come $x\text{TiO}_2 \cdot (1-x)\text{SiO}_2$, dove x è compreso tra 0.0005 e 0.04, preferibilmente entro 0.01 e 0.025^[12]. Atomi di Si sono sostituiti da atomi di Ti in un framework interamente costituito da silicio. Questo materiale sintetico può promuovere numerose reazioni di ossidazione di composti organici con soluzioni acquose di perossido di idrogeno. Per esempio, questo materiale può catalizzare la reazione di ossidazione del cicloesano, in presenza di ammoniaca, alla sua corrispondente ossima, un composto utilizzato nella sintesi del caprolattame, dalla cui polimerizzazione si ottiene il Nylon 6^[13]. La TS-1 può anche essere utilizzata nell'eossidazione di olefine, in particolare nella produzione dell'ossido di propilene, un intermedio importante nell'industria chimica^[1,14]. Un altro utilizzo di questo sistema catalitico è l'ossidazione selettiva di alcol primari e secondari rispettivamente ad aldeidi e chetoni^[15]. Analogamente, è possibile promuovere l'idrossilazione del benzene e di suoi derivati: l'inserimento di un gruppo -OH sull'anello benzenico e le successive reazioni per formare prodotti di-sostituiti o chinoni dipendono dalle condizioni di reazione e dalla presenza di metalli nel

reticolo della zeolite^[16]. Infine, la TS-1 può essere impiegata per l'ossidazione con H₂O₂ di alcani non attivati ad alcoli o chetoni in condizioni di reazione blande che permettono di abbassare costi e rischi del processo^[17].

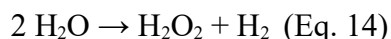
Infine, un importante utilizzo del perossido di idrogeno risiede nella ossidazione diretta di cicloeseni ad acido adipico. L'acido adipico è un importante intermedio nella produzione del Nylon 6,6 che, prima dello sviluppo di questo processo più ecocompatibile, era prevalentemente prodotto su scala industriale trattando cicloesanololo o miscele cicloesanololo/cicloesanone con acido nitrico. Questo processo, inevitabilmente, formava NO₂ come sottoprodotto, un gas tossico che causa effetti dannosi all'ambiente. L'utilizzo come ossidante di soluzioni di H₂O₂ al 30% in presenza di catalizzatori opportuni, porta a rese elevate nell'eossidazione delle olefine e nell'ossidazione di alcol primari e secondari, senza impiegare solventi organici o alogenuri^[18].

1.3 Produzione industriale del perossido di idrogeno

La produzione industriale del perossido di idrogeno ha avuto inizio dopo che, nel 1818, Louis Jacques Thenard ottenne per la prima volta l'H₂O₂ trattando il perossido di bario con acido nitrico. Successivamente migliorato con l'utilizzo di acido cloridrico, il processo venne utilizzato dal 1880 per la produzione commerciale del perossido di idrogeno. Poiché le soluzioni di acqua ossigenata avevano concentrazioni del solo 3%, il processo risultava remunerativo soprattutto grazie alla vendita del co-prodotto BaSO₄.

L'introduzione dei processi elettrochimici eliminò i problemi e gli svantaggi del processo col perossido di bario. Nel 1858, Meidinger scoprì la formazione dell'acqua ossigenata durante l'elettrolisi di soluzioni di acido solforico. Nel 1878 Berthelot dimostrò che l'acido perossodisolforico, che si formava durante l'elettrolisi, veniva successivamente idrolizzato dall'acqua a dare acido solforico e perossido di idrogeno, attraverso delle reazioni intermedie che coinvolgono l'acido perossomonosolforico (Equazioni 11-14).





Queste reazioni furono alla base di numerosi processi sviluppati all'inizio del '900, prima dell'introduzione del processo Riedel-Loewenstein nel 1924, in cui l'acido solforico veniva sostituito con una soluzione di solfato d'ammonio, e l'ammonio-perossodisolfato prodotto veniva successivamente idrolizzato a dare acqua ossigenata.

La svolta decisiva nella produzione industriale del perossido di idrogeno arrivò con lo sviluppo dei processi di auto-ossidazione di composti organici, in particolare con il processo all'antrachinone. Nel 1901 Manchot scoprì che gli idrochinoni reagiscono quantitativamente con l'ossigeno per formare chinoni e perossido di idrogeno^[3]. Nel 1957 la Shell Chemical sviluppò un processo basato sull'auto-ossidazione del 2-propanolo al chetone corrispondente (Figura 2), in presenza di aria arricchita di ossigeno (80-90 % O₂), a temperatura moderata (90-140°C) e sotto pressione (10-20 bar).

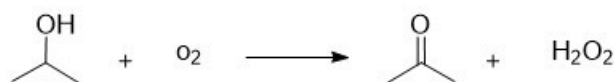


Figura 2. Sintesi di H₂O₂ per auto-ossidazione del 2-propanolo.

Il processo viene condotto in stadi successivi, e prevede che la conversione dell'isopropanolo venga mantenuta sotto il 15% per ridurre la formazione di acido acetico. I prodotti sono separati per distillazione e la soluzione di acqua ossigenata viene diluita per mantenere la concentrazione al di sotto del 50%. Poiché la solubilità in acqua ossigenata dell'alcol non è trascurabile, le soluzioni acquose di H₂O₂ prodotte con questo processo contengono impurezze. Non potendo recuperare l'alcol, il processo diminuisce il valore commerciale del substrato, che è convertito ad acetone. Per questi motivi il processo rimase attivo solo dal 1957 al 1980, con una produzione di H₂O₂ di ca. 15000 t/a^[10].

Un altro processo che sfrutta l'auto-ossidazione di un substrato organico è l'ossidazione del metilbenzilalcol (MBA), sviluppato dalla Lyondell Chemical e dalla Repsol Química. In questo processo, il substrato viene ripristinato, al contrario del processo all'isopropanolo della Shell Chemical (Figura 3).

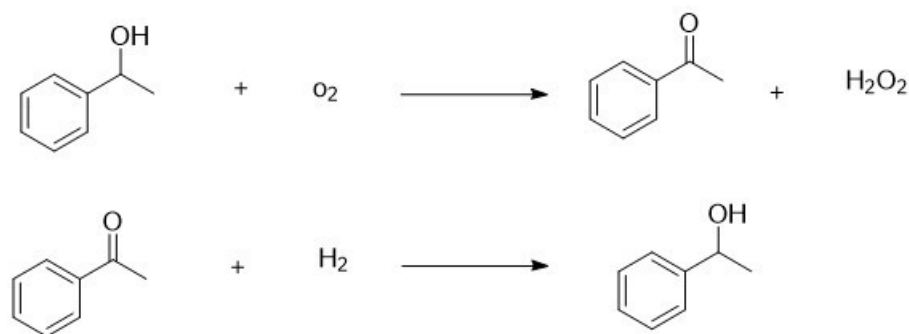


Figura 3. Sintesi di H_2O_2 da ossidazione del metilbenzil alcol.

Il processo di ossidazione dell'MBA è condotto solitamente in assenza di catalizzatore, ad una temperatura tra i 120 e i 180°C e sotto pressione (3-10 bar). Si ottiene un'ottima selettività verso l' H_2O_2 (intorno al 97%), e un contenuto di acqua ossigenata nella fase liquida del 7.5%^[10]. I prodotti della reazione vengono distillati e il perossido di idrogeno è concentrato fino alla concentrazione desiderata, mentre l'acetofenone recuperato viene idrogenato per ripristinare il reagente di partenza. Il processo può essere condotto anche in presenza di catalizzatori omogenei di nichel (II), che aumentano la conversione dell'alcol, con prestazioni che dipendono dai leganti utilizzati per il centro metallico. La velocità di reazione e la selettività possono essere incrementate con l'utilizzo di promotori, come la N-idrossiimmide o suoi derivati, che favorisce la formazione di radicali dall'alcol secondario e quindi l'attacco dell'ossigeno al carbonio radicalico^[10,19].

L'acqua ossigenata è prodotta attualmente con un altro processo che si basa sull'auto-ossidazione di un substrato organico, il processo all'antrachinone, il quale ha mantenuto il suo concetto originale del 1940, ma che è stato perfezionato in ogni suo aspetto.

1.4 Processo di auto ossidazione dell'antrachinone

L' H_2O_2 è attualmente prodotta utilizzando prevalentemente il processo di auto-ossidazione dell'antrachinone. La produzione mondiale di acqua ossigenata, al 2021, è di circa 5000 kton/a, con una crescita stimata del 3% ogni anno fino al 2030. I principali produttori sono Arkema, Evonik e Solvay^[20].

Il processo di auto-ossidazione dell'antrachinone è stato sviluppato dalla IG Farbenindustrie in Germania negli anni 40 del '900. Ideato da Hans-Joachim Riedl e Georg Pfeleiderer, il processo, che ha mantenuto il concetto originale negli anni, consiste in tre stadi principali: idrogenazione, ossidazione ed estrazione (Figura 4).

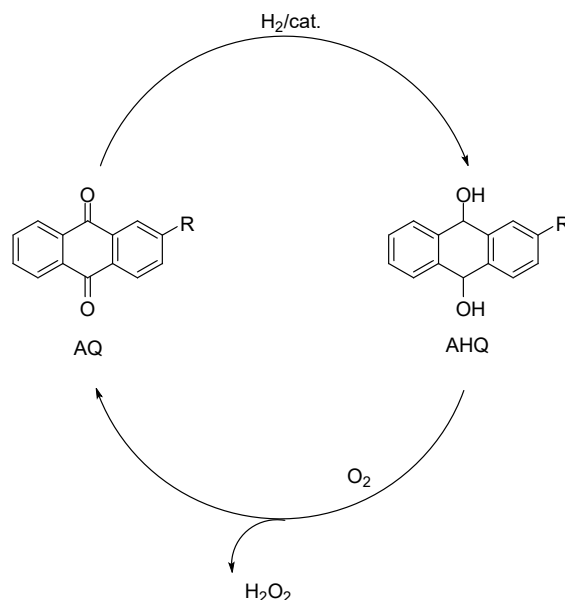


Figura 4. Processo di auto-ossidazione dell'antrachinone.

Un 2-alcil-antrachinone (AQ) (tipicamente un 2-etil-antrachinone) viene idrogenato cataliticamente in un solvente opportuno, al corrispondente antraidrochinone (AHQ). La soluzione contenente l'AHQ viene quindi ossidata con aria per ripristinare l'antrachinone originale e contemporaneamente produrre una quantità equimolare di perossido di idrogeno. L' H_2O_2 viene estratta con acqua e concentrata, mentre i chinoni reintrodotti nel reattore di idrogenazione per chiudere il ciclo^[21]. Il processo presenta come vantaggio la possibilità di produrre quantità elevate di acqua ossigenata, ma è affetto da reazioni collaterali di idrogenazione, che consumano l'antrachinone. Sono perciò necessari alcuni stadi per la rigenerazione della soluzione di lavoro e la rimozione di impurezze organiche^[10].

Lo stadio di idrogenazione è il più importante dei processi moderni di auto-ossidazione dell'AQ. Nel processo BASF originale, viene utilizzato un catalizzatore nichel Raney, ad una pressione di 0.2 MPa e una temperatura di 30-36 °C, in un reattore agitato con filtri interni. Il principale problema del nichel Raney risiede nella

sensibilità all'ossidazione: perciò la soluzione di lavoro deve essere trattata per rimuovere l'acqua ossigenata rimasta in soluzione, prima di essere re-introdotta nel reattore di idrogenazione. Inoltre, il catalizzatore ha una selettività limitata, è piroforico e deve essere periodicamente rigenerato a causa della rapida disattivazione.

Un miglioramento di questo processo, proposto da Degussa, vede l'utilizzo di una sospensione di nero di palladio come catalizzatore, in reattori a colonne in serie in cui l' H_2 è inserito in controcorrente. Il sistema proposto da Degussa porta alla conversione quasi completa dell'idrogeno, utilizzando un catalizzatore non piroforico e più facilmente rigenerabile.

La Laporte Chemicals ha proposto un catalizzatore di palladio supportato, su allumina, silice e sodio-allumino silicati. Grazie alle dimensioni maggiori rispetto al nero di palladio, questi catalizzatori sono facilmente filtrabili e il loro ricircolo nel reattore è molto più semplificato. Il reattore consiste in un fascio tubiero immerso nella soluzione di lavoro, in cui l'idrogeno è inserito nella parte bassa del reattore, che poi risale sotto forma di piccole bolle prodotte da dei distributori.

Infine, lo stadio di idrogenazione viene condotto anche utilizzando dei reattori, per la prima volta utilizzati da FMC e sviluppati da EKA, a letto fisso. Il catalizzatore di palladio è supportato su un monolite a cella d'ape, con canali di diametro compreso tra 1 e 3 mm. La reazione viene condotta ad una temperatura compresa tra 45 e 75°C e ad una pressione di 0.18-0.5 MPa. Il problema principali dei reattori a letto fisso è la disattivazione del catalizzatore, a cui si può però porre rimedio con un lavaggio acido o con un trattamento con acqua ossigenata e vapore acqueo^[3,22].

Oltre agli aspetti ingegneristici dei reattori per l'auto-ossidazione dell'antrachinone, è necessario sviluppare un catalizzatore che permetta di ottenere il prodotto di interesse, limitando la produzione di sotto-prodotti. I catalizzatori a base di palladio mostrano buone prestazioni, sono più selettivi del nichel Raney ma non eliminano i sottoprodotti di idrogenazione dell'anello aromatico dell'antrachinone. Nuovi catalizzatori a base di Ni/Cr/B amorfo di dimensioni nanometriche sono stati proposti in sostituzione dei catalizzatori di palladio, e mostrano rese elevate di H_2O_2 (100% fino a 60 min, poi cala molto lentamente) con una produzione limitata di sottoprodotti. Il Cr permette di diminuire le dimensioni della lega amorfa, e agisce

come acido di Lewis attivando il carbonile e accettando un doppietto spaiato dell'atomo di ossigeno. Questo favorisce l'attacco nucleofilo all'atomo di carbonio da parte dell'idrogeno atomico adsorbito sulla superficie del nichel, riducendo così i sotto-prodotti^[23].

Un miglioramento sostanziale per lo stadio di idrogenazione è stato introdotto da Solvay nel 1999, ed è basato sul cosiddetto "foam regime" per reattori a letto fisso. Questo approccio permette di evitare la degradazione della soluzione di lavoro per sovraidrogenazione, aumentando quindi la resa di H_2O_2 ^[24].

L'ossidazione della soluzione di lavoro è tipicamente uno stadio non catalitico, e prevede l'impiego come ossidante di aria leggermente pressurizzata (fino a 0.5MPa) ad una temperatura compresa tra 30 e 60°C. La miscela gassosa in uscita dal reattore di ossidazione viene filtrata su carbone attivo per recuperare il solvente. Tipicamente, si utilizzano reattori a colonna, a riempimento o a piatti, ottimizzati per massimizzare il contatto tra gas e liquido. La soluzione in uscita dal reattore di ossidazione passa nell'estrattore per rimuovere impurezze che possono formarsi a causa di reazioni secondarie^[2,10].

Il processo continua con lo stadio di estrazione, in cui l'acqua ossigenata viene estratta dalla soluzione di lavoro, tipicamente in colonne a piatti, utilizzando acqua come solvente. È stato notato come l'iniezione di una piccola quantità di aria nella colonna di estrazione aumenti l'efficienza di estrazione del 30-40%^[25]. La soluzione organica di lavoro in uscita dall'unità di estrazione contiene goccioline di acqua che vengono separate, utilizzando una soluzione di carbonato di potassio. Successivamente la soluzione organica può essere introdotta nuovamente nel reattore per l'idrogenazione^[3].

La soluzione acquosa di H_2O_2 in uscita dall'estrattore contiene delle impurità organiche che vengono rimosse con carboni attivi e opportuni solventi. Rimosse le impurezze, la soluzione (tipicamente al 25-45%) viene concentrata mediante distillazione fino al 50-70%.

Il processo Riedl-Pleiderer ha soppiantato tutti gli altri processi di produzione dell' H_2O_2 e permette di produrre circa il 95% di tutto il perossido di idrogeno nel mondo. Il processo è così diffuso per le condizioni di reazioni blande e il fatto di evitare il contatto diretto tra idrogeno e ossigeno. Lo sviluppo e l'ottimizzazione dei

diversi stadi del processo ha portato, negli anni, ad ottenere un prodotto ad elevata purezza, riducendo al contempo il dispendio energetico. Il processo è economicamente vantaggioso solo per produzioni in larga scala ($> 40 \cdot 10^3$ ton/a), in quanto necessita dell'investimento di capitali enormi: conseguentemente la diffusione di questi impianti è limitata. Inoltre, le inevitabili reazioni secondarie nel processo di idrogenazione portano alla formazione di sotto-prodotti non desiderati e al consumo dell'antrachinone, con conseguenti costi aggiuntivi per la separazione e la purificazione dei reagenti. Lo stoccaggio e il trasporto dell'acqua ossigenata rappresentano un problema importante, a causa della instabilità di H_2O_2 . Conseguentemente gli impianti sono costruiti tipicamente nelle vicinanze di industrie che necessitano di grandi quantità di perossido di idrogeno. La distribuzione richiede grandi misure di sicurezza che richiedono la diluizione del prodotto. La richiesta di H_2O_2 è in continuo aumento, soprattutto per il suo utilizzo in sostituzione dei classici ossidanti utilizzati in industria, in un'ottica di salvaguardia dell'ambiente. È necessario dunque sviluppare metodi di produzione alternativi adatti all'impiego del perossido di idrogeno su piccola scala.

1.5 Metodi alternativi al processo Riedl-Pfleiderer

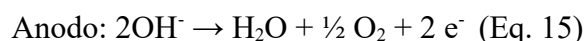
La produzione annuale mondiale di perossido di idrogeno, alimentata dalle numerose applicazioni e dall'esigenza di rendere più eco-sostenibili i processi di ossidazione tradizionali, è cresciuta tra gli anni '70 del '900 e il 2021 da 0.5 milioni di tonnellate a 5 milioni di tonnellate, con una crescita prevista del 3% ogni anno fino al 2030^[10,20]. Il mercato è in continua espansione, soprattutto a causa l'utilizzo dell' H_2O_2 in settori come il cartiero, tessile e minerario, nonché in ambito alimentare e come antiparassitario nell'acquacoltura. In particolare, una richiesta sempre maggiore arriva dall'industria elettronica, in cui chip di dimensioni sempre più piccole necessitano di un numero crescente di passaggi di levigatura^[26], e dall'industria chimica, a causa dello sviluppo del processo HPPO per la produzione dell'ossido di propilene. Al contrario del processo di produzione di ossido di propilene basato sull'utilizzo di cloro come ossidante, gli impianti HPPO che utilizzano perossido di idrogeno riducono del 70% il volume di acque reflue, del 35% il consumo di energia e del 25% il costo di investimento iniziale^[1]. Sebbene questo processo, che utilizza

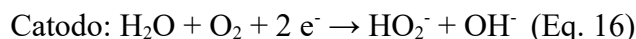
H₂O₂ come ossidante, sia sempre più diffuso, non è possibile abbandonare completamente i processi che impiegano ossidanti a base di cloro, poiché impianti di produzione di perossido di idrogeno su piccola scala non sono ancora disponibili. In termini generali, lo sviluppo di impianti di produzione di H₂O₂ su piccola scala permetterebbero un utilizzo più diffuso dell'H₂O₂, con risvolti positivi per l'ambiente, come la riduzione dei rifiuti inquinanti.

Alcune alternative emergenti per la produzione di H₂O₂ risultano promettenti, sebbene non siano ancora convenienti dal punto di vista economico su scala globale. Tra queste, l'utilizzo di CO₂ supercritica^[27,28] o della fotocatalisi con particelle di TiO₂^[29,30], l'utilizzo di una scarica elettrica, a formare plasma, in una miscela equimolare di idrogeno e ossigeno^[31,32], le quali però non permettono un'applicazione a livello industriale. Attualmente le alternative più promettenti al processo all'antrachinone prevedono l'utilizzo di celle a combustibile, la sintesi elettrochimica e la sintesi diretta.

L'approccio basato sulle celle a combustibile H₂/O₂, sfrutta un processo elettrochimico in cui la riduzione di O₂ a H₂O₂ avviene al confine tri-fasico tra l'ossigeno gassoso, l'elettrolita acquoso e il catodo solido. Poiché i comparti anodico e catodico sono separati da una membrana, non c'è rischio di esplosione per il contatto diretto tra H₂ e O₂. Sulla superficie della membrana, tipicamente di Nafion, è depositato Pt nel comparto anodico, mentre nel comparto catodico è depositata grafite o uno strato di atomi d'oro. L'efficienza del processo dipende dalla quantità di ossigeno presente nel comparto catodico: in particolare la conversione di idrogeno aumenta fino al 90% se O₂ puro viene iniettato direttamente al catodo. Inoltre, a causa del costo elevato del platino, sono stati sviluppati recentemente sistemi alternativi basati su membrane contenenti complessi porfirinici di Mn(III) depositati su carbone attivo, che sono efficienti nella sintesi diretta di acqua ossigenata^[33,34].

Il perossido di idrogeno può essere prodotto per elettrolisi di una soluzione diluita di NaOH in una cella elettrochimica, in un processo sviluppato da Dow/H-D Tech nel 1994. In un reattore di tipo trickle-bed si ha la formazione di acqua ossigenata in soda caustica per riduzione catodica dell'ossigeno (Equazioni 15-16):





Il catodo consiste in trucioli di grafite ricoperti di nero di carbone e un legante fluorurato, che facilita il trasporto di ossigeno a pressione atmosferica. La soluzione alcalina di perossido di idrogeno che si ottiene può essere utilizzata direttamente in processi che necessitano di H_2O_2 in ambiente basico, come lo sbiancamento della polpa di cellulosa^[10,35,36].

La sintesi diretta dell'acqua ossigenata sembra essere l'alternativa più promettente al processo Riedl-Pleiderer. Il processo consiste nella sintesi di perossido di idrogeno per reazione diretta tra gli elementi in presenza di un catalizzatore supportato.

1.6 La sintesi diretta di H_2O_2

La sintesi diretta (DS) del perossido di idrogeno promossa da catalizzatori basati su metalli nobili è stata proposta per la prima volta nel 1914 da Henkel e Weber^[37]. La reazione, in linea di principio, è il metodo più semplice per la produzione di H_2O_2 . Questo processo porterebbe all'abbattimento dei costi di produzione rispetto al processo tradizionale all'antrachinone, e consentirebbe la costruzione di impianti industriali molto più piccoli, da affiancare a processi che prevedono l'impiego di acqua ossigenata prodotta come ossidante^[38]. Lo schema di reazione, però, è molto più complesso di quello che ci si potrebbe aspettare, a causa della presenza di alcune reazioni parassite (Figura 5).

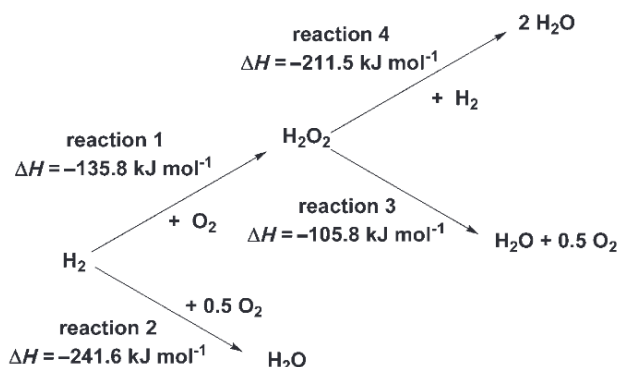


Figura 5. Reazioni coinvolte nella DS^[10].

Tutte le reazioni riportate sono esotermiche e termodinamicamente favorite. Oltre

alla reazione di interesse (formazione di H_2O_2 , Figura 5, reazione 1), le reazioni 2 (formazione di H_2O), 3 (decomposizione di H_2O_2) e 4 (riduzione di H_2O_2) sono indesiderate.

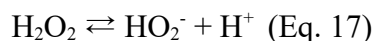
La DS presenta alcuni problemi significativi, come l'esplosività delle miscele H_2/O_2 in un ampio intervallo di concentrazioni (4-94% di H_2 in O_2), che rende obbligatorio controllarne il rapporto o utilizzare gas inerti, come N_2 , CO_2 o Ar per diluirli^[39,40], con la diminuzione conseguente della produttività. Storicamente, i catalizzatori più utilizzati sono a base di Pd nanostrutturato. Questo metallo catalizza la reazione di formazione di perossido di idrogeno, ma ne favorisce anche la decomposizione^[10,39,41]. Per questo motivo, la selettività in questo processo deve essere molto elevata, in modo tale da non consumare H_2 nella formazione di H_2O e nell'idrogenazione dell'acqua ossigenata.

I solventi per questa reazione devono essere inerti verso l'acqua ossigenata, e tipicamente sono acqua, alcoli o soluzioni idroalcoliche. Il solvente più desiderabile è l'acqua, anche se la produzione di acqua ossigenata è limitata in assenza di promotori. Il solvente infatti, determina direttamente la velocità della reazione, perché le solubilità H_2 e O_2 sono significativamente diverse. In particolare, l'idrogeno ha una bassa solubilità in acqua, mentre in solventi organici si scioglie molto più efficacemente^[39]. Inoltre, alcuni studi ipotizzano un ruolo attivo del solvente nella DS a causa delle interazioni con la fase metallica^[42]. I solventi più utilizzati risultano essere acetone, acetonitrile e soprattutto metanolo, che permette di ottenere i valori più elevati di selettività e conversione^[10,43-45].

I catalizzatori usati per promuovere la DS sono tipicamente eterogenei e basati su fasi di Pd nanostrutturato, supportate su carbone o ossidi inorganici (CeO_2 , TiO_2 , ZrO_2)^[39,46-48]. Sono riportati in letteratura anche catalizzatori monometallici basati su Au, Pt, Ag e Cu, che tuttavia mostrano prestazioni inferiori rispetto ai catalizzatori di Pd^[49]. Inoltre, sono stati studiati catalizzatori basati su leghe bimetalliche Pd-Au, che suggeriscono che la presenza dell'oro aumenti la selettività^[50].

La selettività catalizzatori di palladio nel processo di sintesi diretta può essere aumentata aggiungendo opportuni promotori alla miscela di reazione^[51]. A questo riguardo, alla miscela di reazione vengono spesso aggiunti acidi minerali, che prevengono la decomposizione del perossido di idrogeno, particolarmente favorita in

ambiente alcalino. Molti studi hanno riportato che la selettività verso il prodotto desiderato risulta più elevata quando ossoacidi (H_2SO_4 o H_3PO_4), alogenuri (Cl^- o Br^-) o acidi alogenidrici (HBr) vengono aggiunti nella miscela di reazione^[10,52]. L'inibizione della decomposizione di H_2O_2 in presenza di protoni è attribuita all'equilibrio con l'anione idroperossido HO_2^- (Equazione 17):



La presenza di anioni coordinanti per il Pd(II) nella miscela di reazione, come cloruri e bromuri, influisce direttamente sulla reazione di decomposizione dell'acqua ossigenata, bloccando i siti attivi sulla superficie del metallo^[53]. La presenza simultanea di protoni e anioni coordinanti promuove selettività verso la formazione di H_2O_2 , inibendo la sua decomposizione. È necessario sottolineare il fatto che la presenza di concentrazioni elevate di anioni coordinanti non è conveniente, poiché disattiva completamente il catalizzatore^[53]. Inizialmente si riteneva che il meccanismo secondo il quale questi anioni inibiscono la decomposizione dell'acqua ossigenata fosse legato solo al bloccaggio selettivo dei siti responsabili della rottura del legame O-O, che porta alla formazione di acqua^[54,55]. Studi più recenti indicano che gli alogenuri sono coinvolti nella “ristrutturazione” del palladio nanostrutturato, in un meccanismo di “rilascio e cattura”, che rimuove i siti più reattivi e formando complessi di Pd^{2+} ^[56,57]. La presenza di acidi e alogenuri in soluzione favorisce la dissoluzione del metallo, che porta alla formazione di complessi anionici di Pd in soluzione. Questi complessi sono attivi verso la DS, così come il palladio colloidale che si forma dalla loro riduzione^[58,59]. Tuttavia, la presenza di palladio in fase omogenea lo rende molto più attivo nella reazione di degradazione del perossido di idrogeno, mentre i colloidali, pur non avendo questo problema, sarebbero difficile da gestire in un impianto industriale^[10]. Data l'azione combinata di acido e alogenuri, l'utilizzo di acidi alogenidrici porta ad avere gli stessi effetti.

L'utilizzo di questi promotori della selettività può portare ad alcuni problemi su scala industriale, dal momento che creano un ambiente favorevole alla corrosione dei reattori in acciaio e delle tubature degli impianti. La liberazione di ioni Fe^{3+} dall'acciaio in soluzione porterebbe ad un degrado dell'acqua ossigenata attraverso il processo Fenton (Paragrafo 1.1). Una soluzione a questo problema potrebbe essere incorporare gli alogenuri e l'acido direttamente nel supporto del catalizzatore.

I supporti più comuni nella DS sono carbone attivo e ossidi inorganici; tra questi, silice, allumina, titania, alluminosilicati e zeoliti sono i più studiati, anche se si possono trovare studi su altri ossidi metallici. Le prestazioni migliori si ottengono con il carbone attivo^[60], anche se la produttività e la selettività degli altri supporti possono essere aumentate con opportuni trattamenti^[39]. I parametri più importanti per i supporti in questione sono: la morfologia, l'idrofobicità e la presenza di gruppi acidi. Supporti acidi comuni, che agiscono anche come promotori di selettività, sono carbone attivo solfonato^[10], silice solfonata^[47] e zirconia solfatata^[61]. Si suppone che l'acidità del supporto impoverisca la fase metallica di densità elettronica, rendendola più attiva in catalisi^[62].

Inoltre, anche le caratteristiche del supporto giocano un ruolo importante sulle prestazioni catalitiche. In particolare, un supporto idrofobico facilita l'allontanamento dell'acqua ossigenata dai siti attivi, impedendone il degrado. Inoltre, un supporto con un'area superficiale elevata permette di avere un elevato numero di siti catalitici attivi, mentre una struttura di tipo poroso permette una diffusione più efficiente di reagenti e prodotti dalla soluzione di lavoro all'interno sul substrato e viceversa. Il carbone attivo, che mostra risultati promettenti, combina un carattere idrofobico con un'area superficiale elevata, dell'ordine dei 1000 m²/g. Un tipo di substrato con caratteristiche analoghe, che risulta quindi interessante per la DS, sono le resine a scambio ionico^[63].

1.7 Resine a scambio ionico

Le resine a scambio ionico sono polimeri funzionali, in grado di scambiare ioni e possono essere classificate in resine a scambio anionico e a scambio cationico. Le prime presentano gruppi in grado di scambiare anioni, come il gruppo ammonio, mentre le seconde sono caratterizzate da gruppi in grado di scambiare cationi, come il gruppo solfonico o carbossilico. In un solvente opportuno, queste resine sono in grado di rigonfiarsi e quindi di sviluppare una porosità di dimensioni nanometriche che le rende accessibili^[64].

Le resine utilizzate in queste lavoro di Tesi sono resine a scambio cationico ed in particolare sono copolimeri di stirene (S) e divinilbenzene (DVB), funzionalizzati con gruppi solfonici. Il DVB agisce come reticolante, dal momento che presenta due

funzionalità viniliche e permette di ottenere un polimero che rigonfia in opportuni solventi, senza essere solubilizzato. A seconda della morfologia allo stato secco, le resine possono essere classificate in tipo gel o macroporose (o macroreticolari)^[65]. Le resine di tipo gel, che si ottengono tipicamente con miscele monomeriche contenenti quantità limitate di reticolante (2-8% mol DVB), non presentano alcuna porosità allo stato secco, ma diventano completamente accessibili quando vengono poste in contatto con un solvente opportuno: la solvatazione delle catene polimeriche, infatti, provoca il rigonfiamento del materiale, con lo sviluppo conseguente di un sistema poroso di dimensioni nanometriche. Le resine macroporose, invece, presentano una porosità permanente anche allo stato secco e si ottengono tipicamente polimerizzando miscele monomeriche con quantità elevate di reticolante (superiori al 10% mol DVB). Nelle fasi iniziali della polimerizzazione si formano strutture polimeriche altamente reticolate, che, con l'avanzare della reazione, aumentano le loro dimensioni fino a diventare insolubili e a separarsi dalla fase liquida. Questo meccanismo, chiamato macrosineresi, porta alla formazione di una resina costituita da nuclei altamente reticolati, che non possono essere rigonfiati, circondati da un sistema a basso grado di reticolazione, analogo a quello descritto per resine di tipo gel. Il materiale che si ottiene ha una bassa area superficiale allo stato secco (poche decine di m²/g), che è sviluppata dai pori (di dimensioni comprese tra decine di nm e 1 μm) presenti tra i diversi nuclei, che aumenta decisamente in presenza di un solvente opportuno, grazie al rigonfiamento della parte di resina di tipo gel che circonda i nuclei^[64,66,67].

La morfologia di resine di tipo gel e macroporose è schematizzata in Figura 6

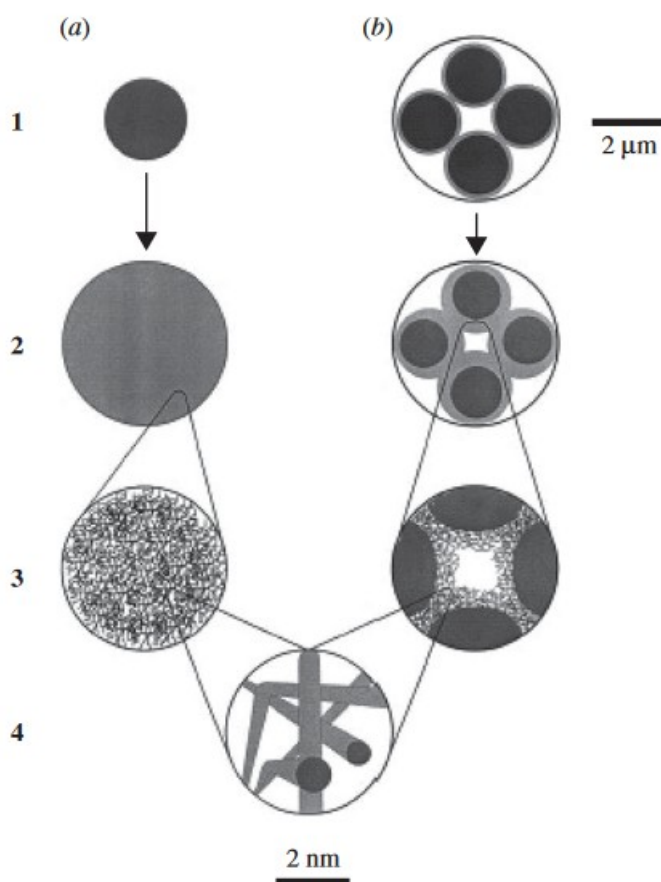


Figura 6. Rappresentazione schematica della morfologia delle resine di tipo gel (a) e macroporose (b), allo stato secco (1) e allo stato rigonfiato nella stessa scala (2, 3 e 4).^[68]

Le resine a scambio ionico sono utilizzate nella deionizzazione dell'acqua, come catalizzatori acidi e nella sintesi in fase solida di peptidi. Le resine solfoniche infatti possono essere utilizzate come catalizzatori acidi in molte reazioni, come le alchilazioni, l'idratazione di olefine e le esterificazioni. Le resine a scambio ionico sono prodotte in grandi quantità per l'industria petrolchimica e, sono utilizzate anche come supporti per nanoparticelle di Pd: in forma acida sono utilizzate in alcuni processi sintetici come la sintesi del metil-tert-butil etere (MTBE)^[69], un additivo anti-detonante per le benzine, e del bisfenolo-A^[70]. Inoltre, catalizzatori nanostrutturati di Pd supportati su resine acide trovano applicazione nella sintesi industriale del metil-isobutil chetone (MIBK), una commodity utilizzata come solvente nell'industria^[65,71].

Questa tipologia di catalizzatori supportati può essere preparata a partire da una

soluzione di metallo colloidale, in cui è inserito il monomero che polimerizza direttamente in soluzione. Alternativamente, è possibile introdurre un precursore metallico adeguato in una resina funzionale sfruttando la reattività dei gruppi funzionali in processi di scambio ionico o coordinazione metallica, oppure mediante impregnazione; le nanoparticelle metalliche vengono infine ottenute riducendo chimicamente il precursore metallico allo stato zerovalente (Figura 7).

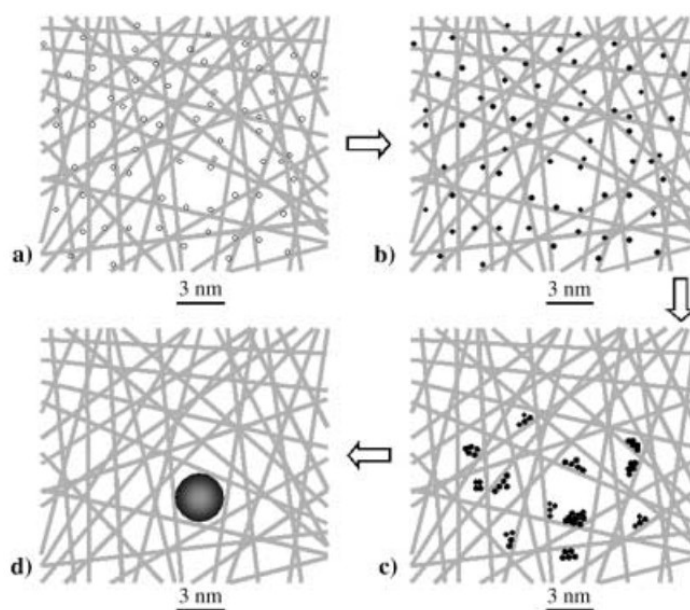


Figura 7. Generazione di nanoparticelle metalliche in resine a scambio ionico. a) M^{n+} è disperso omogeneamente nel reticolo polimerico; b) M^{n+} è ridotto a M^0 ; c) atomi di M^0 aggregano per formare nanocluster di piccole dimensioni, che aggregano per formare d) un singolo nanocluster, che risulta bloccato nei pori del reticolo polimerico.

La riduzione dei complessi metallici utilizzati nello scambio ionico può avvenire con diversi reagenti, come sodio boro idruro, idrogeno, formaldeide e alcoli. Mediante questo approccio sintetico è possibile controllare la grandezza dei nanocluster metallici, grazie alla porosità specifica della resina. La resina agisce infatti da templante nei confronti delle nanoparticelle metalliche in crescita, permettendo di ottenere un sistema nanostrutturato di dimensioni controllate^[64,65,72].

Per razionalizzare l'effetto del supporto catalitico nella generazione delle nanoparticelle, i materiali polimerici reticolati devono essere caratterizzati nella loro forma rigonfiata. Per questo motivo una delle tecniche migliori per la caratterizzazione è la cromatografia ad esclusione dimensionale inversa (Inverse Steric Exclusion Chromatography, ISEC), che si basa sulla misura dei volumi di eluizione di una serie di soluti standard di dimensioni molecolari conosciute in uscita da una colonna cromatografica riempita con il polimero. Altre informazioni possono essere ottenute dalle tecniche EPR e PGSE-NMR, che permettono di ottenere informazioni sulla mobilità di alcune “sonde” sciolte nel solvente rigonfiante di cui viene impregnata la matrice polimerica^[64]. I nanocluster metallici, invece, vengono tipicamente caratterizzati mediante diffrazione a raggi X e da microscopia elettronica a trasmissione (TEM)^[65].

1.8 Il polidivinilbenzene (pDVB) mesoporoso

Il polidivinilbenzene mesoporoso, caratterizzato da pori permanenti di diametro compreso tra 2 e 50 nm, è ottenuto mediante la sintesi solvotermale proposta nel 2009 da Zhang et. al^[73]. Il materiale viene preparato in un'autoclave e richiede un'elevata diluizione del monomero nel solvente e la presenza di un co-solvente immiscibile con la fase organica, solitamente acqua. Il rapporto tra monomero e solvente è di 1:10 (massa monomero (DVB)/volume solvente(THF) [g/mL]). L'elevata diluizione favorisce, nelle fasi iniziali della polimerizzazione, la crescita delle catene polimeriche rispetto alla formazione di interconnessioni tra le catene stesse, che porterebbe alla formazione di nuclei (Paragrafo 1.7). La solvatazione delle catene polimeriche da parte del solvente permette di ottenere una configurazione estesa, piuttosto che aggrovigliare le catene le une con le altre, come avviene nel processo di macrosineresi. Il ruolo del co-solvente, anche detto non-solvente, è quello di template per i pori in formazione durante la polimerizzazione: esso, infatti, viene espulso dalla fase organica, formando gocce che agiscono appunto da template per le catene polimeriche in crescita. Successivamente, in un processo definito micro-sineresi, si verifica la reticolazione delle catene polimeriche, che formano così una struttura porosa simile ad una spugna, con pori ampi separati da pareti sottili^[74–76](Figura 8)^[75].

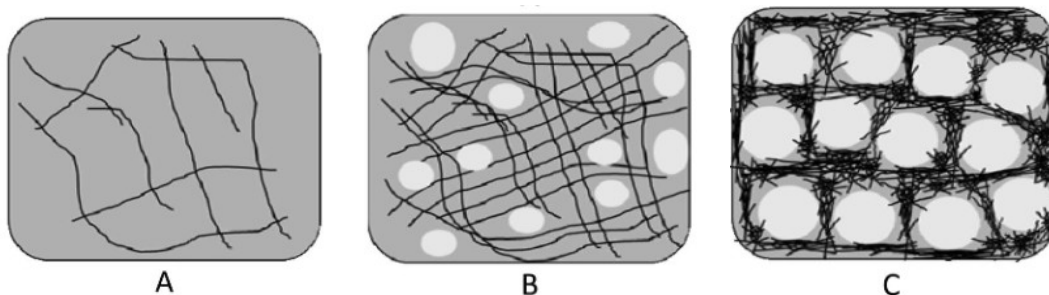


Figura 8. Rappresentazione schematica del processo di micro-sineresi. A) formazione delle catene polimeriche; B) inizio della separazione di fase; C) formazione del polimero poroso^[73].

Questo materiale, nonostante l'elevata porosità, mostra una buona robustezza meccanica anche allo stato secco, quando le catene polimeriche collassano le une sulle altre. Un solvente affine alle catene polimeriche, come il tetraidrofurano, viene assorbito dal materiale senza rigonfiarlo: per questo materiale, il solvente riempie i pori e per capillarità e ne ripristina la forma che avevano al termine del processo di polimerizzazione. Il materiale allo stato secco mostra un'area superficiale molto elevata (circa 1100 m²/g) e un elevato volume dei pori (circa 2 e 8 cm³/g rispettivamente allo stato secco e rigonfiato). Dalle misure ISEC è risultato che la quasi totalità dei pori del materiale allo stato rigonfiato è compresa tra 40-80 nm, ad indicare un materiale mesoporoso, mentre sono assenti micropori (< 2 nm)^[74].

La struttura mesoporosa è aperta ed accessibile e rende il pDVB adatto all'impiego come catalizzatore o come supporto catalitico, in quanto limita le restrizioni diffusive di reagenti e prodotti. Per questo motivo, il pDVB funzionalizzato è utilizzato come catalizzatore acido per reazioni di esterificazione^[77,78], oppure, come catalizzatore basico per reazioni di transesterificazione^[79-81], a seconda della tipologia di gruppi funzionali inseriti nel reticolo polimerico. Di recente catalizzatori nanostrutturati di Pd supportati su pDVB solfonato sono stati utilizzati, con buoni risultati, nella sintesi diretta di H₂O₂, mostrando prestazioni promettenti rispetto ai sistemi catalitici tradizionali^[82].

2. SCOPO DELLA TESI

Nel presente lavoro di Tesi verrà studiata la reattività di catalizzatori supportati su poli-divinilbenzene solfonato nella reazione di produzione diretta di acqua ossigenata, a partire quindi dai gas idrogeno e ossigeno. Il lavoro si incentrerà sullo studio di promotori innovativi, quali acido citrico, acetonitrile e N,N-dimetilformammide, al fine di valutarne l'effetto sulla selettività e sulla produttività del processo.

Parte di questo lavoro di Tesi sarà dedicato allo studio dell'effetto dell'acido citrico utilizzato come legante per gli atomi di palladio depositati come nanoparticelle sul supporto catalitico. In particolare, saranno effettuati test con quantità diverse di catalizzatore, mantenendo costante la quantità di acido citrico, e con citrato di sodio.

Parte di questo lavoro di Tesi sarà dedicata allo studio dell'effetto dell'acetonitrile, il quale verrà utilizzato in diversi rapporti di volume rispetto al solvente tradizionale, il metanolo. Verrà quindi studiato l'effetto di questo solvente sul catalizzatore metallico e sul supporto tal quale, al fine di comprendere meglio le interazioni che avvengono nella miscela di reazione e quindi ottimizzare le condizioni di test.

Analogamente, alcuni test in questo lavoro di tesi saranno mirati a valutare l'effetto dell' N,N-dimetilformammide come promotore innovativo della selettività.

Saranno effettuati anche dei test utilizzando il catalizzatore di riferimento Pd/C, utili per un confronto diretto con i catalizzatori commerciali per le reazioni di riduzioni presenti nel mercato.

Sarà inoltre studiato l'effetto dello scambio di specie ioniche che si formano durante la reazione e gli ioni H^+ presenti sui gruppi solfonici della resina: il processo rende acida la soluzione con potenziali ricadute sulle prestazioni dei catalizzatori.

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 Il polidivinilbenzene mesoporoso

Il polidivinilbenzene mesoporoso è un materiale che, grazie alla porosità controllata, alla facilità di funzionalizzazione e alla buona stabilità termica e meccanica, può essere utilizzato come supporto per catalizzatori eterogenei. Il polidivinilbenzene sintetizzato per via solvotermale in questo lavoro di Tesi, è un materiale mesoporoso, con mesopori di diametro compreso tra 2 e 50 nm, una piccola frazione di macropori con diametri inferiori di 80 nm e nessun microporo. Il materiale è ottenuto per polimerizzazione radicalica a partire da divinilbenzene tecnico (80 % di purezza), in autoclave alla temperatura di 100°C e a pressione autogena ed in presenza di un iniziatore radicalico (azobisisobutirronitrile, AIBN). La struttura del materiale è schematizzata in Figura 9.

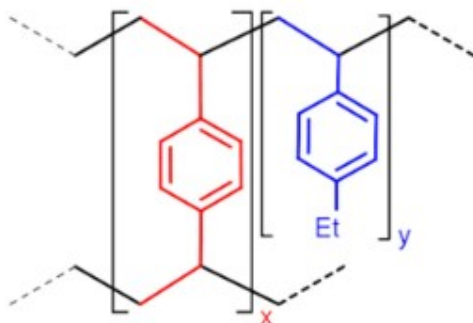


Figura 9. Rappresentazione schematica del pDVB, dove x e y , sono pari rispettivamente a 80 e 20.

L'etilbenzene presente nel DVB tecnico entra a far parte della struttura polimerica (Figura 9) e l'intera massa di monomero viene convertita in polimero. La reazione di polimerizzazione avviene in condizioni di alta diluizione, utilizzando un rapporto non-solvente:solvente (acqua deionizzata:THF) pari a 1:10 v/v) e un rapporto 1:1 w/w tra non-solvente e monomero. La morfologia del materiale ottenuto dipende dal tipo di solvente utilizzato nella sintesi, come riportato da Hankova et. al^[75]

(Figura 10).

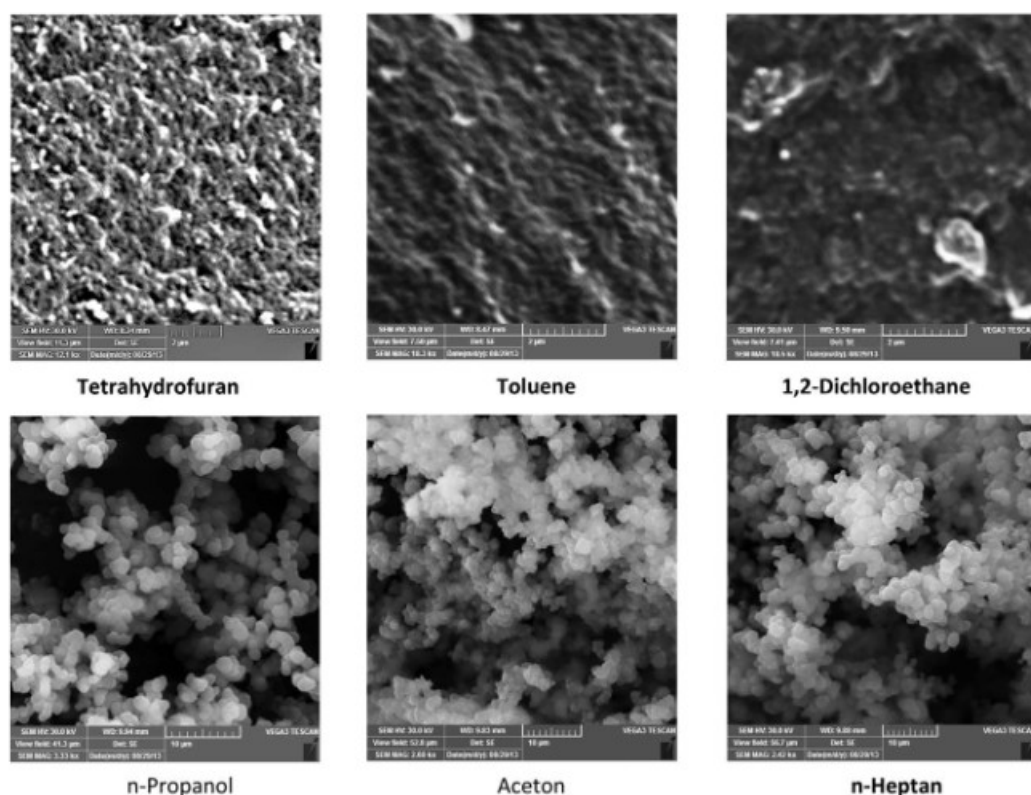


Figura 10. Immagini SEM di pDVB sintetizzato in presenza di diversi solventi (monomero/solvente 1:10 v/v).

Quando il pDVB è sintetizzato in solventi affini al polimero che si sta formando, il polimero risultante presenta una struttura mesoporosa e appare come un monolite compatto che forma pezzi compatti una volta seccato. Se il materiale è sintetizzato in un solvente poco affine al polimero, si ottiene un materiale debole meccanicamente che si riduce a polvere una volta seccato. Dalle immagini SEM in Figura 10 si può notare che i polimeri preparati in THF, toluene o 1,2 dicloroetano mostrano una matrice continua in cui i pori si presentano come delle cavità, specialmente nel caso del THF. Al contrario, in presenza di n-propanolo, acetone e n-eptano, i polimeri sono macroreticolari, con la presenza di grossi nuclei tipicamente attribuibili ad un processo macrosineritico e un'area superficiale minore.

Oltre al tipo di solvente utilizzato, un fattore importante è il grado di diluizione del monomero durante la polimerizzazione. La morfologia dei pori al variare delle

quantità relative di monomero e solvente è stata studiata da Wei et al.^[83]. Al variare delle quantità relative di monomero e solvente si possono ottenere diverse morfologie per il polimero, a partire da un polimero senza alcuna rugosità fino ad ottenere un polimero interamente composto da macropori (Figura 11).

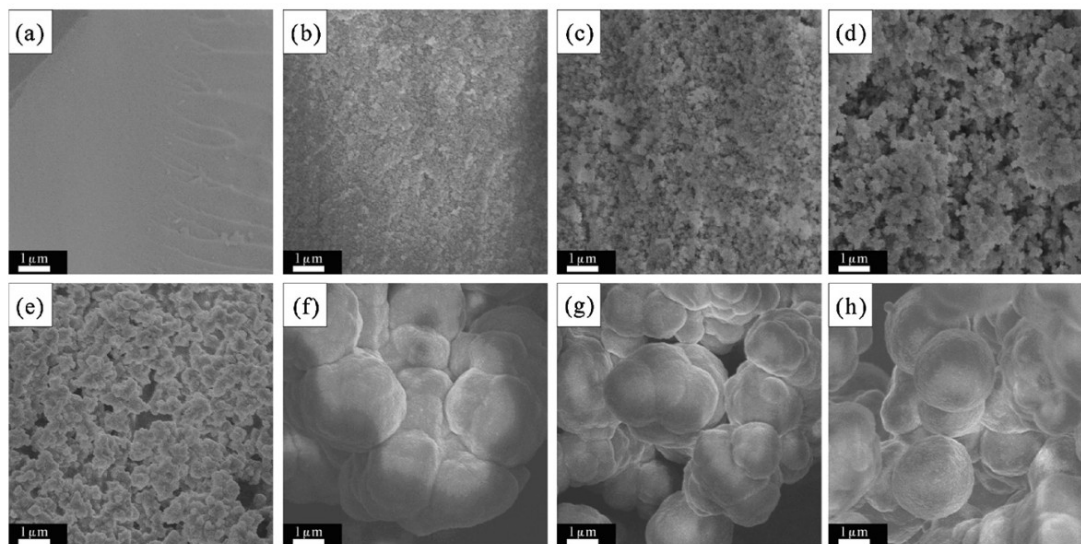


Figura 11. Immagini SEM di p DVB sintetizzato con diversi rapporti monomero/solvente (m/v): a) 1:0.5, b) 1:1.25, c) 1:2.5, d) 1:5, e) 1:7.5, f) 1:10, g) 1:20, h) 1:40^[83].

In condizioni di bassa diluizione (Figura 11 a) si ottiene un materiale completamente privo di porosità, mentre aumentando la diluizione si possono ottenere materiali con micropori e mesopori (Figura 11 b, c, d ed e) fino a materiali caratterizzati da macropori e globuli di grandi dimensioni (Figura 11 f, g e h).

Il pDVB utilizzato in questo lavoro di Tesi è stato usato come supporto per nanocluster di palladio per la reazione di sintesi diretta di acqua ossigenata. La resina viene sintetizzata impiegando un rapporto DVB/THF di 1:10 g/mL. Risultati di letteratura indicano che con questo rapporto si ottengono dei materiali con la quasi totalità dei pori con diametri compresi tra 40 e 80 nm^[75]. Il monomero è presente nella miscela di reazione in rapporto 1:1 m/m rispetto al non-solvente, l'acqua. Il non-solvente permette di ottenere un materiale con porosità simile ad una spugna con pareti molto sottili^[76]. I valori di area superficiale del pDVB sintetizzato in queste condizioni, determinati mediante misure BET, sono riportate in letteratura (Tabella 1)^[76].

Tabella 1. Caratterizzazione allo stato secco mediante desorbimento di azoto.

Area superficiale secondo modello BET [m²/g]	Area superficiale pori di diametro > 4 nm [m²/g]	Volume totale pori [cm³/g]	Volume micropori [cm³/g]
1096	436	2.07	0.008

Per confronto, si riporta in Tabella 2 la caratterizzazione morfologica del materiale rigonfiato, determinata mediante ISEC.

Tabella 2. Caratterizzazione allo stato rigonfiato mediante misure ISEC.

Diametro dei pori [nm]	Volume dei pori [cm³/g]	Area superficiale delle pareti dei pori [m²/g]
600	0.62	4.1
300	0	0
150	0	0
80	6.78	339
40	0.70	70
20	0	0
10	0	0
Totale	8.10	413

Confrontando i risultati delle caratterizzazioni allo stato secco e rigonfiato, si può notare che, come atteso dalla struttura molto rigida del materiale, che l'area superficiale dei pori risulta molto simile (diametro > 4 nm, Area = 436 m²/g misure BET, diametro >10 nm, Area = 413 m²/g misure ISEC). Il volume dei pori, invece, varia notevolmente nei due casi, con un valore circa quattro volte superiore per il caso rigonfiato rispetto allo stato secco (8.1 cm³/g contro 2.07 cm³/g). Il volume di questo materiale risulta comunque elevato anche allo stato secco, rispetto a materiali macroporosi e iper-reticolati, che presentano valori di volumi dei pori compresi tra 0.3 e 0.5 cm³/g^[76]. I valori di volume indicano che la struttura non collassa totalmente allo stato secco e la porosità viene ripristinata con il rigonfiamento del materiale.

Nel presente lavoro di Tesi sono stati sintetizzati tre lotti di pDVB. Al termine della

polimerizzazione, il polimero si presenta come un monolite che assume la forma del contenitore di Teflon in cui è stato sintetizzato (Figura 12).



Figura 12. Monolite di pDVB allo stato rigonfiato ottenuto dalla polimerizzazione in un cilindro di Teflon.

Il monolite viene frammentato in modo grossolano e lasciato ad asciugare lentamente (circa due settimane) all'aria sotto cappa. Si nota una diminuzione del volume, che corrisponde all'evaporazione del solvente rigonfiante. La resina si presenta molto leggera, secca, idrofobica e con bordi ben definiti (Figura 13).

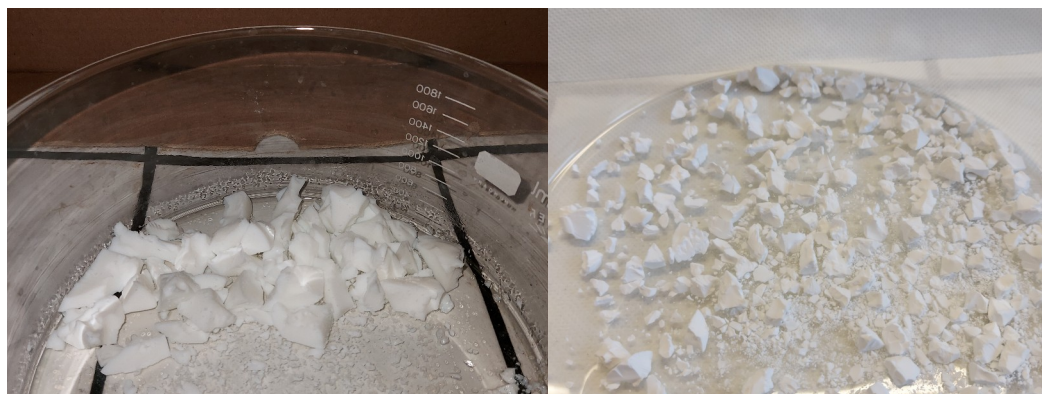


Figura 13. pDVB spezzettato e rigonfiato (a sinistra); pDVB spezzettato e secco (a destra).

Per preparare il catalizzatore di palladio supportato, il pDVB è stato funzionalizzato con gruppi acidi, mediante solfonazione.

3.2 Solfonazione del polidivinilbenzene

La solfonazione del pDVB è necessaria per inserire gruppi solfonici sugli anelli aromatici. Questi gruppi scambiatori di cationi sono necessari per inserire il metallo sulla resina mediante scambio ionico. Il polimero viene posto in un reattore di vetro incamiciato e viene rigonfiato per due ore con 30 mL di 1,2-dicloroetano (DCE), aggiunto goccia a goccia in modo tale da bagnare efficacemente tutti i frammenti di polimero. Il DCE è un solvente organico relativamente altobollente ($T_{eb} = 83.5\text{ }^{\circ}\text{C}$) e non reattivo verso l'acido solforico concentrato. Successivamente, vengono inseriti 100 mL di acido solforico concentrato e il reattore viene termostatato ad 80°C (Figura 14).



Figura 14. Setup strumentale per la solfonazione del pDVB.

È importante utilizzare un solvente rigonfiante che presenti una polarità simile a

quella del polimero, per rendere accessibili tutti i pori del materiale. L'impiego del solo acido solforico, fortemente polare e non in grado di rigonfiare il polimero, permetterebbe di solfonare solo la superficie esterna della resina, che si rigonfia in presenza di H_2SO_4 . La presenza di una zona solfonata esterna rigonfiata e di una zona interna non solfonata e non rigonfiata, crea un forte stress osmotico che porta alla rottura del materiale e al collasso della struttura. Un solvente apolare permette di rigonfiare totalmente la parte non solfonata della resina e impedisce lo stress osmotico quando si forma lo strato esterno solfonato, rigonfiato in H_2SO_4 . La solfonazione procede dall'esterno verso l'interno, con la formazione di uno strato polare sempre più spesso man mano che la reazione decorre (Figura 15). Con l'avanzamento della reazione, la resina diventa sempre più densa e idrofila e il solvente organico viene progressivamente espulso dalla matrice polimerica.

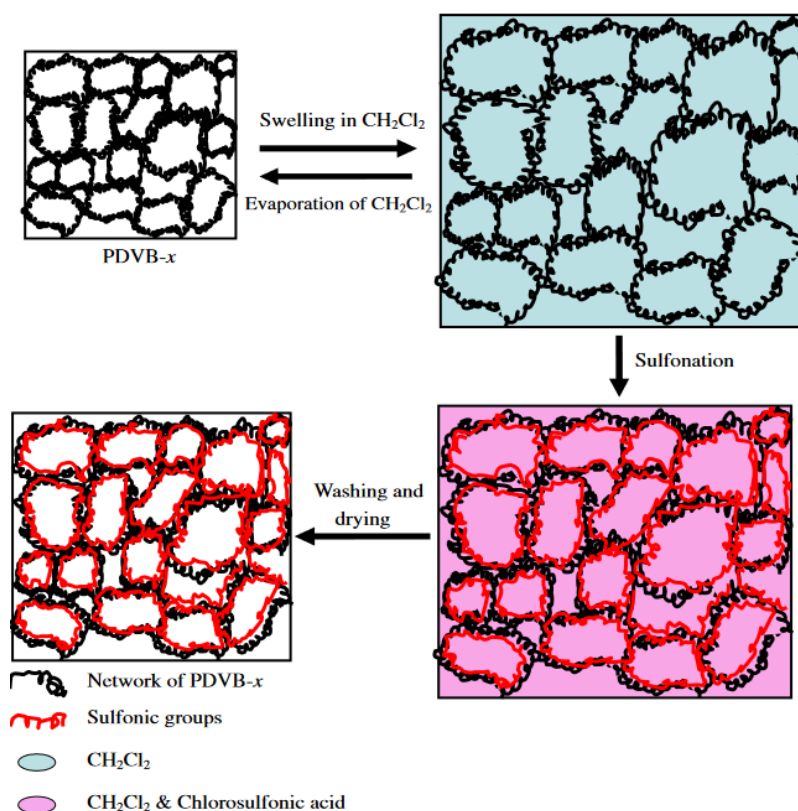


Figura 15. Solfonazione del pDVB. Si notano le tre fasi del processo: rigonfiamento della resina (in alto), solfonazione della resina (a destra), lavaggio e essiccamento della resina solfonica (in basso) [77].

Durante la solfonazione il colore della resina varia da bianco, a rosso, per finire con

una tonalità di viola scuro (Figura 16).

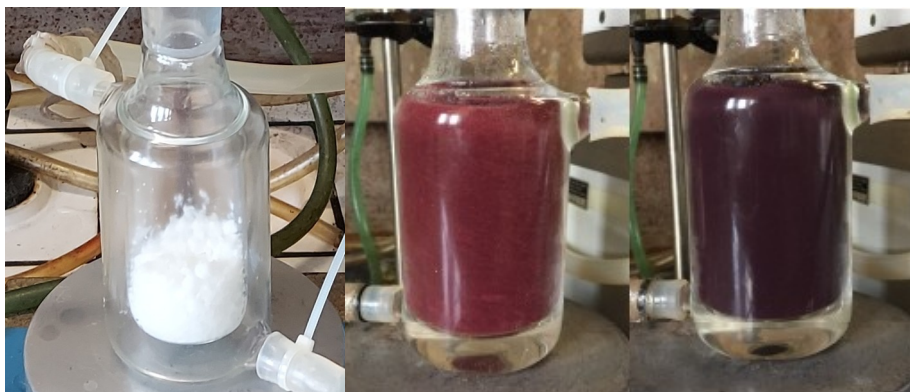


Figura 16. Fasi della solfonazione: resina rigonfiata in DCE (a sinistra), resina dopo l'aggiunta di acido solforico (al centro), resina al termine della funzionalizzazione (a destra).

Al termine della solfonazione, la resina viene lavata con soluzioni di acido solforico a concentrazione decrescente, ed infine con acqua deionizzata per eliminare l'acido solforico concentrato, evitando di scaldare troppo la resina per il rilascio improvviso del calore di idratazione. La resina solfonica, denominata pDVB-SO₃H, assume un colore marrone chiaro dopo il lavaggio e l'essiccamento in stufa (Figura 17).



Figura 17. pDVB-SO₃H dopo lavaggio, asciugatura in stufa a 110°C per una notte e macinazione (granulometria compresa tra 180 e 400 nm).

Dopo l'essiccamento, la resina viene macinata in un mortaio e setacciata per recuperare le frazioni con granulometria compresa tra 180 e 400 μm e inferiori. La resina con granulometria tra 180 e 400 μm viene ulteriormente lavata in soxhlet con metanolo, per rimuovere le ultime tracce di acido eventualmente presenti (Figura 18).



Figura 18. Estrattore soxhlet per il lavaggio della resina solfonica, inserita in un ditale di cellulosa.

3.3 Capacità di scambio del pDVB-SO₃H

La capacità di scambio cationico della resina solfonica è stata determinata mediante titolazione acido-base della frazione nell'intervallo 180-400 μm . La determinazione della capacità di scambio avviene per retro-titolazione di una soluzione a concentrazione nota di NaOH in cui viene inserita una quantità nota di resina. Questa sospensione viene posta sotto agitazione orbitalica per una notte. Per ottenere una titolazione accurata, anche la soluzione di NaOH utilizzata viene posta in agitazione per una notte, per essere titolata. In questo modo, si ottiene una valutazione precisa della concentrazione della base, la quale potrebbe essere stata coinvolta in equilibri acido-base con la CO₂ presente nell'aria. I valori delle capacità di scambio cationico determinate sono riportate in Tabella 3.

Tabella 3. Capacità di scambio del pDVB-SO₃H sintetizzato.

Lotto	Capacità di scambio [mmol H ⁺ /g]
20.1	2.35
20.2	2.46
21.1	2.59
21.2	2.29
23.1	2.59

Le capacità di scambio cationico ottenute sono molto simili tra loro, con valori nell'intervallo 2.45 ± 0.15 mmol H⁺/g, a conferma che la solfonazione è un procedimento riproducibile per questo lavoro di Tesi. Infatti, non è necessario conoscere nel modo più esatto possibile la carica acida del pDVB-SO₃H e non è necessario avere capacità di scambio molto elevate al fine della metallazione, dal momento che i gruppi solfonici devono essere presenti in numero sufficiente per poter inserire nella resina l'1% w/w di palladio, ovvero circa 0.1 mmol/g.

3.4 Metallazione del supporto

Il palladio viene ancorato alla resina per trattamento del pDVB-SO₃H con una soluzione acquosa di un complesso cationico di Pd(II), che si lega ai gruppi solfonici mediante scambio ionico. La resina da metallare viene sospesa in una soluzione acquosa contenente la quantità esatta di palladio tetramminosolfato necessaria per ottenere una resina contenente l'1% in peso di metallo. La reazione sfruttata per la metallazione viene riportata nell'Equazione 18:



La reazione è favorita dal punto di vista termodinamico, poiché si ha lo scambio di due cationi monovalenti presenti sui gruppi acidi della resina con un singolo catione bivalente, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, presente in soluzione. Dopo la metallazione la resina mantiene lo stesso colore marrone chiaro del materiale di partenza (Figura 17). Per

verificare l'avvenuta metallazione, si determina la quantità di palladio non ancorato alla resina mediante analisi ICP-OES delle acque di metallazione. Calcolando la differenza tra il palladio contenuto nel precursore e il palladio presente nelle acque di metallazione si ottiene la quantità di metallo rimasta ancorata alla resina (Tabella 4).

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

Lotto	%wt Pd attesa	Vsoluzione campione [mL]	Pd trovato (ICP-OES)	%wt Pd reale
17.1.1	1.011	250	28.11 ppb	1.008
20.1.1	0.999	250	131.4 ppb	0.988
20.1.2	1.004	250	160.5 ppb	0.990
20.1.3	0.998	250	54.16 ppb	0.995
20.2.1	0.995	250	121.0 ppb	0.986
20.2.2	0.996	200	87.0 ppb	0.992
21.2.1	1.000	200	305.0 ppb	0.981
21.2.2	0.997	200	326.9 ppb	0.981
21.2.3	1.013	200	487.2 ppb	0.995

3.5 Riduzione del metallo nel pDVB-SO₃H

Le reazioni di riduzione del palladio (II) sul pDVB-SO₃H sono state eseguite con idrogeno molecolare, alla pressione di 5 bar, in un'autoclave di vetro termostata a 65°C (Figura 19). Il solvente utilizzato per la riduzione è THF purificato dai perossidi, per evitare la riduzione incontrollata del metallo prima del trattamento con l'idrogeno.



Figura 19. Autoclave di vetro utilizzata per la riduzione del palladio (II) sul supporto di pDVB-SO₃H (a sinistra), autoclave durante la reazione (a destra).

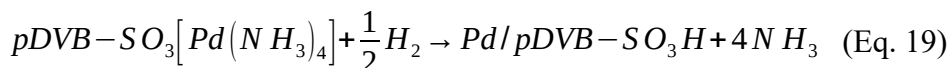
Al termine della reazione la resina con il palladio ridotto è recuperata dal reattore con THF purificato da perossidi e lavata con lo stesso solvente, prima di essere seccata in stufa a 70°C per una notte.

La resina secca mostra un nuovo cambiamento di colore, da marrone chiaro a grigio, che indica qualitativamente l'avvenuta riduzione del metallo allo stato zerovalente (Figura 20).



Figura 20. 1% wt Pd/pDVB-SO₃H prima della riduzione (a sinistra), 1% wt Pd/pDVB-SO₃H dopo la riduzione bagnata (in centro), 1% wt Pd/pDVB-SO₃H dopo riduzione ed essiccamento (a destra).

Durante la reazione il palladio (II) legato ai gruppi solfonici della resina è ridotto a palladio (0), con liberazione di ammoniaca (Equazione 19):



Allo stato ridotto, gli atomi di palladio tendono ad aggregarsi in nanoparticelle all'interno del complesso sistema mesoporoso della resina, con dimensioni e forma che dipendono dalla morfologia della resina, che agisce quindi come templante (Figura 7). Il pDVB-SO₃H ha un sistema mesoporoso, perciò l'effetto templante porta ad ottenere nanoparticelle di dimensioni diverse rispetto a quelle ottenibile da un sistema costituito da micropori.

In questo lavoro di Tesi verranno studiate le prestazioni del catalizzatore pDVB-SO₃H contenente l'1% in peso di Pd, in diverse condizioni sperimentali. Le prestazioni di questo catalizzatore saranno confrontate con quelle di un catalizzatore di riferimento, Pd/C all'1% in peso con una distribuzione pellicolare delle nanoparticelle. Il carbone attivo presenta un'area superficiale compresa tra 900 e 1100 m²/g e morfologia microporosa.

La distribuzione dimensionale delle nanoparticelle di palladio in materiali ottenuti con questa procedura è stata riportata da Frison et. al. Le distribuzioni del Pd/pDVB-SO₃H e del catalizzatore commerciale Pd/C, ottenute mediante misure TEM, sono riportate in Figura 21 ^[82].

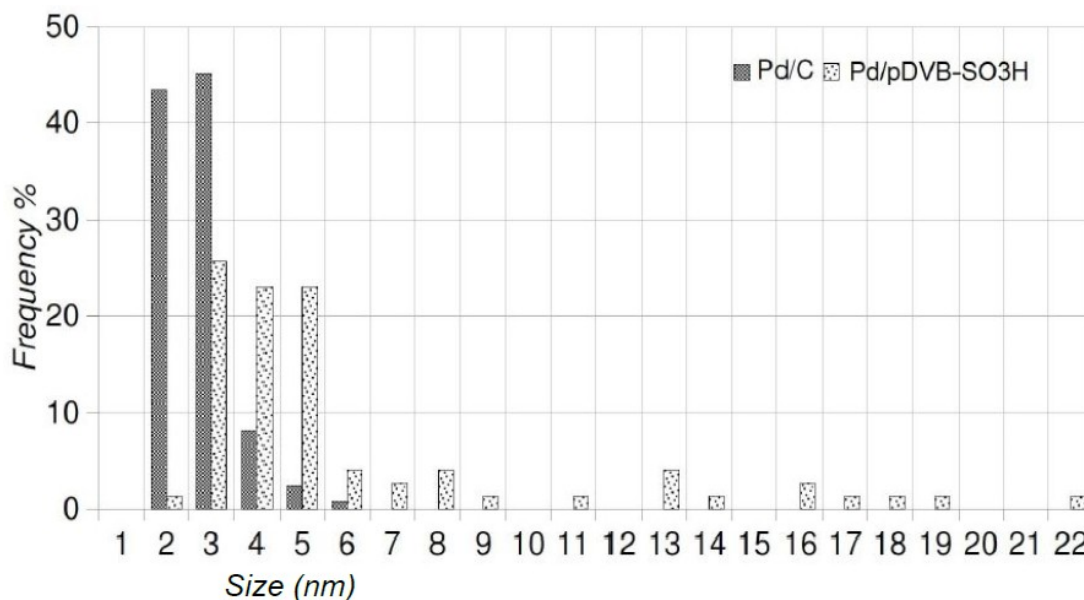


Figura 21. Distribuzione dimensionale delle nanoparticelle di palladio per 1% wt Pd/C (122 nanoparticelle) e per 1% wt Pd/pDVB-SO₃H (74 nanoparticelle).

Come si può notare le distribuzioni dimensionali nei due casi differiscono notevolmente. Il catalizzatore commerciale Pd/C presenta una distribuzione compresa quasi totalmente nell'intervallo 2-4 nm, a confermare la natura microporosa di questo supporto. Al contrario, le nanoparticelle supportate sulla resina solfonica hanno dimensioni comprese tra 3 e 6 nm, con il 21% delle nanoparticelle totali con dimensioni superiori ai 6 nm.

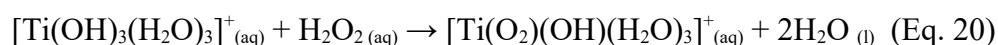
3.6 Rimozione dei perossidi dal THF

Il THF è un etere e a contatto con l'aria può reagire con l'ossigeno per formare perossidi. Il THF che viene utilizzato nelle procedure in questo lavoro di Tesi viene purificato dai perossidi in modo tale da rendere il più riproducibile possibile ogni stadio della sintesi. Dopo ogni purificazione viene sottoposto ad un test con ioduro di potassio per verificare in modo qualitativo l'assenza di perossidi (Paragrafo 5.3).

Poiché i perossidi possono agire da iniziatori della polimerizzazione, possono far partire la reazione prima che il sistema raggiunga la temperatura voluta, con conseguenze potenzialmente significative sulla morfologia del materiale e sulla riproducibilità del processo. Inoltre, poiché i perossidi possono agire anche da riducenti per metalli nobili, possono provocare la riduzione del palladio (II) a palladio (0), rendendo irriproducibile e incontrollabile la reazione di riduzione da parte dell'idrogeno molecolare, con conseguenze significative sulle proprietà catalitiche dei materiali.

3.7 Determinazione spettrofotometrica di H₂O₂

La quantificazione dell'acqua ossigenata prodotta nei test catalitici è basata sulla capacità di questo substrato di formare complessi perossidici stabili e colorati con il catione titanile^[84]. Questa proprietà rende la spettrometria UV-Vis adatta per quantificare questi complessi. La reazione che porta alla formazione del complesso è riportata nell'Equazione 20:



La determinazione avviene attraverso la calibrazione riportata nel paragrafo 5.10. I campioni ottenuti nei test catalitici sono stati trattati con una soluzione di solfato di titanile e diluiti ad un volume noto con acqua distillata. Poiché il complesso ottenuto è stabile, è possibile effettuare le misure spettrofotometriche anche diversi giorni dopo la conclusione del test catalitico^[7]. Il massimo di assorbimento del complesso perossidico cade a 409 nm, mentre il solfato di titanile presente nel campione dà assorbimento a lunghezze d'onda di circa 365 nm. Il segnale del solfato di titanile non altera il segnale del complesso, così come la presenza di metanolo e altri promotori presenti nel campione^[7]. Durante il test catalitico il catalizzatore è sottoposto ad una violenta agitazione magnetica dovuta alla rotazione vigorosa dell'ancoretta a 1500 rpm. Ciò causa la disgregazione del catalizzatore in particelle finissime che possono attraversare il setto poroso e passare nel condotto in cui si effettuano i prelievi. Poiché queste particelle possono causare la diffusione della luce durante le misure spettrofotometriche, ogni campione prelevato dal reattore è stato filtrato con un filtro di teflon con pori di 0.2 µm. Ad ogni valore di assorbanza ottenuto a 409 nm viene sottratto il valore di assorbanza misurato a 800 nm, zona in cui non sono presenti assorbimenti da parte del complesso colorato. Come riportato in letteratura, la sola sottrazione del valore ad 800 nm non sarebbe infatti sufficiente a compensare il contributo di scattering della luce causato dalla presenza di piccole particelle in sospensione. Sandri et al. hanno studiato l'andamento della concentrazione di H₂O₂ in un test catalitico, misurando l'assorbanza del complesso di titanio (IV) per il campione non filtrato (HP-Unfiltered), per il campione non filtrato e corretto con il valore di assorbanza ad 800 nm (HP-Unfiltered, BS Correction), per il campione filtrato e non corretto (HP-Filtered) e per il campione filtrato e corretto con il valore di assorbanza ad 800 nm (HP-Filtered, BS Correction)^[85](Figura 22).

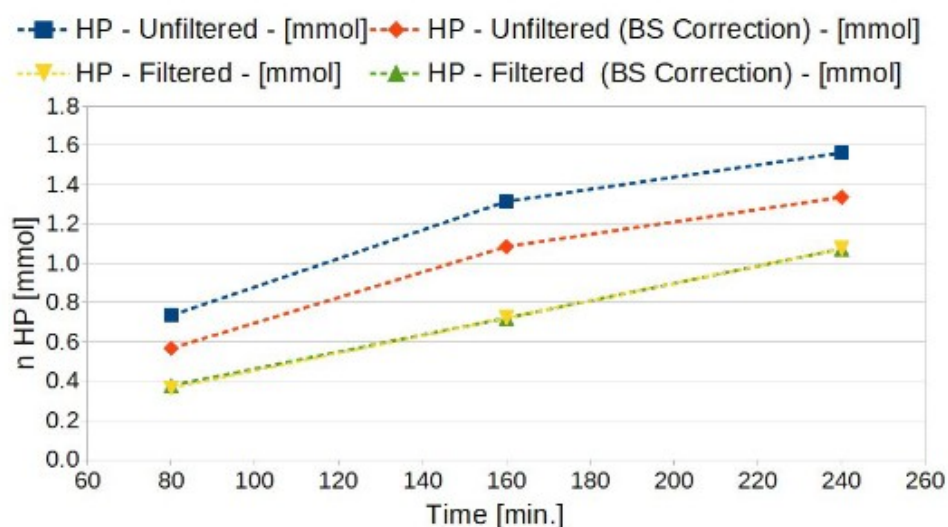


Figura 22. Quantità di H_2O_2 determinata dall'analisi spettrofotometrica a 409 nm. In blu il campione non filtrato (HP-Unfiltered), in rosso il campione non filtrato e corretto con il valore di assorbanza ad 800 nm (HP-Unfiltered, BS Correction), in giallo il campione filtrato e non corretto (HP-Filtered), in verde il campione filtrato e corretto con il valore di assorbanza ad 800 nm (HP-Filtered, BS Correction).

Come si può notare, il contributo dello scattering nel campione non filtrato non è trascurabile, perciò questo passaggio di filtrazione con un filtro di teflon da $0.2 \mu m$ è stato applicato ad ogni prelievo di tutti i test catalitici nel presente lavoro di Tesi.

3.8 Test catalitici di sintesi diretta di H_2O_2

La sintesi diretta di H_2O_2 viene condotta in un reattore semi-batch di vetro, nel quale viene inserito il solvente di reazione in cui sospendere il catalizzatore. La temperatura è mantenuta a $25^\circ C$ da un bagno termostatico ed è controllata con una termocoppia. I flussi dei gas reagenti H_2 e O_2 sono impostati rispettivamente a 1 mL/min e 24 mL/min attraverso l'impiego di mass-flow controller e nella fase liquida si accumulano i prodotti di reazione. Sopra al reattore è posto un condensatore a serpentina, in cui scorre un liquido criostatico a $-9^\circ C$. Questo dispositivo condensa i vapori di solvente che escono dal reattore, in modo da evitare che vengano campionati dal micro-gascromatografo (μ -GC) e causino irriproducibilità delle misure. Il μ -GC analizza la miscela gassosa in uscita dal

reattore, per determinare la concentrazione relativa di idrogeno. In un test catalitico vengono utilizzati 300 mL di solvente, tipicamente metanolo, e 100 mg di catalizzatore (1 mg di metallo) (se non indicato diversamente). I test hanno durata variabile, da 1 a 3 giorni. In Figura 23 sono riportate alcune immagini del reattore e della strumentazione.

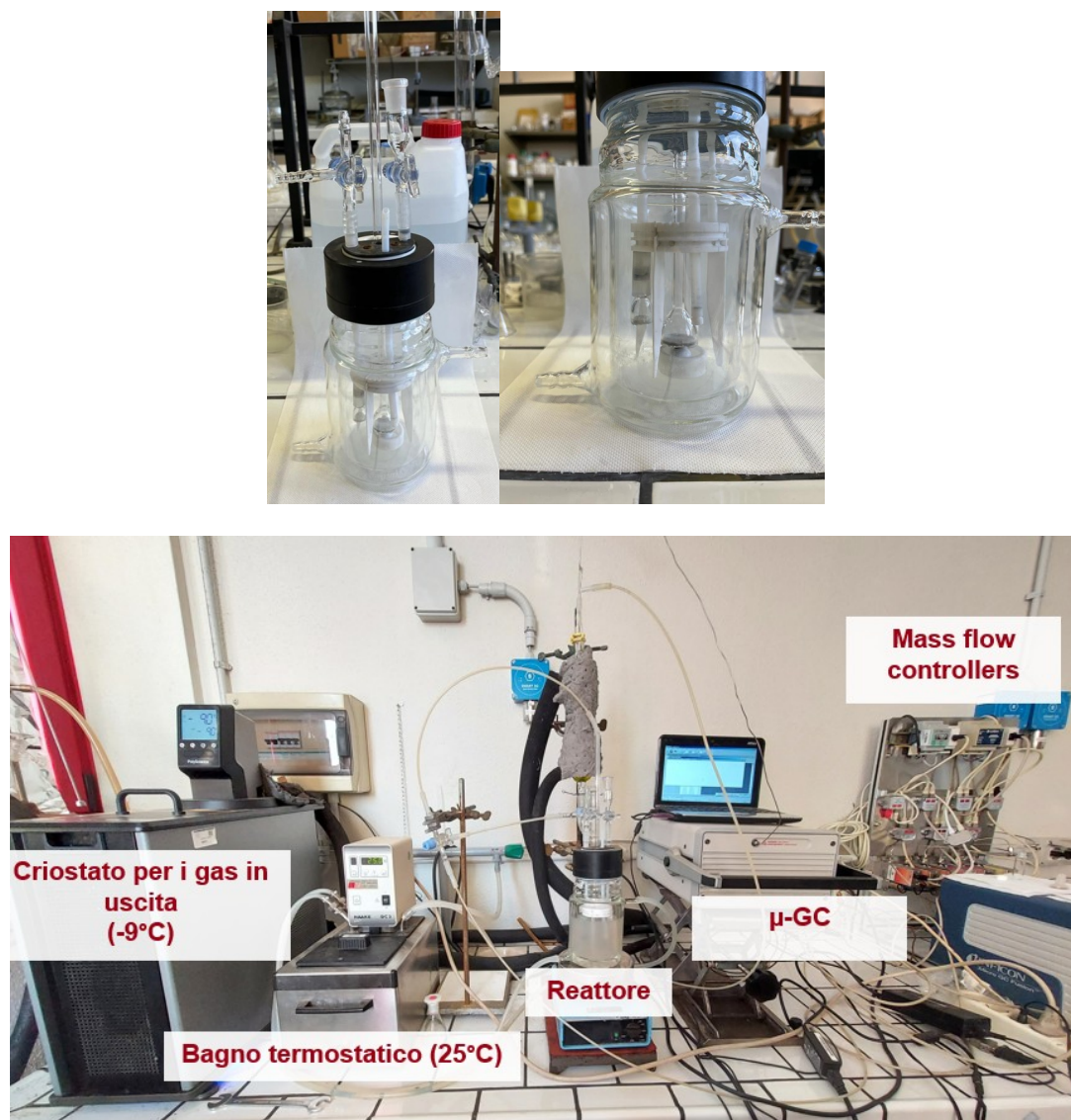


Figura 23. Setup sperimentale per la sintesi diretta. In alto a sinistra il reattore intero, in alto a destra il dettaglio dell'interno del reattore.

All'interno del reattore è introdotta un'ancoretta magnetica ellissoidale al neodimio, inserita in un alloggiamento circolare, che ruota a 1500 rpm per azione di un agitatore

magnetico. L'agitazione vigorosa permette di disciogliere i gas efficacemente nel solvente. Per evitare che i gas rimangano sulla superficie del vortice che si forma a causa dell'agitazione, si utilizzano frangiflutti in teflon collegati al corpo centrale inserito nel reattore. Questi frangiflutti rompono il vortice e mantengono un moto turbolento all'interno del reattore, favorendo ulteriormente la dissoluzione dei gas nella fase liquida (Figura 24). In questo modo si riesce tipicamente ad eseguire i test catalitici in regime cinetico, superando il limite diffusivo rappresentato dalla dissoluzione dei gas.

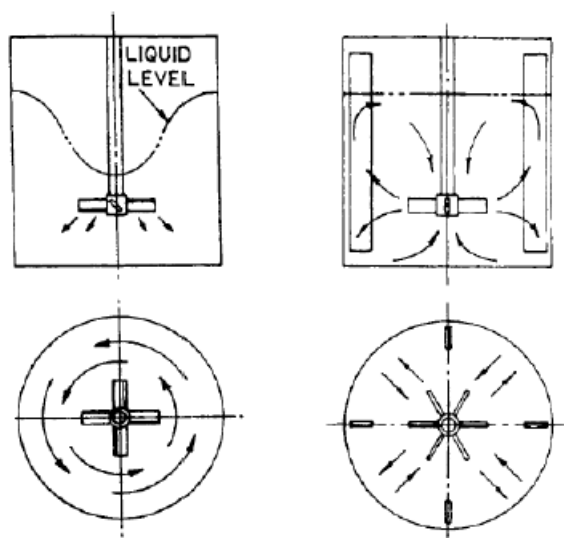


Figura 24. Effetto dei frangiflutti sulla miscela di reazione.

Per garantire la migliore solubilità dei gas si utilizza come solvente il metanolo. H_2 e O_2 sono poco solubili in acqua, mentre sono più solubili in solventi organici. In particolare, tra i solventi organici più utilizzati, il metanolo presenta un'elevata solubilità per questi gas^[86,87] (Tabella 5) ed è adatto anche a sciogliere i promotori della selettività testati in questa Tesi.

Tabella 5. Solubilità di idrogeno e ossigeno in solventi comuni.

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

In metanolo si solubilizza anche l'H₂O₂, si ha un buon rigonfiamento del catalizzatore e si crea un ambiente protico che, come riportato in letteratura, favorisce la formazione di acqua ossigenata^[41].

Prima di un test catalitico il catalizzatore viene rigonfiato per almeno due ore in una miscela analoga al solvente di reazione, in modo tale da far rigonfiare l'intero sistema poroso della resina.

Infine, ogni elemento del reattore è in vetro, rilsan o teflon in modo da evitare la dismutazione dell'acqua ossigenata che viene catalizzata da ioni metallici in soluzione.

3.9 Condizioni di reazione e prestazioni dei catalizzatori

Tutti i test catalitici effettuati in questo lavoro di Tesi sono condotti nelle stesse condizioni, che vengono definite *Condizioni Standard di Reazione*. Tali condizioni sono definite dai seguenti parametri:

- catalizzatore: 100 mg (differenze nelle quantità sono segnalate ogni volta), 1% wt di Pd, rigonfiato per almeno 2 ore prima dell'inizio del test;
- solvente: 300 mL di metanolo (la quantità di promotore aggiunto è indicata volta per volta);
- condizionamento del reattore: si fanno fluire 1 ml/min di H₂ e 24 mL/min di O₂ per due ore prima dell'inizio del test;
- flusso dei gas nel test: 1 ml/min di H₂ e 24 mL/min di O₂;
- temperatura: 25°C;
- pressione: 1 atm;

- temperatura del refrigerante: -9°C;

Nel test catalitico si determinano il consumo cumulativo di idrogeno (espresso in mmol/h) e la quantità di acqua ossigenata prodotta, dal quale è possibile calcolare il consumo istantaneo determinando la pendenza della retta tangente alla curva che descrive il consumo di H₂.

Conoscendo il volume di idrogeno alimentato (1 mL/min che corrisponde a 40.87 µmol/min), il consumo di idrogeno e l'acqua ossigenata prodotta è possibile calcolare la conversione (C) di H₂ (Equazione 21). Nota la quantità di catalizzatore e le moli di H₂O₂ prodotte, è possibile calcolare la produttività (P) (Equazione 22). La selettività (S) è calcolata a partire dal numero di moli di acqua ossigenata prodotta e dall'idrogeno consumato (Equazione 23), mentre la Turn Over Frequency (TOF), che quantifica l'attività di ciascun sito catalitico, è calcolata mediante l'Equazione 24.

$$C = \frac{n_{H_2,cons}}{n_{H_2,IN}} = \frac{Cons_{H_2,int}}{t * \phi_{H_2}} * 100 \quad \text{Eq.21}$$

$$S = \frac{n_{H_2O_2}}{Cons_{H_2,int}} * 100 \quad \text{Eq.22}$$

$$P = \frac{n_{H_2O_2}}{m_{Pd} * \Delta t} \quad \text{Eq.23}$$

$$TOF = \frac{Cons_{H_2,int}}{n_{Pd} * \Delta t} \quad \text{Eq.24}$$

dove $n_{H_2,cons}$ e $n_{H_2,IN}$ rappresentano rispettivamente le moli di H₂ consumati complessivamente al tempo t e le moli totali di H₂ alimentate; $Cons_{H_2,int}$ è il consumo integrato di H₂ (consumo cumulativo); Φ_{H_2} è il flusso di H₂ in mmol/min alimentato nel reattore; $n_{H_2O_2}$ sono le moli di H₂O₂ prodotte; 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 scelti per il calcolo di queste grandezze. La conversione e la selettività sono quantità adimensionali, e sono espresse in percentuale; la produttività è espressa in [mol_{H₂O₂}·Kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹]; il TOF è espresso in [h⁻¹].

3.10 Prestazioni del test catalitico di riferimento

Come in studi precedenti, il catalizzatore commerciale Pd/C 1% wt, con una distribuzione pellicolare del metallo è stato utilizzato come catalizzatore di riferimento. Il catalizzatore, prima di essere utilizzato, viene seccato una notte in stufa a 110°C, in modo da eliminare l'acqua eventualmente presente. Data la sua granulometria molto fine, è necessario porre particolare attenzione durante la manipolazione del catalizzatore secco. In particolare, nel momento in cui si inserisce il catalizzatore nell'apposito collo di vetro, è necessario inserire prima il solvente, e solo successivamente il Pd/C, con cautela e molto lentamente, in modo tale da bagnare il catalizzatore. In questo modo si evitano problemi di microesplosioni che potrebbero incendiare il catalizzatore, dovute all'eventuale contatto tra i gas (attraverso perdite accidentali) e il catalizzatore secco.

Il risultato del test catalitico con Pd/C 1% wt della durata di un giorno e in *Condizioni Standard di Reazione* è riportato in Figura 25.

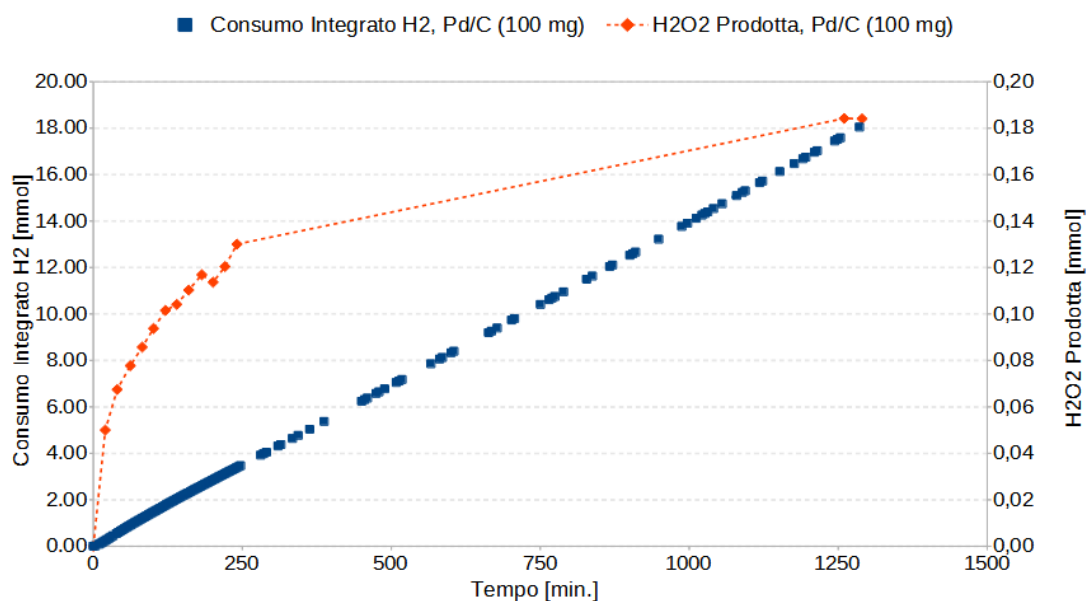


Figura 25. Prestazioni del Pd/C 1%wt, test catalitico di riferimento.

I valori di conversione, selettività, produttività di H₂O₂ e TOF calcolati a diversi tempi di reazione (40', 80', 180' e 1250') per il test catalitico di riferimento con Pd/C 1% wt nelle *Condizioni Standard di Reazione* sono riportati in Tabella 6.

Tabella 6. Prestazioni del Pd/C 1%wt, test catalitico di riferimento.

	Pd/C			
	40'	80'	180'	1250'
C (%)	34.1	35.7	35	34.3
S (%)	12.4	7.4	4.5	1.0
P [mol_{H2O2}·Kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹]	101.2	62.7	38.5	8.6
TOF [h⁻¹]	86.9	90.2	90.2	89.1

Il consumo istantaneo di idrogeno del Pd/C può essere calcolato dalla pendenza della retta del consumo cumulativo. Il consumo istantaneo risulta pressoché costante durante l'intera prova catalitica, e risulta essere pari 0.84 mmol/h (Figura 25), tranne per un breve periodo di induzione nei primi minuti del test, in cui si osserva un incremento del consumo (Figura 26). Il tempo di induzione dipende tipicamente dal tipo di catalizzatore scelto.

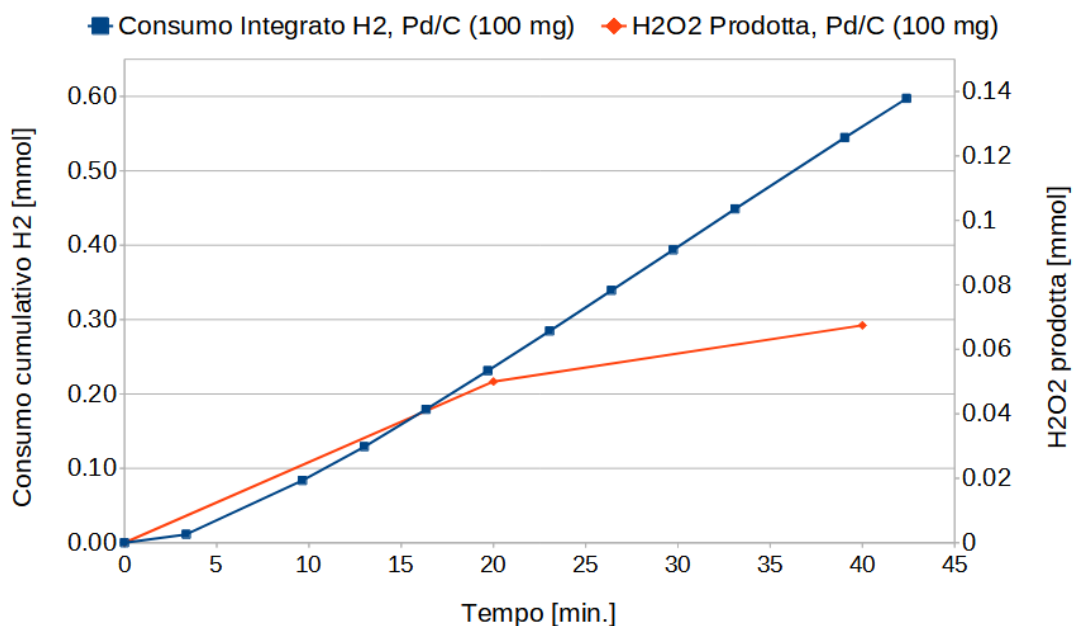


Figura 26. Prestazioni del Pd/C 1% wt, test catalitico di riferimento, minuti iniziali.

Si può notare che il consumo cumulativo aumenta linearmente con il tempo e raggiunge un valore di ca. 18 mmol a fine test. La quantità di acqua ossigenata prodotta, invece, aumenta rapidamente ad inizio del test, per rallentare ed assestarsi

ad un valore di ca. 0.18 mmol a fine test (1250').

In termini di attività catalitica, il Pd/C mostra un buon consumo di idrogeno, con conversione che rimane pressoché costante tra il 34 e il 35% per tutto il test catalitico, ma la selettività verso l'H₂O₂ risulta molto bassa e diminuisce drasticamente durante il test catalitico (12.4% a 40' fino a 1.0% a 1250'). La produttività di perossido di idrogeno è elevata ad inizio test (101.2 mol_{H2O2}·Kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹), mentre diminuisce drasticamente per tempi più lunghi di reazione (8.6 mol_{H2O2}·Kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹). Questo andamento, porta a raggiungere un plateau per la produzione di acqua ossigenata, in accordo con la letteratura^[85]. La forma di questo andamento indica che le velocità di formazione e di consumo di H₂O₂ sono molto simili: l'aumento della concentrazione di acqua ossigenata nella miscela di reazione corrisponde ad un aumento della probabilità che l'H₂O₂ prodotta reagisca a sua volta per dare dismutazione/idrogenazione, formando acqua.

3.11 Determinazione del consumo di idrogeno

In questo lavoro di Tesi sono state preparate due rette di calibrazione per determinare la percentuale molare di idrogeno in uscita dal reattore dall'analisi gascromatografica della miscela gassosa (Paragrafo X.13). La determinazione di una nuova retta di calibrazione è necessaria quando la risposta del gascromatografo, al termine del condizionamento del reattore, non riflette la quantità effettiva di gas che viene inviata al reattore dai mass-flow controller. La calibrazione del μ -GC richiede almeno un giorno per essere completata ed è stata svolta due volte in questo lavoro di Tesi. Le rette di calibrazione sono utilizzabili in due periodi diversi dell'anno, nei quali la temperatura all'interno del laboratorio risulta così diversa da modificare la composizione del gas in uscita dal reattore e, conseguentemente, l'esito della misura cromatografica.

Sono state determinate due rette di calibrazione, rispettivamente in data 11/07/2022 (indicata come calibrazione "estiva") e in data 06/10/2022 (indicata come calibrazione "invernale"). La scelta di questi nomi è legata alle diverse prestazioni dell'apparato sperimentale nei due periodi dell'anno. È stato notato, infatti, che le aree dei picchi cromatografici dipendono chiaramente dalla temperatura della stanza in cui si effettuano i test catalitici. Nel periodo estivo, poiché non è presente un

sistema di condizionamento del laboratorio, la temperatura raggiunge i 34/35°C. In queste condizioni di temperature elevate, il criostato non è in grado di raffreddare il liquido criogenico a -9°C, e l'abbattimento dei vapori di metanolo in uscita dal reattore risulta incompleto. Di conseguenza, durante il campionamento la pompa del μ -GC aspira e inietta in colonna, oltre agli incondensabili H₂, e O₂, anche una piccola quantità di metanolo.

Il metanolo che attraversa le colonne viene assorbito dai setacci molecolari, non provocando quindi un segnale cromatografico. In proporzione, la quantità di H₂ e O₂ che entra nelle colonne è inferiore per la presenza di metanolo. Per questo motivo, nel caso in cui del metanolo sia presente nel volume di gas iniettati nella colonna, l'area del picco cromatografico dell'idrogeno sarà inferiore, a parità di quantità di idrogeno presente nel reattore.

Sperimentalmente, è stata registrata una diminuzione delle aree cromatografiche dell'idrogeno nei periodi più caldi dell'anno, che ha reso necessario ripetere la calibrazione, per ottenere misure affidabili.

Le rette di calibrazione utilizzate in questo lavoro di Tesi sono riportate nelle Figure 27 e 28, insieme ai dati sperimentali corrispondenti (Tabelle 7 e 8).

Tabella 7. Dati utilizzati per la costruzione della retta di taratura "estiva".

Flusso di H₂ [mL/min]	Flusso di O₂ [mL/min]	% H₂ v/v	% O₂ v/v	Area media
0.25	50.00	0.50	99.50	31501.71
0.5	49.50	1.00	99.00	70187.11
1.00	50.00	1.96	98.04	145249.02
1.00	24.00	4.00	96.00	294129.14
1.50	23.50	6.00	94.00	446961.85
2.00	23.00	8.00	92.00	602863.23
2.00	18.00	10.00	90.00	762211.38

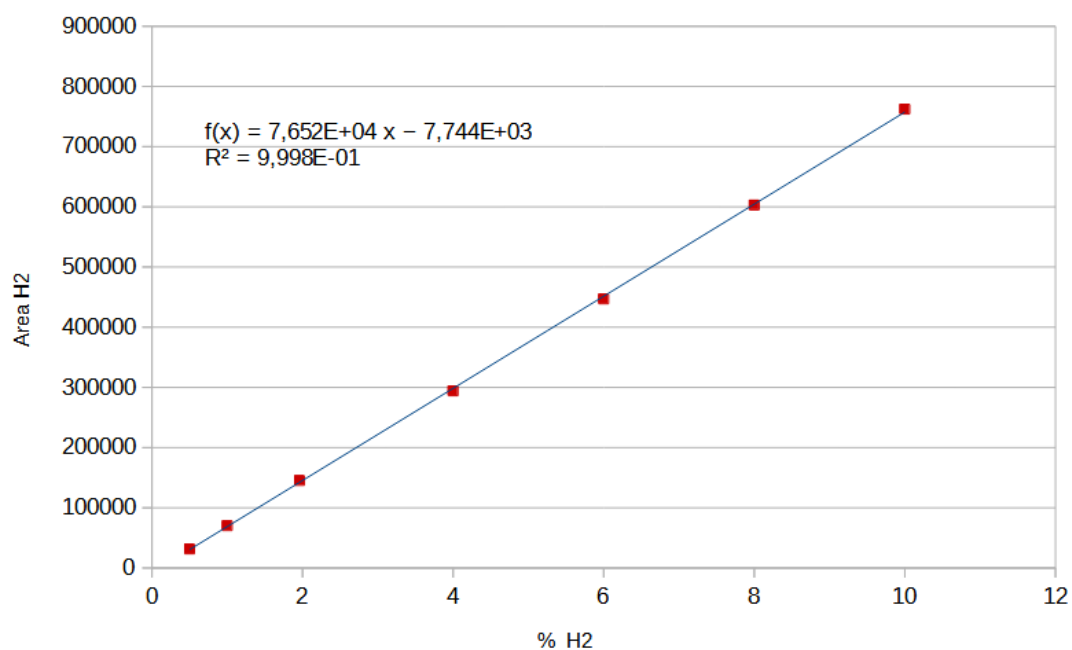


Figura 27. Taratura “estiva” calcolata in data 11/07/2022.

Tabella 8. Dati utilizzati per la costruzione della retta di taratura “invernale”.

Flusso di H ₂ [mL/min]	Flusso di O ₂ [mL/min]	% H ₂ v/v	% O ₂ v/v	Area media
0.25	50.00	0.50	99.50	37861.55
0.5	49.50	1.00	99.00	75992.42
1.00	50.00	1.96	98.04	155415.96
1.00	24.00	4.00	96.00	316436.82
1.50	23.50	6.00	94.00	484839.65
2.00	23.00	8.00	92.00	641641.17
2.00	18.00	10.00	90.00	799379.54

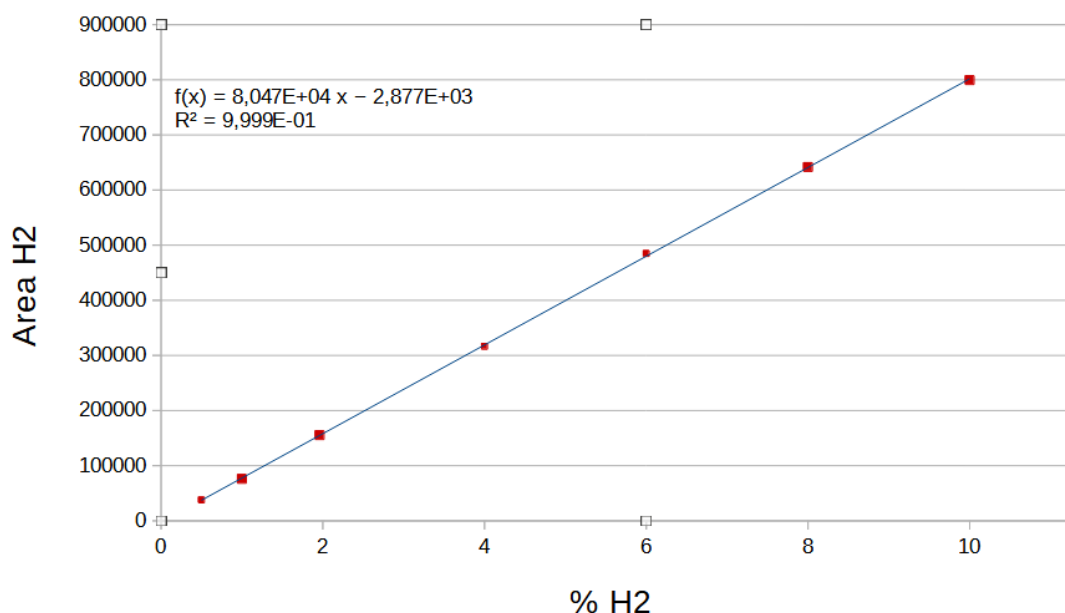


Figura 28. Taratura “invernale” calcolata in data 06/10/2022.

Dalle rette di calibrazione si può notare come allo stesso rapporto tra i gas, corrisponda un'area inferiore nel caso della *taratura estiva* (Area = 294129.14 contro Area = 316436.82).

Per tutti i test catalitici effettuati in questo lavoro di Tesi la calibrazione da utilizzare è stata scelta sulla base del valore di area cromatografica registrata al termine del condizionamento del reattore e prima di iniziare il test catalitico (Paragrafo 5.9). Per ogni test catalitico riportato verrà indicata la retta di taratura utilizzata per l'analisi dei risultati sperimentali.

3.12 Prestazioni di Pd/pDVB-SO₃H

Per valutare l'effetto dei promotori della selettività sulle prestazioni del catalizzatore 1% wt Pd/pDVB-SO₃H (Lotto 20.2.1), è necessario condurre un test catalitico in *Condizioni Standard di Reazione*, in assenza di promotori, da utilizzare come riferimento (Figura 29 e Tabella 9).

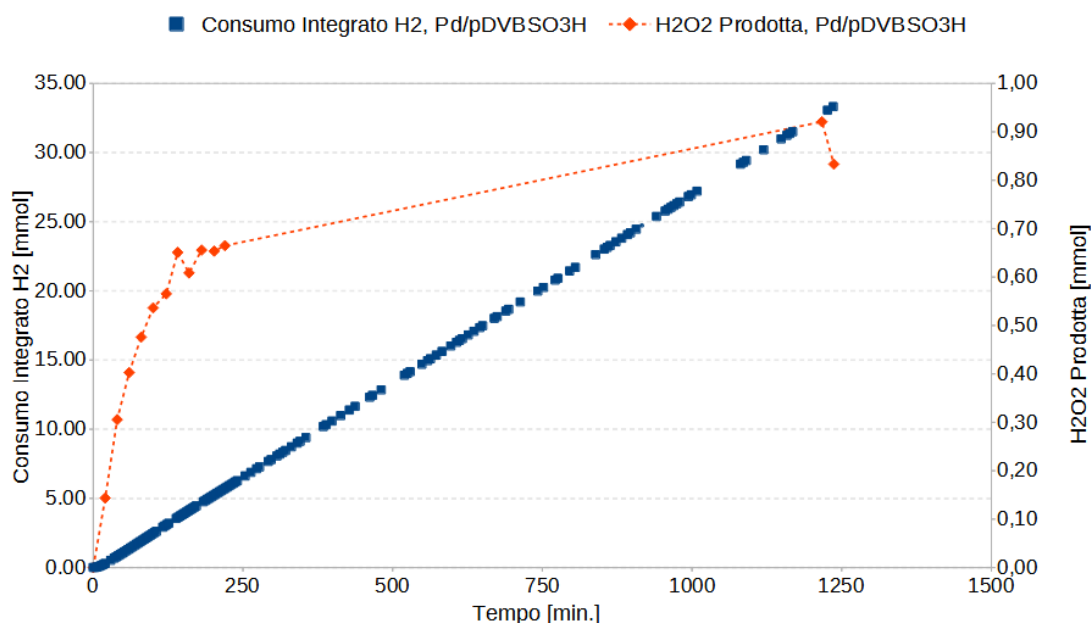


Figura 29. Prestazioni del catalizzatore 1% wt Pd/pDVB-SO₃H, test condotto nelle Condizioni Standard di Reazione.

Tabella 9. Prestazioni del 1% wt Pd/pDVB-SO₃H, test condotto nelle Condizioni Standard di Reazione, taratura "estiva".

	Pd/pDVB-SO ₃ H Lotto 20.2.1			
	40'	80'	180'	1250'
C (%)	49,9	58,0	63,3	65,9
S (%)	35,7	25,5	13,8	2,5
P [mol_{H2O2}·Kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹]	455,7	354,8	216,1	40,2
TOF [h⁻¹]	135,7	148,0	166,7	170,9

Il consumo istantaneo di idrogeno corrisponde alla tangente alla curva del consumo cumulativo. Nei test con Pd/pDVB-SO₃H, si nota come nella maggior parte dei casi questo consumo cumulativo sia lineare per tutto il test, per cui la situazione è molto semplice ed è possibile calcolare il consumo istantaneo considerando tutti i punti della curva.

Il consumo istantaneo di idrogeno per il catalizzatore Pd/pDVB-SO₃H è di 1.63 mmol/h, circa il doppio rispetto al catalizzatore di riferimento Pd/C (0.84 mmol/h). Questo risultato è attribuibile alla struttura mesoporosa del catalizzatore, che permette una migliore diffusione dei gas all'interno del sistema poroso rispetto alla

struttura microporosa del Pd/C. Il consumo cumulativo arriva ad un valore di ca. 34 mmol a fine test (1250'), mentre la quantità di acqua ossigenata prodotta di attesta a 0.9 mmol. Rispetto al catalizzatore di riferimento, si può notare come la produzione di acqua ossigenata sia quasi 5 volte superiore per il catalizzatore su resina solfonica, a fronte di un consumo di idrogeno solo poco più di due volte superiore. Questo comportamento indica come il catalizzatore supportato su resina solfonica non solo sia più attivo, ma sia più selettivo verso la produzione di H₂O₂, soprattutto nelle fasi iniziali del test, come indicano i valori di selettività (25.5% ad 80' contro il 7.4% del Pd/C) e di TOF (166.7 h⁻¹ a 180' contro i 90.2 h⁻¹ del Pd/C). I valori di conversione dell'idrogeno sottolineano ulteriormente questo comportamento, con valori di 49.9 %, 58.0 %, 63.3 % e 65.9 % rispettivamente a 40', 80', 180' e 1250' contro una media di circa 35% per il Pd/C. Il catalizzatore supportato su pDVB solfonato mostra buoni risultati anche in termini di produttività per tutta la durata del test (455.7, 354.8, 216.1 e 40.2 mol_{H₂O₂}·Kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹ rispettivamente a 40', 80', 180' e 1250'), che risultano superiori rispetto al catalizzatore di riferimento per tutti i valori di tempo di reazione considerato.

Le migliori prestazioni del Pd/pDVB-SO₃H possono essere spiegate, oltre sulla base della morfologia mesoporosa, che facilita la diffusione dei reagenti e dei prodotti, anche considerando la presenza di gruppi acidi sulla superficie dei pori interni della resina, che stabilizzano l'acqua ossigenata, come riportato in letteratura^[53,88]. Infatti, è stato proposto da Wilson e Flaherty che il protone partecipi direttamente alla formazione dell'acqua ossigenata, protonando il radicale perossido che si forma sulla superficie della nanoparticella di palladio^[88](Figura 30).

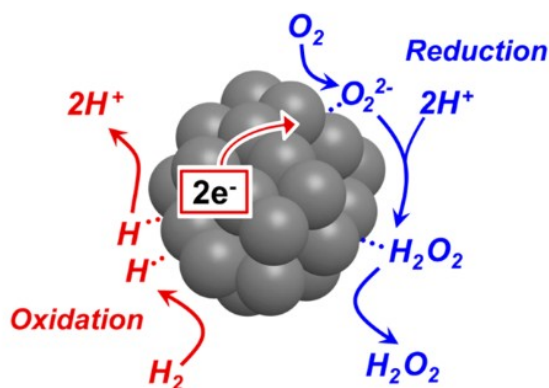


Figura 30. Meccanismo di formazione del perossido di idrogeno sulla superficie delle nanoparticelle di palladio proposto da Wilson et al^[88].

Inoltre, è necessario considerare il fatto che lo stesso supporto polimerico possa partecipare direttamente alla produzione di acqua ossigenata. Questa reattività potrebbe essere simile a quella del cumene nel cosiddetto riarrangiamento di Hock^[89]. Il cumene, infatti, è un composto organico che presenta una struttura molto simile a quella dell'unità ripetitiva del pDVB ed è un intermedio nella sintesi di acetone e fenolo. Nel “processo al cumene”, una molecola di cumene è ossidata con ossigeno e in condizioni blande a cumene idroperossido, in seguito alla formazione di un radicale benzilico terziario^[90] (Figura 31):

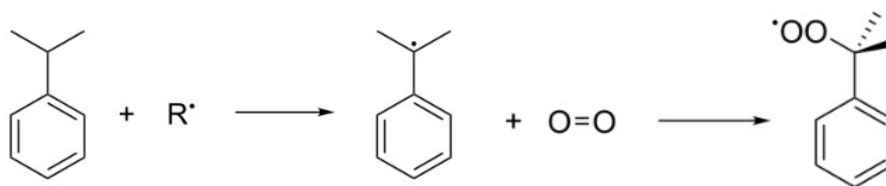


Figura 31. Meccanismo di formazione del radicale benzilico e successiva ossidazione a cumene idroperossido.

Successivamente, si ipotizza che il radicale cumene idroperossido estragga un atomo di idrogeno da una catena vicina, eliminando il radicale idroperossido $\text{HOO}\cdot$ e riformando il radicale benzilico terziario, continuando il processo.

Questa ipotesi è stata verificata in un lavoro di Tesi precedente, in cui è stata riscontrata una produzione significativa di perossido di idrogeno in un test catalitico

condotto in presenza del solo supporto, privo di fase metallica^[91].

3.13 Effetto dell'acetonitrile come promotore di selettività sulle prestazioni di Pd/pDVB-SO₃H

L'acetonitrile (ACN) è un solvente organico molto diffuso e il suo effetto come promotore della selettività nella reazione di sintesi diretta del perossido di idrogeno è riportato in letteratura^[92,93]. Nei lavori di Tesi precedenti a questo, l'effetto dei promotori della selettività era stato indagato impiegando quantità fisse di promotore, tipicamente il 10% v/v nella soluzione di metanolo usata come solvente. In questo Paragrafo verranno discusse le prestazioni del catalizzatore 1% wt Pd/pDVB-SO₃H nella produzione di H₂O₂ in presenza di ACN, a diverse concentrazioni nella miscela di reazione, al fine di valutare quale sia la concentrazione ottimale. L'ACN mostra proprietà leganti verso il palladio(II) e perciò viene considerato un "solvente coordinante"^[94]. Come riportato in lavori di Tesi precedenti^[95] e come proposto da Sandri et al.^[85], ACN agisce come promotore di selettività, formando complessi cationici di palladio (II) del tipo [PdACN₄]²⁺. Di seguito sono riportati i test catalitici, della durata di 2 giorni, effettuati con il catalizzatore 1% wt Pd/pDVB-SO₃H in soluzioni di metanolo contenenti diverse concentrazioni di ACN: 1%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 50% e 100% v/v (Figure 32 e 33, Tabella 10).

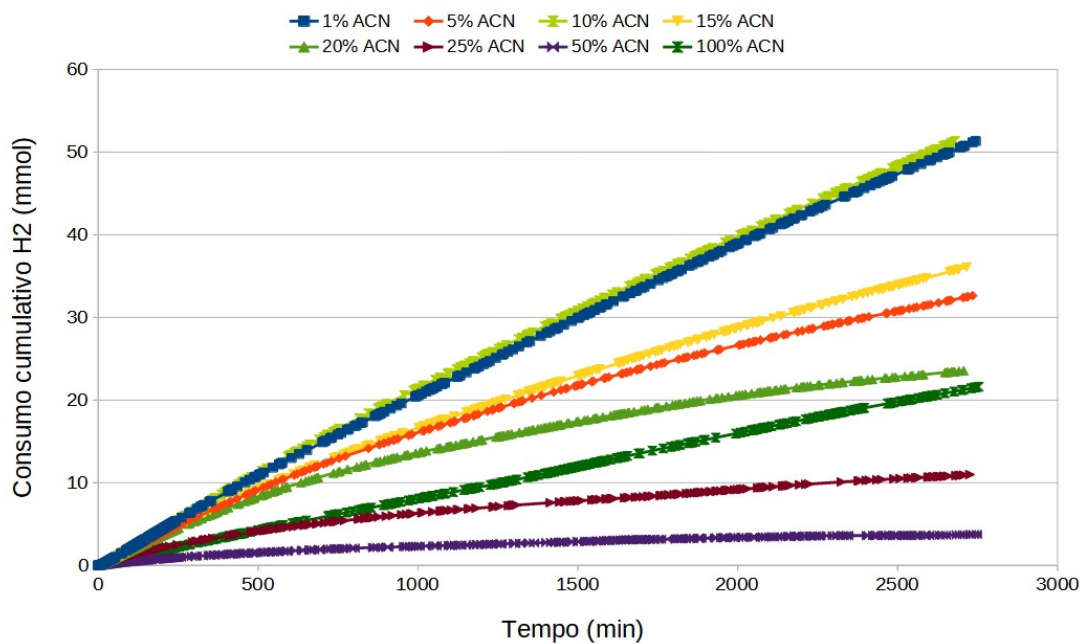


Figura 32. Andamento temporale del consumo cumulativo di idrogeno del catalizzatore 1% wt Pd/pDVB-SO₃H in soluzioni a concentrazione variabile di ACN in metanolo (1%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 50% e 100% v/v).

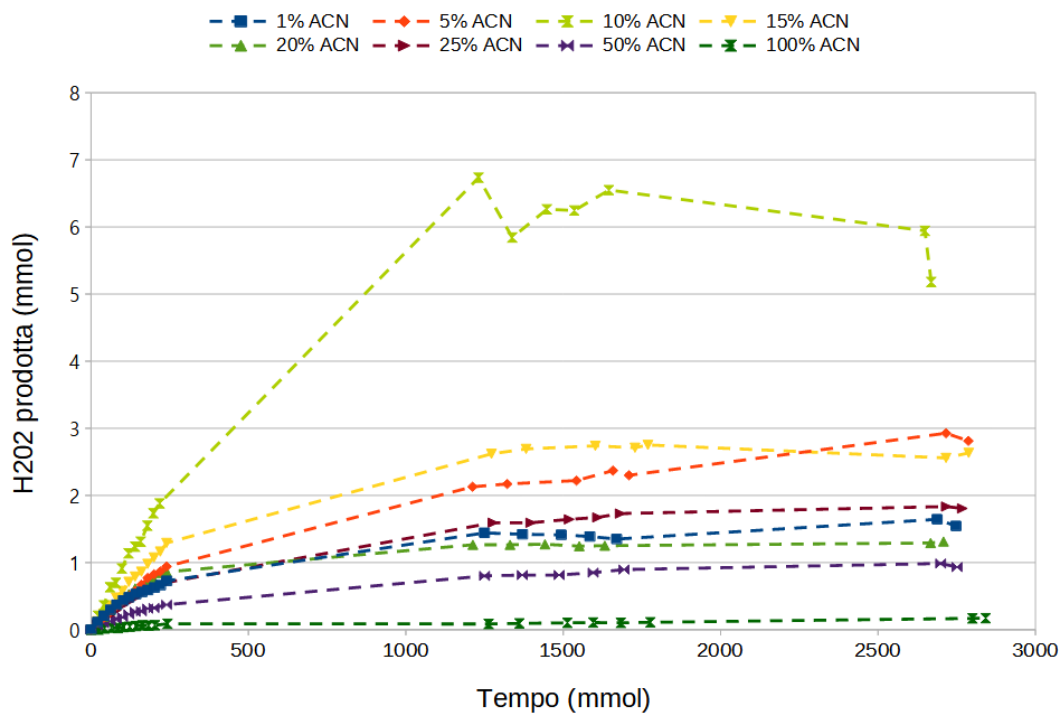


Figura 33. Andamento temporale della quantità di perossido di idrogeno prodotta dal catalizzatore Pd/pDVB-SO₃H in soluzioni a concentrazione variabile di ACN in metanolo (1%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 50% e 100%).

Tabella 10. Prestazioni del 1% wt Pd/pDVB-SO₃H nella sintesi diretta di acqua ossigenata in presenza di quantità variabili di ACN. La misura del consumo di idrogeno è stata determinata con la taratura “invernale” per tutti i test.

	ACN 1%, Lotto 20.1.1				ACN 5% Lotto 20.1.1			
	40'	80'	180'	1440'	40'	80'	180'	1440'
C (%)	42,8	49,2	53,6	48,9	43,0	48,8	51,0	39,6
S (%)	29,6	24,8	15,0	4,9	24,8	22,1	20,5	9,5
P [mol_{H2O2}·Kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹]	305,1	272,3	195,8	56,8	263,5	262,6	257,0	86,4
TOF [h⁻¹]	109,6	116,7	138,6	122,9	112,9	91,2	111,3	99,7
	ACN 10% Lotto 21.2.1				ACN 15% Lotto 20.1.2			
	40'	80'	180'	1440'	40'	80'	180'	1440'
C (%)	41,9	48,9	53,2	50,5	42,8	49,7	52,2	41,7
S (%)	52,7	43,5	39,2	21,0	33,9	29,4	25,4	11,0
P [mol_{H2O2}·Kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹]	525,7	525,6	514,7	257,2	357,3	359,6	326,9	100,9
TOF [h⁻¹]	106,2	128,6	139,5	130,4	112,3	93,4	113,6	112,8
	ACN 20% Lotto 20.1.2				ACN 25% Lotto 20.1.3			
	40'	80'	180'	1440'	40'	80'	180'	1440'
C (%)	42,7	47,7	49,1	31,9	30,0	30,8	29,0	14,4
S (%)	28,3	24,4	19,8	6,8	31,8	29,1	27,2	19,4
P [mol_{H2O2}·Kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹]	293,6	282,9	237,7	52,3	228,9	217,6	192,9	65,0
TOF [h⁻¹]	110,6	123,6	127,8	82,0	76,7	79,6	75,5	35,7
	ACN 50% Lotto 20.1.3				ACN 100% Lotto 20.1.3			
	40'	80'	180'	1440'	40'	80'	180'	1440'
C (%)	12,2	12,5	11,2	5,2	25,9	26,9	25,0	21,5
S (%)	48,1	39,0	37,8	26,9	4,1	2,7	3,3	0,8
P [mol_{H2O2}·Kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹]	144,3	120,2	104,2	32,8	24,4	16,3	19,7	4,0
TOF [h⁻¹]	31,9	32,8	29,3	13,5	63,0	65,5	64,3	56,5

Utilizzando una concentrazione pari all'1% v/v, l'effetto promotore di ACN inizia ad

essere significativo, in accordo con i valori di consumo di H_2 e di produttività di H_2O_2 . Rispetto al test senza promotori, il consumo istantaneo di H_2 è leggermente inferiore (1.13 mmol/h contro 1.63 mmol/h del test con 1% wt Pd/pDVB-SO₃H senza promotori), come il consumo cumulativo a 1250' (ca. 25 mmol contro 34 mmol). La produzione di acqua ossigenata aumenta (ca. 1.4 mmol contro 0.9 mmol a 1250'): nonostante una selettività verso H_2O_2 inferiore ad inizio test (29.6% contro 35.7% a 40'), la diminuzione di questo parametro è molto meno marcata per il test con ACN (ca. 4.9% contro 2.5% a 1250'). Inoltre, un consumo inferiore, e quindi una attività catalitica inferiore verso l'idrogenazione dell' H_2O_2 dovuta ad una maggiore disattivazione, porta ad un aumento della selettività verso il perossido di idrogeno. La produzione di acqua ossigenata, sebbene sia inferiore durante le prime ore del test catalitico (305.1, 272.3, 195.8 contro 455.7, 354.8, 354.8 mol_{H₂O₂}·Kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹ rispettivamente a 40', 80' e 180'), risulta maggiore dopo un giorno (56.8 contro 40.2 mol_{H₂O₂}·Kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹) e raggiunge un valore superiore di plateau a fine test (ca. 1.5 mmol di H_2O_2 prodotte contro 0.9). Il raggiungimento del plateau spiega la diminuzione di selettività e indica che le velocità di formazione e di consumo dell'acqua ossigenata sono molto simili.

L'effetto promotore dell'ACN è evidente nelle fasi iniziali del test catalitico, nei primi 250' in particolare, durante i quali il promotore diminuisce l'attività verso la degradazione del prodotto di interesse, mantenendo al contempo una buona selettività nei suoi confronti; la combinazione di questi effetti porta alla produzione di una quantità maggiore di acqua ossigenata rispetto al test senza promotori. Al fine di comprendere al meglio quale sia la concentrazione ottimale di promotore, saranno riportati gli andamenti di conversione, produttività e selettività a 180' al variare della concentrazione di ACN nella miscela di reazione (Figure 34, 35 e 36).

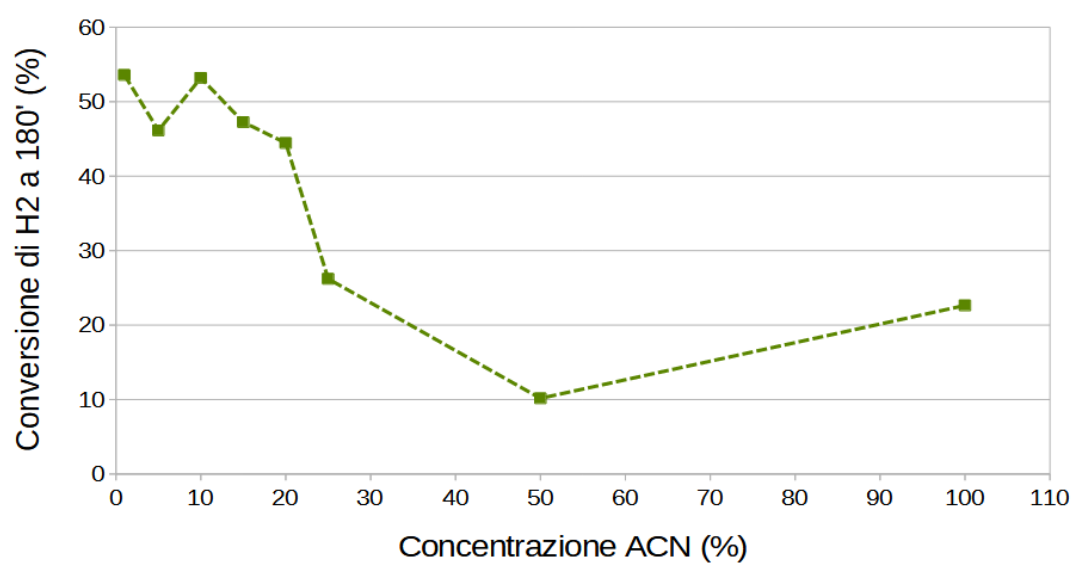


Figura 34. Andamento della conversione di H₂ in funzione della concentrazione del promotore ACN.

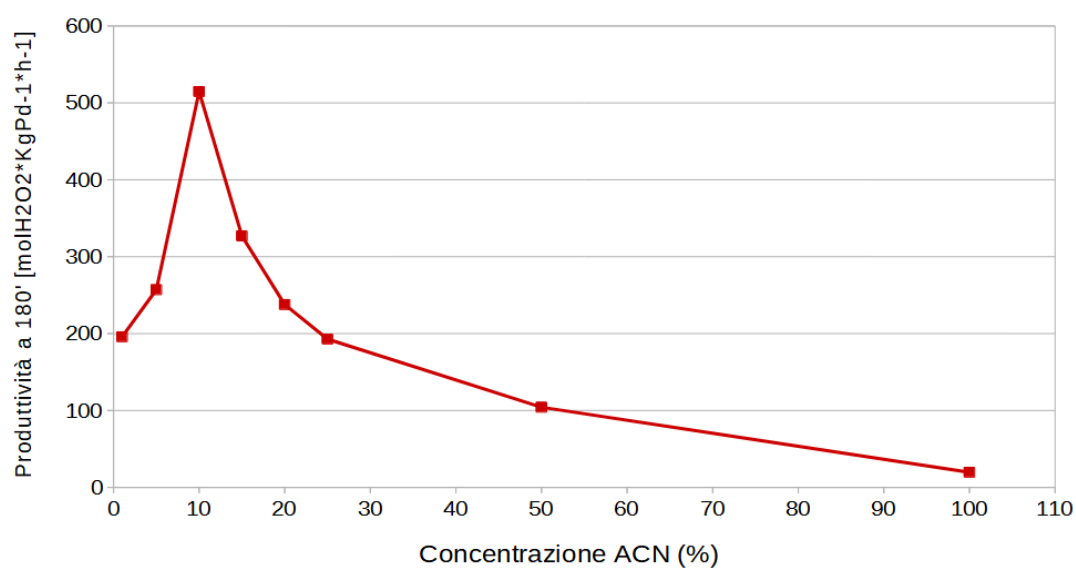


Figura 35. Andamento della produttività in funzione della concentrazione del promotore ACN.

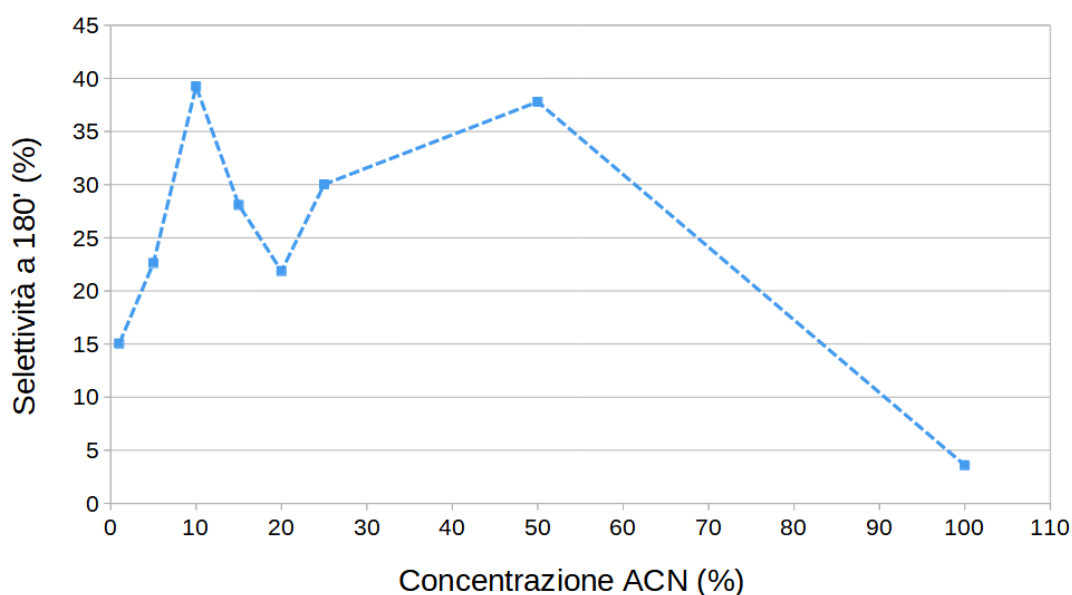


Figura 36. Andamento della selettività in funzione della concentrazione del promotore ACN.

Il consumo cumulativo alla fine dei test varia a seconda della concentrazione di promotore nella miscela di reazione, in particolare risulta pari a 50, 37, 50, 40, 25, 12, 4 e 24 mmol rispettivamente per i test all'1, 5, 10, 15, 20, 25, 50 e 100% v/v, mentre la quantità di acqua ossigenata prodotta a fine dei test vale 1.6, 3, 6, 2.7, 1.3, 1.8, 1 e 0.17 mmol.

Il consumo cumulativo di idrogeno nei diversi test non segue andamenti lineari, ma diminuisce durante la prova catalitica (Figura 32). Saranno valutati i consumi istantanei di idrogeno nei primi 250' dei test, nei quali il consumo di idrogeno ha un andamento quasi-lineare; saranno quindi esclusi i primi minuti di reazione durante i quali si registra un breve tempo di induzione. Il consumo istantaneo maggiore nei primi 250' viene registrato per il test con il 10% v/v di ACN (1.38 mmol/h), che, sulla base dei valori di conversione, selettività e produttività, risulta il test che dà le migliori prestazioni. Infatti, in questo test, si ha la produzione più elevata di acqua ossigenata (ca. 6 mmol a fine test, 2750', a plateau ca. dal minuto 1250, contro ca. 3 mmol del test con 5% v/v di ACN), insieme ai valori più elevati di selettività (39.2% a 180'), conversione (53.2% a 180') e produttività ($514.7 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot \text{Kg}_{\text{Pd}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ a 180'). In particolare, la produttività aumenta notevolmente nel test con il 10% v/v di ACN e diminuisce rapidamente per concentrazioni di promotore più basse e più elevate (Figura 35).

Considerando i risultati di ciascuna prova catalitica (Figura 34), si nota come i valori di conversione di idrogeno diminuiscano all'aumentare della concentrazione di ACN presente in soluzione. Questo andamento può essere spiegato tenendo conto delle capacità leganti dell'ACN nei confronti del palladio. L'ACN, infatti, si comporta da legante neutro nei confronti del palladio(II), formando complessi del tipo $[\text{PdACN}_4]^{2+}$ con i centri di palladio(II) presenti sulla superficie delle nanoparticelle del catalizzatore. L'azione disattivante dell'ACN è più marcata all'aumentare della concentrazione in soluzione. In particolare, si nota come per la concentrazione del 50% v/v l'azione disattivante sia più marcata: il consumo di idrogeno, infatti, è molto basso a fine test (ca. 4 mmol consumate) e la conversione di idrogeno è la più limitata della serie (5.2 %).

Dall'andamento della produttività rispetto la concentrazione di ACN (Figura 35), le migliori prestazioni sono state ottenute nel test con il 10% v/v di ACN. In questo caso, infatti, le produttività in ogni momento del test sono le più elevate (525.6, 525.7, 514.7 e 257.2 $\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot \text{Kg}_{\text{Pd}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ rispettivamente a 40', 80', 180' e 1440'). È interessante notare come la produttività rimanga quasi costante nei primi 180' di reazione e che rimanga elevata anche a 1440', a differenza di tutte le altre prove catalitiche (257.2 contro 100.9 $\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot \text{Kg}_{\text{Pd}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ del test con 15% v/v di ACN, il migliore tra gli altri test).

Infine, l'andamento della selettività a 180' rispetto alla concentrazione di ACN (Figura 36) è leggermente diverso rispetto ai precedenti. I valori più elevati di selettività si registrano, infatti, per i test con 10% e 50% v/v di ACN in soluzione (rispettivamente 39.2 e 37.8%). Inoltre, la selettività sembra aumentare, in modo analogo rispetto alla produttività, fino alla concentrazione di 10% v/v di ACN, per diminuire per concentrazioni più elevate di promotore. Il risultato particolare ottenuto per la concentrazione del 50% v/v di ACN, è attribuito al fatto che il catalizzatore, essendo molto poco attivo verso la conversione di idrogeno (4 mmol consumate a fine test), risulta molto più selettivo verso l' H_2O_2 , nonostante una produzione più bassa rispetto al resto di questi test catalitici.

Per scegliere i promotori di selettività e la loro concentrazione è necessario notare che massimizzare la selettività non rappresenta necessariamente l'unico obiettivo da raggiungere. Infatti, un buon catalizzatore deve essere in grado di essere selettivo e,

allo stesso tempo, deve mostrare una produttività elevata verso il prodotto desiderato. La letteratura suggerisce che l'acqua ossigenata necessiti di un ambiente protico per essere prodotta attraverso la sintesi diretta^[41]. Il test in ACN, che non è un solvente protico, mostra una produzione di acqua ossigenata molto limitata. L'assenza di un ambiente protico sfavorisce la formazione di H₂O₂ in quanto mancano i protoni previsti nel meccanismo della sintesi diretta. La produzione di perossido di idrogeno alla fine di questo test arriva a 0.17 mmol, nonostante un consumo di idrogeno molto elevato di 24 mmol. La selettività verso la formazione di perossido di idrogeno è infatti molto bassa per tutta la durata del test (4.1, 2.7, 3.3, 0.8% rispettivamente a 40', 80', 180' e 1440') ed è la più bassa tra tutti i test presi in considerazione. Sulla base dei valori di consumo di idrogeno e di selettività, si può affermare che la quasi totalità dell'idrogeno consumato sia stato convertito in acqua.

3.14 Possibile meccanismo di promozione della selettività da parte dell'acetonitrile

I promotori di selettività agiscono nella reazione di sintesi diretta in un modo non del tutto chiaro. È noto però che gli alogenuri, che sono leganti per il palladio (II), interagiscono con le nanoparticelle di palladio in modo competitivo con i gas reagenti, bloccando i siti superficiali che sono responsabili dell'idrogenazione del perossido di idrogeno^[96,97]. Questi siti sono responsabili della rottura del legame O-O, che porterebbe inevitabilmente alla formazione di acqua. Inoltre, l'acetonitrile è un solvente coordinante per il palladio, perciò è possibile affermare che nelle condizioni ossidanti in cui si effettuano i test possa formare complessi cationici del tipo [PdACN₄]²⁺ (ben noti e caratterizzati) per reazione con i centri di palladio(II) presenti sulla superficie delle nanoparticelle. Questa reattività porta ad un incremento della selettività verso l'acqua ossigenata e ad una diminuzione del consumo di idrogeno. In lavori di Tesi precedenti è stato notato come l'effetto promotore dell'ACN si verifichi solo quando il supporto catalitico presenta gruppi di scambio cationico^[95]. È stato proposto^[85] che i complessi cationici generati dall'interazione tra Pd(II) e i solventi coordinanti si ancorino sui gruppi solfonici nelle vicinanze delle nanoparticelle di palladio. Il Pd(II) fissato sui gruppi solfonici può essere ridotto dall'idrogeno molecolare presente in soluzione per formare nuove nanoparticelle o

accrescerne altre. Questo meccanismo, denominato di “rilascio e cattura”, porta alla ricostruzione delle nanoparticelle e permette di rimuovere i siti più reattivi, responsabili dell'idrogenazione del perossido di idrogeno (Figura 37).

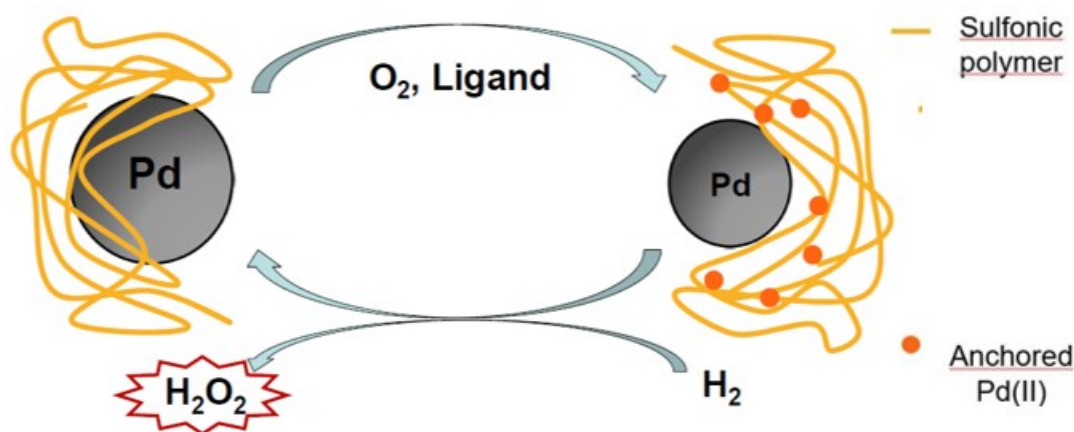


Figura 37. Rappresentazione schematica del meccanismo di promozione della selettività nella sintesi diretta di H_2O_2 in presenza di solventi coordinanti.

Il meccanismo di “rilascio e cattura” comporta la ricostruzione delle nanoparticelle, analogamente quanto succede in presenza di alogenuri^[57]. La ricostruzione e l'evoluzione delle nanoparticelle può essere seguita attraverso la caratterizzazione TEM dei catalizzatori dopo il test catalitico (Figura 38).

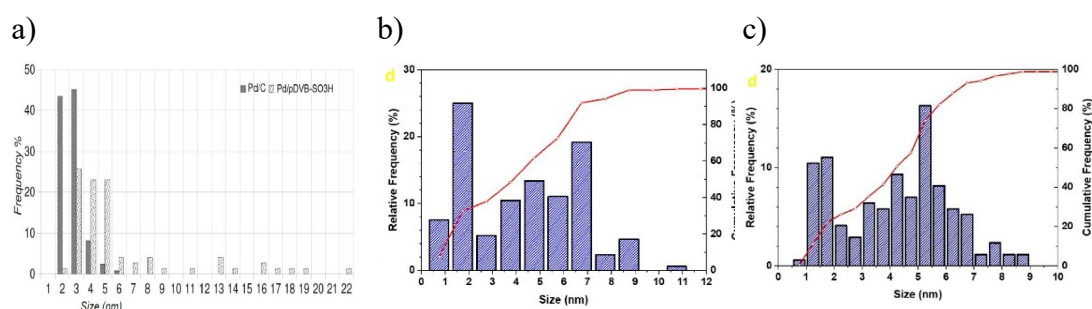


Figura 38. Distribuzione dimensionale delle nanoparticelle di 1% wt Pd/pDVB-SO₃H ottenute da analisi TEM: a) prima del test catalitico; b) dopo il test catalitico senza promotori; c) dopo il test catalitico con 10% ACN.

Il catalizzatore 1% wt Pd/pDVB-SO₃H è caratterizzato da una distribuzione monomodale della dimensione delle nanoparticelle, tra 3 e 6 nm. Questa

distribuzione diventa bimodale dopo il test catalitico: si notano, infatti, due distribuzioni centrate rispettivamente nell'intervallo 1-3 nm e 4-9 nm. Dopo il test in presenza di ACN, si nota come questa distribuzione bimodale sia ancora centrata negli stessi intervalli, ma con un aumento della frazione dimensionale tra 4 e 9 nm, rispetto alla frazione tra 1 e 3 nm. Questa ricostruzione delle nanoparticelle risulta coerente con il meccanismo di rilascio e cattura proposto.

3.15 Effetto dell'acetonitrile come promotore di selettività sulle prestazioni del catalizzatore Pd/C

Per confermare l'ipotesi che il meccanismo di promozione dell'acetonitrile abbia luogo solo in presenza di gruppi acidi, sono state effettuate alcune prove catalitiche con il catalizzatore di riferimento 1% wt Pd/C, in presenza di miscele di reazione con diverso contenuto di ACN. Il catalizzatore viene seccato per una notte prima di ogni test, per eliminare eventuali tracce di acqua adsorbita. In particolare, sono stati effettuati test con concentrazioni di ACN in metanolo pari a 5%, e 25% v/v e, per confronto, sono i risultati del test con il 10% v/v di ACN, condotto nelle *Condizioni Standard di Reazione*, è stato recuperato da un lavoro di Tesi precedente (Figure 39 e 40, Tabella 11).

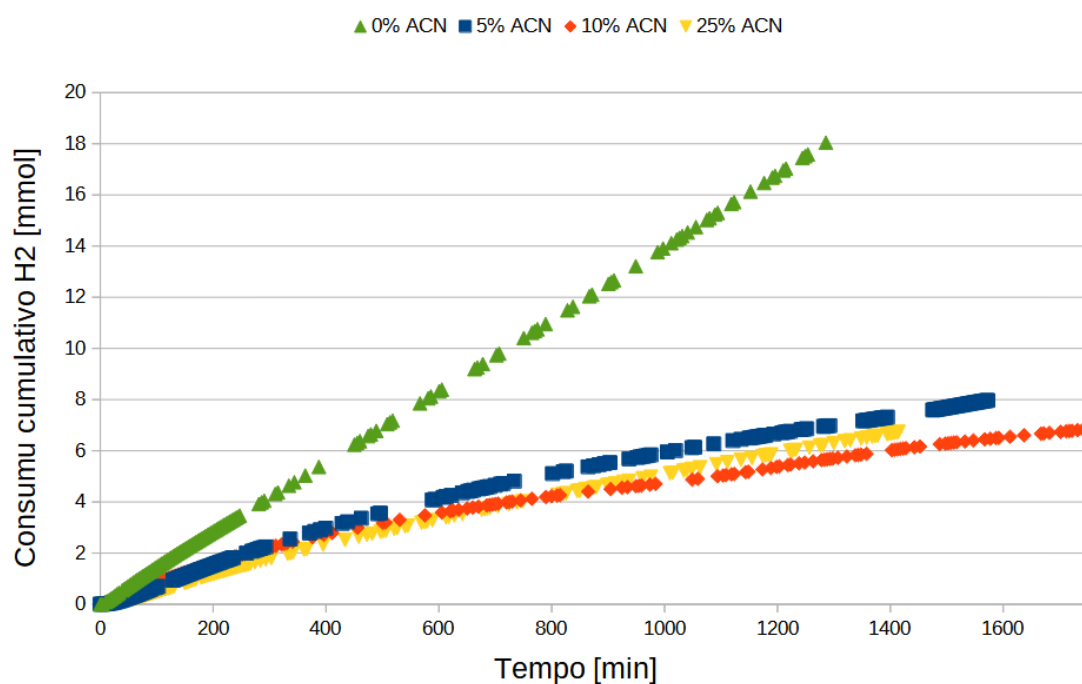


Figura 39. Andamento temporale del consumo cumulativo del catalizzatore 1% wt Pd/C in presenza di ACN in soluzioni a concentrazione variabile di ACN in metanolo (senza ACN, 5%, 10%, 25% v/v).

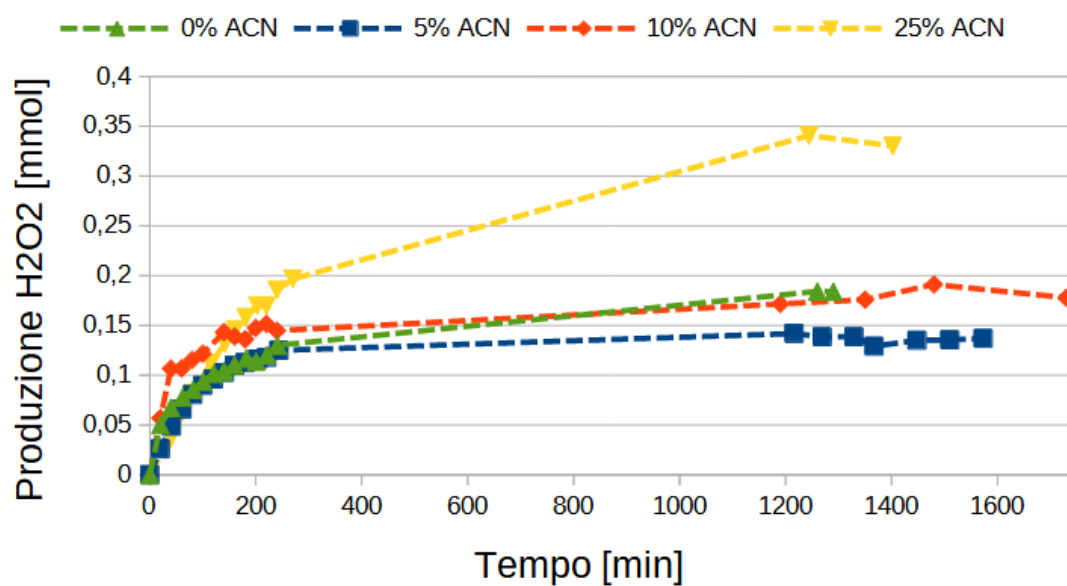


Figura 40. Andamento temporale della quantità di perossido di idrogeno prodotta dal catalizzatore 1% wt Pd/C in soluzioni a concentrazione variabile di ACN in metanolo (senza ACN, 5%, 10%, 25% v/v).

Tabella 11. Prestazioni del 1% wt Pd/C nella sintesi diretta di acqua ossigenata in presenza di quantità variabili di ACN. La misura del consumo di idrogeno è stata determinata con la taratura “invernale” per tutti i test.

	Senza ACN				ACN 5%			
	40'	80'	180'	1250'	40'	80'	180'	1250'
C (%)	34,1	35,7	35,0	34,3	10,2	15,1	18,6	12,6
S (%)	12,4	7,4	4,5	1,0	29,0	16,2	8,2	1,8
P [mol_{H2O2}·Kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹]	101,2	62,7	38,5	8,6	70,9	59,4	37,4	5,6
TOF [h⁻¹]	86,9	90,2	90,2	89,1	26,0	39,1	48,2	33,3
	ACN 10%				ACN 25%			
	40'	80'	180'	1250'	40'	80'	180'	1250'
C (%)	17,7	20,4	19,9	10,6	7,1	10,2	14,3	11,9
S (%)	36,7	17,2	9,2	3,0	32,1	24,3	15,2	5,6
P [mol_{H2O2}·Kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹]	159,6	86,4	45,3	7,8	55,7	61,2	52,2	16,4
TOF [h⁻¹]	46,3	53,5	52,2	27,6	18,5	26,7	36,6	31,3

Il catalizzatore di riferimento 1% wt Pd/C risente in maniera differente della presenza dell'acetonitrile rispetto al 1% wt Pd/pDVB-SO₃H. La produzione di acqua ossigenata in soluzioni con concentrazioni di ACN inferiori o pari al 10% v/v non differisce molto rispetto al catalizzatore non promosso (a fine test ca. 0.13, 0.2 mmol contro 0.18 mmol rispettivamente dei test con 5%, 10% v/v e senza ACN) (Figura 40). La maggiore differenza risiede nel consumo di idrogeno, che risulta inferiore per i test in presenza di ACN, con il conseguente leggero aumento della selettività. Questo aumento della selettività è più marcato quando la concentrazione di ACN è pari al 25% v/v. In questo caso, infatti, la produzione di acqua ossigenata rispetto al test senza promotore è quasi raddoppiata (ca. 0.35 mmol contro 0.18 mmol a fine test), mentre la selettività a fine test risulta del 5% contro l'1% del test senza ACN. In generale, la selettività in questi test è minore rispetto ai valori ottenuti utilizzando come catalizzatore 1% wt Pd/pDVB-SO₃H promosso dall'ACN. In particolare, si nota (Figura 40) come la produzione di acqua ossigenata sia aumentata notevolmente, arrivando a plateau già intorno ai 180-200'. Le selettività calcolate,

sebbene elevate ad inizio test (29%, 36.7% e 32.1% rispettivamente per i test a concentrazione 5%, 10% e 25% v/v ACN), crollano velocemente a valori molto bassi già dopo 3 ore di reazione (8.2%, 9.2% e 15.2% rispettivamente), per azzerarsi dopo un giorno (1.8%, 3% e 5.6% rispettivamente). L'andamento della selettività verso H_2O_2 appare completamente diverso rispetto alle prove con il catalizzatore supportato su resina solfonica: in questo caso, non si registra un andamento a campana nell'intervallo di concentrazioni analizzate, bensì si nota come la selettività aumenti con la concentrazione di ACN in soluzione (Figura 36). Questo andamento suggerisce che l'effetto di promozione di ACN sulla selettività della reazione di sintesi diretta sia diverso se si utilizza come catalizzatore Pd/C o catalizzatori di palladio supportati su resine solfoniche.

È importante notare che la promozione della selettività è molto meno marcata da parte di solventi coordinanti nel caso di Pd/C rispetto a 1% wt Pd/pDVB-SO₃H. Inoltre, la produttività di Pd/C nelle condizioni di reazione trattate in questo Paragrafo è molto più limitata rispetto a quella del 1% wt Pd/pDVB-SO₃H promosso in condizioni ottimali (10% v/v ACN in metanolo).

3.16 Effetto dell'acido citrico come promotore della selettività per la reazione di sintesi diretta di H_2O_2

In questo lavoro di Tesi sono state valutate le prestazioni del catalizzatore di palladio supportato su polidivinilbenzene solfonato in presenza di acido citrico come promotore di selettività. L'acido citrico è un acido tricarbossilico di struttura riportata in Figura 41.

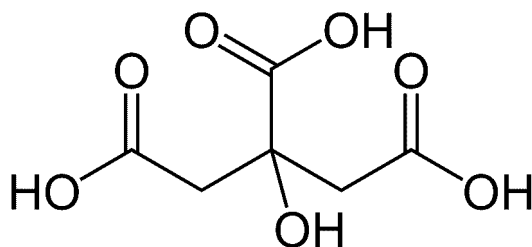


Figura 41. Struttura dell'acido citrico.

L'acido citrico è un composto chimico molto diffuso e molto importante per piante e

animali, dal momento che gioca un ruolo importante nella produzione di energia per gli organismi attraverso il ciclo di Krebs^[3]. È presente in concentrazioni non trascurabili nel plasma del sangue ed è responsabile per la cattura di numerosi metalli collegati al metabolismo delle piante. Presenta tre costanti di dissociazione acida in acqua: $pK_{a1} = 3.13$, $pK_{a2} = 4.76$ e $pK_{a3} = 6.40$ ^[98]. Questo composto si comporta da legante per i metalli nella sua forma deprotonata, ovvero in forma di citrato, grazie ai gruppi carbossilato. È molto diffuso il suo utilizzo come riducente e stabilizzante nella produzione di nanoparticelle d'oro, utilizzate in numerose applicazioni come sensori^[99].

Sono stati effettuati dei test catalitici in condizioni differenti rispetto alle *Condizioni Standard di Reazione* (Paragrafo 3.9), variando la quantità di catalizzatore e mantenendo costante la quantità di promotore. Questa scelta è dovuta a due motivi principali: il primo è legato al pH della miscela di reazione, che varia a seconda della quantità di acido immesso. Inoltre, in letteratura non sono riportati molti studi riguardanti il comportamento di questo composto in soluzioni non acquose, in particolare in metanolo, per cui la dissociazione non è nota.

Verranno dunque indagate le prestazioni di sistemi contenenti diverse quantità (10, 20, 40, 100 mg) di catalizzatore 1% wt Pd/pDVB-SO₃H, in presenza di acido citrico (ca. 18 mg, 10 volte le moli di Pd presenti sulla resina).

I risultati dei test catalitici, della durata di 2 giorni, effettuati con il catalizzatore 1% wt Pd/pDVB-SO₃H in metanolo sono riportati nelle Figure 42 e 43 e nella Tabella 12.

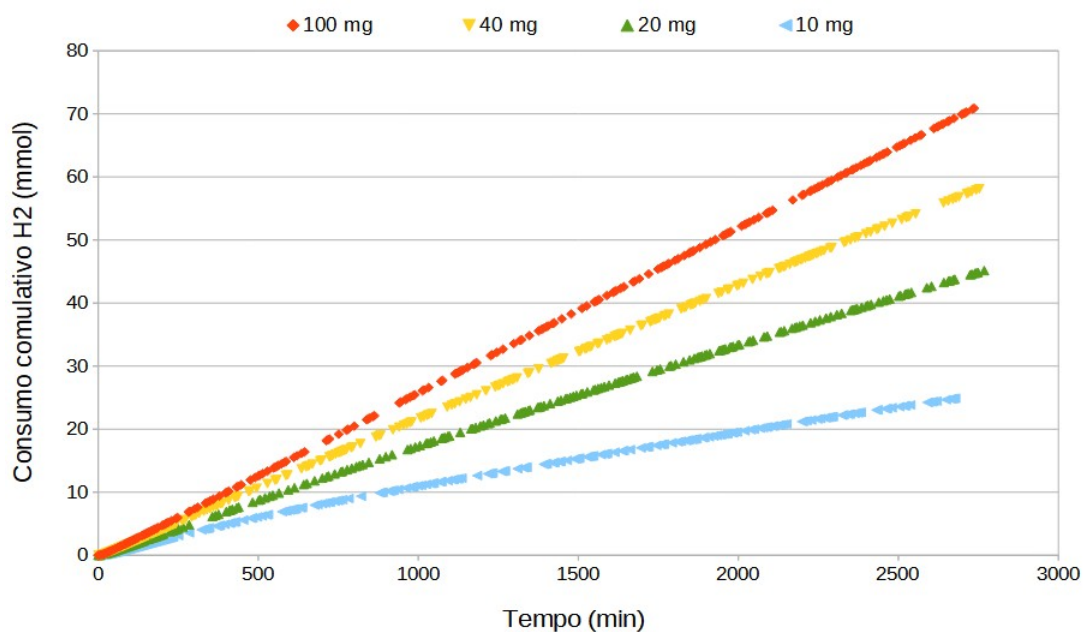


Figura 42. Andamento temporale del consumo cumulativo di idrogeno del catalizzatore 1% wt Pd/pDVB-SO₃H, impiegato in quantità variabili (100, 40, 20, 10 mg) in presenza di acido citrico (18 mg) in metanolo.

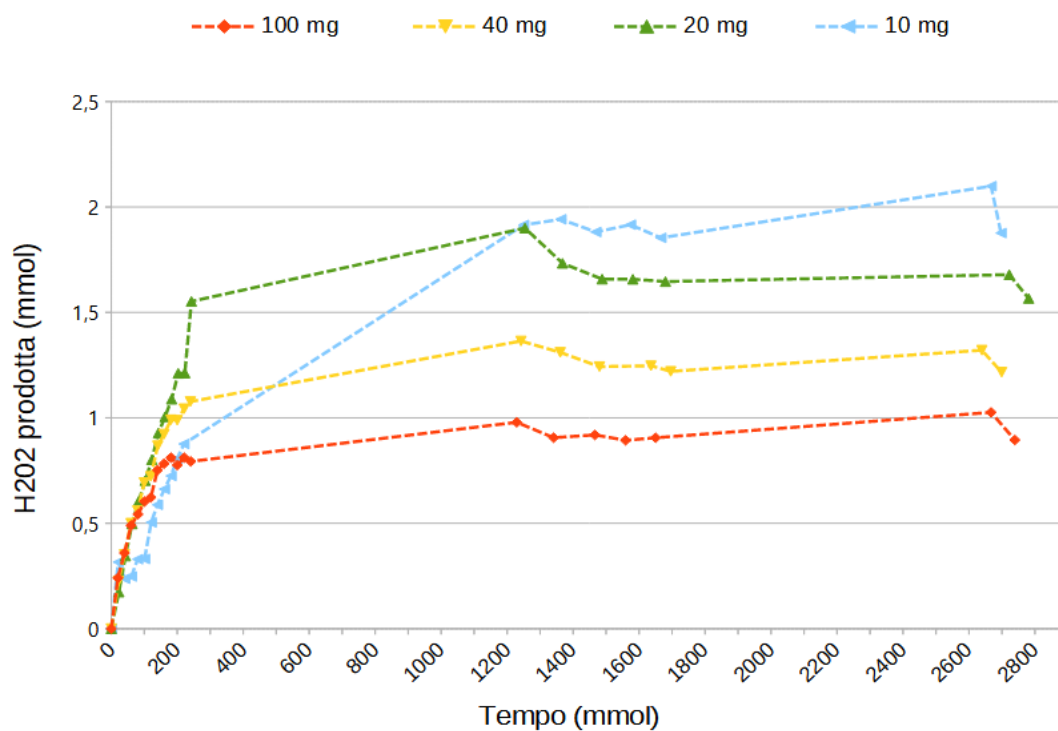


Figura 43. Andamento temporale della quantità di perossido di idrogeno prodotto nei test a diversa quantità di 1% wt Pd/pDVB-SO₃H (100, 40, 20, 10 mg) in presenza di acido citrico (18 mg) in metanolo.

Tabella 12. Prestazioni del 1% wt Pd/pDVB-SO₃H in diverse quantità, nella sintesi diretta di acqua ossigenata in presenza di acido citrico (18 mg). La misura del consumo di idrogeno è stata determinata con la taratura “invernale” per tutti i test.

	100 mg Lotto 17.1.1				40 mg Lotto 17.1.1			
	40'	80'	180'	1440'	40'	80'	180'	1440'
C (%)	43,67	51,64	57,36	63,32	42,09	49,48	54,50	58,09
S (%)	50,05	32,40	18,91	2,45	50,93	34,43	24,79	3,64
P [mol_{H2O2}· Kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹]	527,85	394,14	263,60	36,87	1294,43	1028,79	804,79	112,08
TOF [h⁻¹]	112,24	129,45	148,31	160,10	270,46	318,01	345,42	361,31
	20 mg Lotto 17.1.1				10 mg Lotto 21.2.1			
	40'	80'	180'	1440'	40'	80'	180'	1440'
C (%)	35,60	40,45	44,64	46,00	17,00	23,88	29,64	25,21
S (%)	57,85	45,25	33,19	6,14	84,83	41,99	33,06	12,68
P [mol_{H2O2}· Kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹]	2406,06	2168,09	1784,36	334,24	3366,36	2399,53	2331,34	746,01
TOF [h⁻¹]	442,61	509,89	572,06	579,34	422,32	608,20	750,50	626,35

Il consumo istantaneo di idrogeno, calcolato dopo il periodo di induzione (da 200' a fine test) risulta di 0.82, 1.09, 1.42 e 1.56 mmol/h, rispettivamente per i test a 10, 20, 40 e 100 mg di catalizzatore. La produzione di acqua ossigenata a fine test risulta di ca. 2.1, 1.65, 1.3 e 1 mmol, rispettivamente per i test a 10, 20, 40 e 100 mg. Questo risultato non è del tutto sorprendente, in quanto aumentando la quantità di catalizzatore, aumenta il numero di siti attivi presenti nel sistema catalitico e, di conseguenza, anche il consumo di idrogeno. D'altra parte, la disponibilità di un numero di siti catalitici elevato aumenta la velocità delle reazioni di idrogenazione a carico, non solo di O₂, ma anche di H₂O₂, con una diminuzione netta della produttività e della selettività del processo.

I risultati raccolti mostrano andamenti opposti per le curve di consumo di H₂ e di produzione di H₂O₂. Si nota, infatti, come a una minore quantità di catalizzatore corrisponda una maggiore produzione del prodotto di interesse e un minore consumo

di idrogeno, mentre a maggiori quantità di catalizzatore si nota un consumo maggiore a discapito di una produzione inferiore. La conversione di idrogeno diminuisce diminuendo la quantità di catalizzatore utilizzato (57.36%, 54.50%, 44.64% e 29.64% rispettivamente per i test con 100, 40, 20 e 10 mg di catalizzatore a 180'), con un aumento corrispondente della selettività (18.91%, 24.79%, 33.19% e 33.06% rispettivamente, a 180'), tranne per i test con 20 e 10 mg che mostrano valori simili. Ad inizio test (40') il valore maggiore di selettività viene registrato nel test con 10 mg di catalizzatore (84.83%), che presenta anche le migliori prestazioni a livello di produttività e TOF. In particolare, i valori di produttività a 180', cioè quando la produzione di acqua ossigenata non è ancora arrivata a plateau e il periodo di induzione è stato superato, valgono $2.63 \cdot 10^2$, $8.05 \cdot 10^2$, $1.78 \cdot 10^3$ e $2.3 \cdot 10^3$ $\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot \text{Kg}_{\text{Pd}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ rispettivamente per i test con 100, 40, 20 e 10 mg di catalizzatore, mentre il TOF è pari rispettivamente a $1.48 \cdot 10^2$, $3.45 \cdot 10^2$, $5.72 \cdot 10^2$ e $7.50 \cdot 10^2$ h^{-1} . È interessante come, alla fine del test catalitico, la selettività diminuisca drasticamente per tutte le quantità di catalizzatore (2.45%, 3.64%, 6.14% e 12.68% rispettivamente), mentre la conversione di idrogeno sia massima per ogni test (63.32%, 58.09%, 46.00% e 25.21% rispettivamente); fa eccezione il test con 10 mg di catalizzatore che si assesta ad un valore inferiore del 4% rispetto al valore massimo ottenuto a 180' (29.64%). Questi andamenti suggeriscono il raggiungimento di un equilibrio tra la formazione e il consumo di H_2O_2 e che l'acido citrico induca una diminuzione drastica della selettività.

I risultati ottenuti indicano che l'acido citrico può agire come promotore della selettività nella reazione di sintesi diretta del perossido di idrogeno, anche se il meccanismo non risulta ancora del tutto chiaro. Per descrivere più in dettaglio le proprietà promotrici del citrato è necessario condurre ulteriori studi, che includano per esempio alcuni test catalitici con quantità variabili di catalizzatore 1% wt Pd/pDVB-SO₃H, in assenza di acido citrico, da confrontare con i risultati raccolti in questo lavoro di Tesi.

3.17 Possibile meccanismo di promozione della selettività da parte dell'acido citrico

In questo lavoro di Tesi è stato studiato il comportamento dell'acido citrico come

promotore della selettività per la reazione di sintesi diretta dell'acqua ossigenata. L'acido citrico può comportarsi da legante per gli atomi di superficie delle nanoparticelle di palladio, attraverso l'anione carbossilato. Su queste basi è ragionevole presumere per il citrato un meccanismo analogo a quello proposto per altri leganti per Pd(II) come gli alogenuri e l'acetonitrile.

È importante considerare che in soluzione di metanolo l'acido citrico può andare incontro ad una reazione di esterificazione in presenza di resine a scambio ionico acide. Le resine a scambio cationico, in particolare il polidivinilbenzene solfonato, sono in grado di catalizzare la reazione di esterificazione di acidi carbossilici in presenza di un alcol (Paragrafo 1.8). In particolare, si ottengono elevate conversioni proprio in presenza di metanolo^[78]. La reazione di esterificazione porta al consumo del promotore, e alla formazione degli esteri metilici del citrato. E' ragionevole ipotizzare che aumentando la quantità di catalizzatore presente in soluzione, aumenti l'attività della resina solfonata verso la reazione di esterificazione e quindi il consumo del promotore. Questa ipotesi è in linea con i risultati dei test catalitici, che mostrano la maggiore produzione di acqua ossigenata nei test condotti con la minore quantità di catalizzatore (ca. 2 e 1.6 mmol di H₂O₂ a fine test rispettivamente per i test con 10 e 20 mg di catalizzatore), e la minore produzione nel test a maggiore quantità di catalizzatore (1 mmol di H₂O₂ a fine test per il test con 100 mg). È interessante notare come la promozione della selettività sia quasi nulla per quest'ultimo test, nel quale si ottiene quasi la stessa quantità di acqua ossigenata rispetto al catalizzatore 1% wt Pd/pDVB-SO₃H in assenza di promotori (ca. 1 mmol contro ca. 0.9 mmol a 1250').

3.18 Effetto del citrato sulle prestazioni del catalizzatore Pd/pDVB-SO₃H

Per confronto, è stato condotto un test catalitico nelle *Condizioni Standard di Reazione*, utilizzando citrato di sodio nelle stesse quantità molari rispetto all'acido citrico utilizzato nei test trattati nel Paragrafo 3.16 (27.4 mg). poiché il citrato di sodio non è solubile in metanolo puro, è stato sciolto in 15 mL di acqua deionizzata prima di essere inserito nella miscela di reazione. I risultati del test catalitico con il catalizzatore 1% wt Pd/pDVB-SO₃H, in presenza di citrato di sodio, in metanolo

sono riportati in Figura 44.

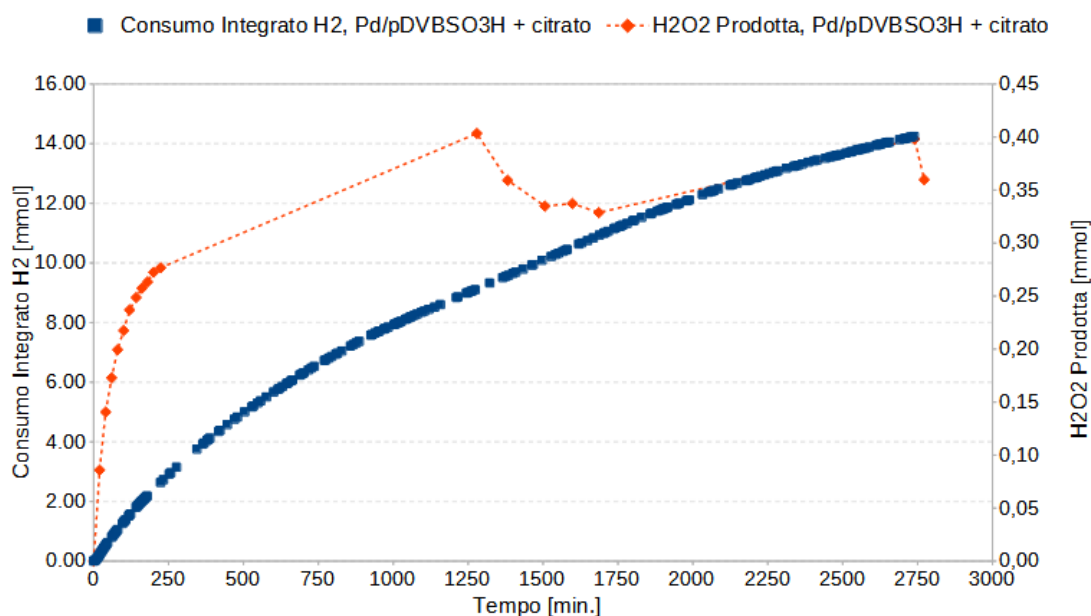


Figura 44. Andamento temporale del consumo cumulativo di idrogeno e della produzione di acqua ossigenata del catalizzatore 1% wt Pd/pDVB-SO₃H, in presenza di citrato di sodio (27.4 mg).

I valori di conversione, selettività, produttività di H₂O₂ e TOF determinati a diversi tempi di reazione per il catalizzatore 1% wt Pd/pDVB-SO₃H, in presenza di citrato di sodio (27.4 mg) sono riportati in Tabella 13.

Tabella 13. Prestazioni del 1% wt Pd/pDVB-SO₃H in presenza di citrato di sodio (27.4 mg). La misura del consumo di idrogeno è stata determinata con la taratura "invernale".

	Pd/pDVB-SO ₃ H (Lotto 21.2.1) + citrato di sodio (27.4 mg)			
	40'	80'	180'	1440'
C (%)	33,66	33,79	31,35	17,56
S (%)	25,44	17,91	11,49	3,49
P [mol_{H₂O₂}·Kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹]	210,30	149,12	87,56	15,55
TOF [h⁻¹]	87,98	88,60	81,10	47,39

Il consumo cumulativo di idrogeno non aumenta in modo lineare durante il test catalitico. Infatti, il consumo istantaneo di H₂ con il catalizzatore 1% wt Pd/pDVB-SO₃H in presenza di citrato di sodio come promotore è di 0.73 mmol/h nella parte

iniziale del test (da 0 a 250'), diminuisce velocemente assestandosi su un valore di 0.26 mmol/h (da 1000 a 2000'), per assestarsi su un valore di 0.16 mmol/h a fine test (da 2000 a 2750'). Alla fine del test il consumo di idrogeno è pari a 14 mmol, mentre l'acqua ossigenata prodotta è ca. 0.4 mmol. Questi risultati, confrontati con quelli del test con il catalizzatore 1% wt Pd/pDVB-SO₃H in assenza di promotori (33 mmol di H₂ consumate e 0.9 mmol di H₂O₂ prodotte a 1250') indicano che il citrato di sodio non agisce come promotore della selettività, ma anzi inibisce la formazione del prodotto di interesse. La conversione di H₂ diminuisce nel tempo, restando stabile solo nei primi minuti della reazione (33.66%, 33.79%, 31.35% e 17.56% rispettivamente a 40', 80', 180' e 1440'). Allo stesso modo, la selettività, del 25.44% inizialmente (40'), diminuisce drasticamente fino al valore di 3.49% a 1440'. La produttività assume valori che diminuiscono con l'andamento della prova catalitica, di 210.3, 149.12, 87.56, 15.55 mol_{H₂O₂}·Kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹ rispettivamente a 40', 80', 180' e 1440', mentre un'attività catalitica bassa è mostrata da valori di TOF di 87.98, 88.60, 81.10 e 47.39 h⁻¹ rispettivamente. Si nota una diminuzione drastica dell'attività catalitica il secondo giorno (a 1440'), con un valore di produttività quasi quindici volte inferiore rispetto all'inizio del test e un valore di TOF quasi dimezzato.

La minore attività del catalizzatore 1% wt Pd/pDVB-SO₃H in presenza del citrato di sodio potrebbe essere dovuta alla neutralizzazione dei gruppi solfonici acidi della resina solfonica, dopo lo scambio ionico con gli ioni sodio del citrato inserito in soluzione. Per confermare questa ipotesi, è necessario svolgere ulteriori studi: in particolare, potrebbe essere interessante svolgere alcuni test di controllo utilizzando il catalizzatore 1% wt Pd/pDVB-SO₃H in forma sodica, preparato a partire dalla resina solfonica, neutralizzata per trattamento con una soluzione di idrossido di sodio e metallata secondo le procedure descritte nel Paragrafo 5.7.

3.19 Effetto del DMF sulle prestazioni del catalizzatore Pd/pDVB-SO₃H

In questo Paragrafo verrà discusso l'effetto della N,N-dimetilformammide come promotore della selettività per la reazione di sintesi diretta del perossido di idrogeno. La N,N-dimetilformammide (DMF) è un solvente organico comune^[100], ed è già stata studiata in lavori di Tesi precedenti a questo come promotore per questa reazione, in

particolare utilizzando soluzioni al 10% v/v in metanolo. Come l'ACN, questo solvente ha proprietà coordinanti, che esplica attraverso l'impiego dell'ossigeno carbonilico come atomo donatore^[94]. Sulla base dei risultati raccolti per ACN, è quindi ragionevole attendersi che anche la DMF possa promuovere la selettività della reazione di sintesi diretta. In questo lavoro di Tesi sono state studiate le prestazioni di soluzioni di DMF al 5 e al 25% v/v in metanolo, in modo da descrivere in modo più dettagliato l'effetto cocatalitico di questa specie. I risultati dei test catalitici ad un giorno (ca. 1300') condotti nelle Condizioni Standard di Reazione, con il catalizzatore 1% wt Pd/pDVB-SO₃H in presenza di soluzioni al 5 e al 25% v/v di DMF in metanolo sono riportati nelle Figure 45 e 46. Per confronto, vengono anche riportati i risultati del test catalitico effettuato in un precedente lavoro di Tesi, nel quale è stata impiegata una soluzione metanolica di DMF al 10% v/v.

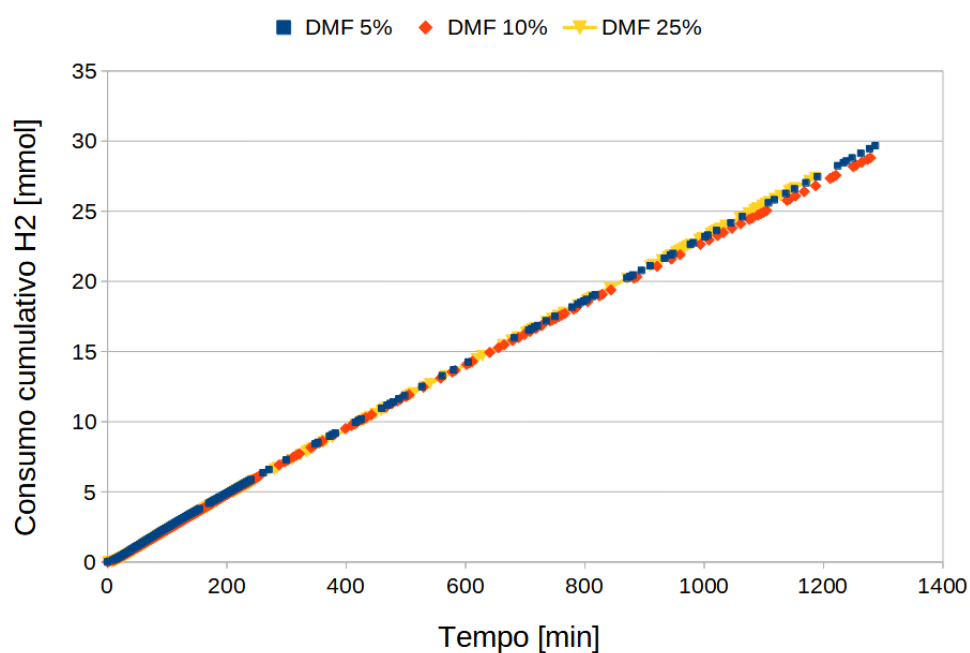


Figura 45. Andamento temporale del consumo cumulativo di idrogeno per il catalizzatore 1% wt Pd/pDVB-SO₃H in soluzioni a concentrazione variabile di DMF (5%, 10% e 25% v/v).

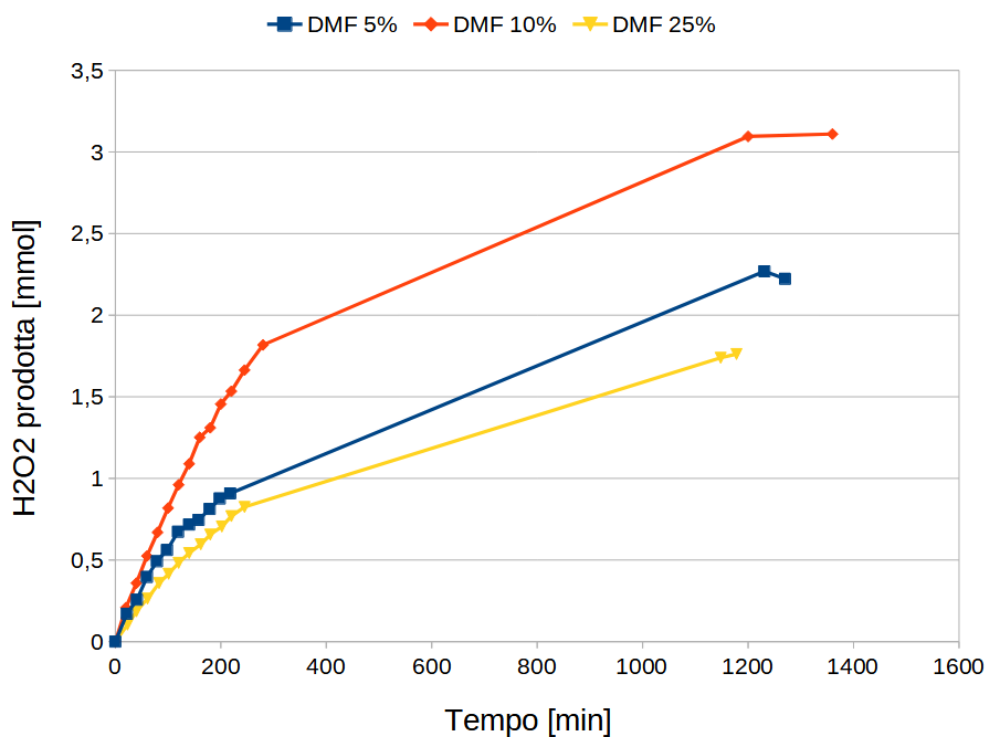


Figura 46. Andamento temporale della produzione di acqua ossigenata per il catalizzatore 1% wt Pd/pDVB-SO₃H in soluzioni a concentrazione variabile di DMF (5%, 10% e 25% v/v).

I valori di conversione, selettività, produttività e TOF a diversi tempi di reazione (40', 80', 180' e 1440') per il catalizzatore 1% Pd/pDVB-SO₃H in soluzioni a concentrazione variabile di DMF (5% v/v, 10% v/v, 25% v/v) sono riportati in Tabella 14.

Tabella 14. Prestazioni del 1% wt Pd/pDVB-SO₃H in soluzioni a concentrazione variabile di DMF (5%, 10% e 25% v/v). La misura del consumo di idrogeno è stata determinata mediante la taratura “estiva” per il test con il 25% di DMF, con la taratura “invernale” per il test con il 5% v/v di DMF.

	Pd/pDVB-SO ₃ H (Lotto 20.2.1) + DMF 5%				Pd/pDVB-SO ₃ H (Lotto 12.2) + DMF 10%			
	40'	80'	180'	1250'	40'	80'	180'	1250'
C (%)	54,6	59,5	60,2	56,4	47,9	54,7	58,6	54,8
S (%)	28,7	25,2	18,4	7,0	47,3	37,9	30,0	9,5
P [mol_{H₂O₂}·Kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹]	373,5	371,8	270,8	95,0	537,8	501,9	436,7	127,5
TOF [h⁻¹]	138,7	157,0	157,0	143,9	120,9	140,9	155,1	143,3
	Pd/pDVB-SO ₃ H (Lotto 23.1.1) + DMF 25%							
	40'	80'	180'	1250'				
C (%)	43,0	53,7	57,6	56,5				
S (%)	26,3	20,4	15,5	6,4				
P [mol_{H₂O₂}·Kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹]	278,4	259,5	218,7	89,8				
TOF [h⁻¹]	112,9	135,1	150,1	148,7				

Il consumo cumulativo di idrogeno a fine test per le prove catalitiche con contenuto diverso di DMF nella miscela di reazione è pressoché identico, con valori di 27.4, 27.3 e 27.4 mmol di H₂ consumate a 1200'. Poiché il consumo cumulativo di idrogeno aumenta in modo lineare per tutta la durata dei test catalitici ed i profili sono pressoché sovrapponibili per le diverse prove, anche il consumo istantaneo risulta molto simile (1.38, 1.37 e 1.39 mmol/h rispettivamente per i test con 5%, 10% e 25% v/v). La produzione di acqua ossigenata, invece, segue degli andamenti diversi per i tre test catalitici. Infatti, a fine test la quantità di perossido di idrogeno prodotto si attesta a 2.3, 3.1 e 1.8 mmol, rispettivamente. I valori di produzione di acqua ossigenata, insieme a quelli sul consumo di idrogeno indicano un lieve aumento della selettività nel test con il 10% v/v di DMF. Sulla base delle prestazioni catalitiche a diversi tempi di reazione (40', 80', 180' e 1250'), si nota come ad inizio test (40') i valori di selettività siano più alti per il test con il 10% v/v, mentre risultano

decisamente inferiori per i test con il 5% e il 25% v/v di DMF (47.3 % contro 28.7 e 26.3%, rispettivamente). Alla luce di conversioni pressoché costanti per tutte le prove catalitiche (in media ca. 57.7%, 54% e 52.7% rispettivamente per i test con 5%, 10% e 25% v/v in DMF), questi valori di selettività, che diminuiscono in modo simile per tutti i test dopo 3 ore di reazione (30.0% contro 18.4 e 15.5%, rispettivamente) permettono di ottenere la produzione più elevata di acqua ossigenata ad inizio test in presenza di una soluzione metanolica al 10% v/v di DMF (ca. 1.5 mmol dopo 200', contro ca. 0.9 e 0.7 mmol per i test con il 5 e il 25% v/v, rispettivamente). Dopo un giorno, la selettività crolla a valori molto bassi come su può intuire dal raggiungimento di un plateau delle curve di produzione di H₂O₂. Poiché la conversione di idrogeno mantiene valori elevati anche dopo il raggiungimento del plateau della produzione di H₂O₂, è chiaro che le velocità di produzione e di consumo di H₂O₂ siano molto simili. La produttività, nei tre test, è più elevata nei minuti iniziali (a 40', 373.5, 537.8 e 278.4 mol_{H₂O₂}·Kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹ rispettivamente per i test con 5, 10 e 25% v/v di DMF), per poi diminuire notevolmente a 1440' (95.0, 127.5 e 89.8 mol_{H₂O₂}·Kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹, rispettivamente), con i valori più elevati registrati per test con il 10% v/v. Infine, i valori medi di TOF non variano in modo apprezzabile durante le prove catalitiche e si attestano su una media di 149.15, 140.1 e 136.7 h⁻¹, rispettivamente per i test con il 5%, 10% e 25% v/v di DMF.

L'effetto della DMF come promotore della reazione di sintesi diretta del perossido di idrogeno è confermato dai risultati catalitici, che indicano un aumento della produzione di H₂O₂. Inoltre, poiché l'attività catalitica in presenza di DMF è molto simile a quella del catalizzatore non promosso (ca. 30 mmol dopo 1200' anche per il test in assenza di promotori), la selettività risulta più elevata per tutta la durata del test (una media di ca. 38.4% contro ca. 25% nei primi 180', rispettivamente per il test con il 10% v/v di DMF contro il test in assenza di promotori).

Si ipotizza perciò che il meccanismo di promozione della selettività da parte della DMF possa essere molto simile rispetto a quello dell'ACN. Le proprietà leganti del DMF suggeriscono infatti la possibile la formazione di complessi cationici del tipo [PdDMF₄]²⁺, analogamente a quanto ipotizzato per i test in presenza dell'ACN. Le differenze tra i test catalitici in presenza di soluzioni al 10% di DMF e di ACN

ricadono principalmente sul consumo di idrogeno, che risulta leggermente inferiore per il caso dell'acetonitrile (27 mmol contro 30 mmol del test con DMF), e sulla produzione di acqua ossigenata, che risulta significativamente più elevata nel caso di ACN (ca. 6 mmol contro 3 mmol). Queste evidenze potrebbero essere legate alle migliori capacità leganti dell'ACN, che riesce perciò a legarsi più fortemente sui siti superficiali più reattivi delle nanoparticelle di Pd, limitandone l'attività catalitica a carico di O_2 che di H_2O_2 , con il conseguente aumento della selettività. Conseguentemente, nel caso del DMF il meccanismo di "rilascio e cattura" (Paragrafo 3.14) dovrebbe essere basato su un ricoprimento più limitato dei siti catalitici più attivi.

3.20 Studio dello scambio ionico sul pDVB-SO₃H utilizzando Mg(NO₃)₂ nella miscela di reazione

In questo lavoro di Tesi è stato studiato l'effetto dello scambio degli ioni H^+ legati ai gruppi solfonici con cationi presenti in soluzione sulle prestazioni del catalizzatore 1% wt Pd/pDVB-SO₃H. Infatti, il meccanismo di promozione della selettività proposto per l'acetonitrile (Paragrafo 3.14) prevede la formazione di complessi $[PdACN_4]^{2+}$ che si legano ai gruppi solfonici del supporto polimerico acido. Successivamente il palladio(II) viene ridotto dall'idrogeno presente nell'ambiente di reazione a palladio(0) per formare nuove nanoparticelle o accrescerne altre. In seguito all'aggancio di uno ione $[PdACN_4]^{2+}$ sui gruppi solfonici della resina, due ioni H^+ devono essere rilasciati in soluzione: alla luce delle proprietà promotrici dell'acidità libera per la reazione di sintesi diretta, è importante studiare l'effetto dello scambio ionico sulle prestazioni dei catalizzatori.

Per simulare il rilascio di H^+ in soluzione per effetto dello scambio ionico con complessi $[PdACN_4]^{2+}$, sono stati condotti alcuni test catalitici in presenza di $Mg(NO_3)_2$. La scelta del nitrato di magnesio è basata su considerazioni di tipo termodinamico: lo scambio di un catione divalente come Mg^{2+} con due cationi monovalenti risulta favorito dal punto di vista entropico. Inoltre, l'anione nitrato verosimilmente non interferisce con il processo di sintesi diretta, in quanto non è coinvolto in equilibri acido base e non presenta spiccate proprietà leganti per il

palladio.

In particolare, sono stati condotti due test catalitici nelle *Condizioni Standard di Reazione* in presenza di $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, utilizzando come catalizzatore 1% wt Pd/pDVB- SO_3H . E' stato inserito un numero di moli di sale di magnesio pari al numero di moli di protoni acidi della resina, determinato mediante titolazione (Paragrafo 5.6). In queste condizioni, la quantità di cationi Mg^{2+} utilizzate è doppia rispetto a quella necessaria per saturare i gruppi solfonici e dovrebbe garantire che il processo di scambio ionico sia completo. Poiché il nitrato di magnesio è solubile in metanolo, non è stato necessario aggiungere acqua al sistema di reazione. I due test catalitici sono stati condotti rispettivamente inserendo $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ direttamente nel reattore durante la procedura di condizionamento e utilizzando una soluzione dello stesso sale in metanolo per rigonfiare il catalizzatore.

I risultati dei test catalitici sono riportati nelle Figure 47 e 48.

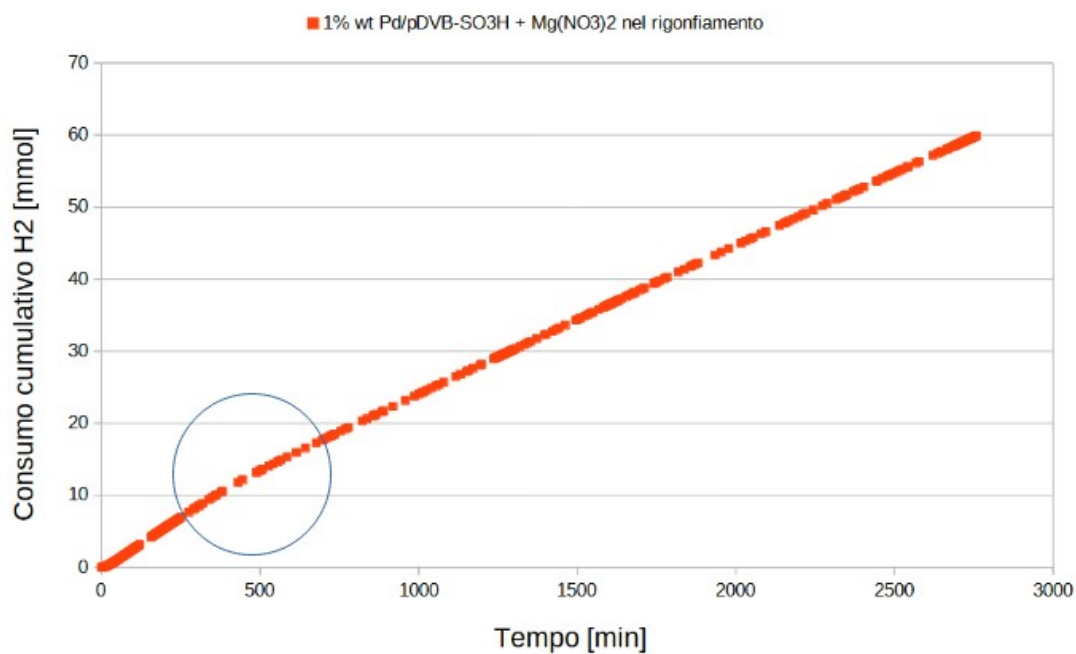
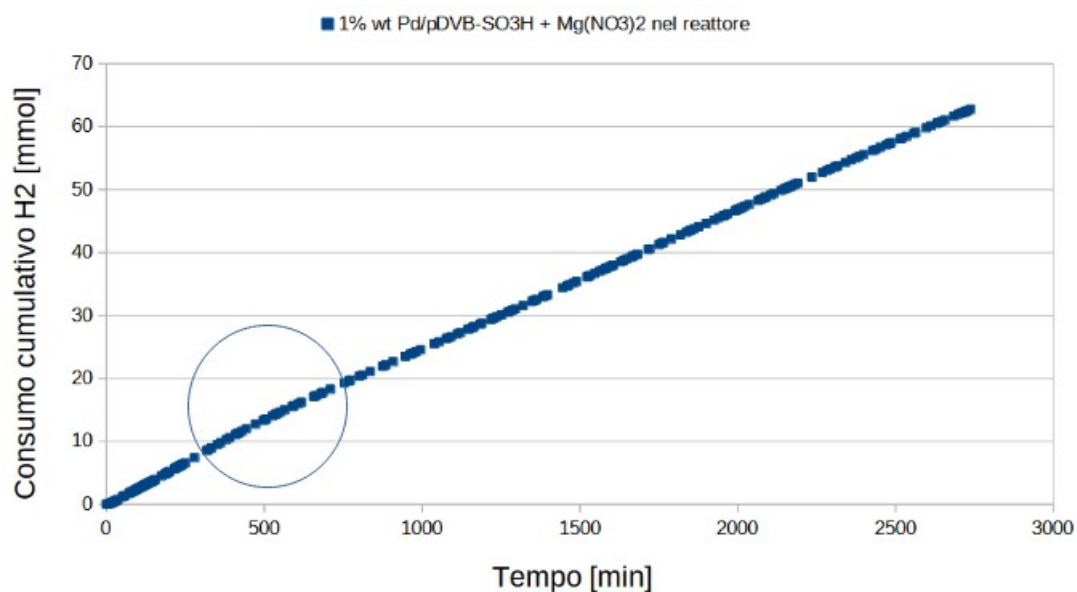


Figura 47. Andamenti temporali del consumo cumulativo di idrogeno del catalizzatore 1% wt Pd/pDVB-SO₃H in presenza di Mg(NO₃)₂, inserito direttamente nel reattore (in alto) e durante il rigonfiamento (in basso). Il cambio di pendenza della curva del consumo cumulativo di H₂ è evidenziato nei cerchi blu.

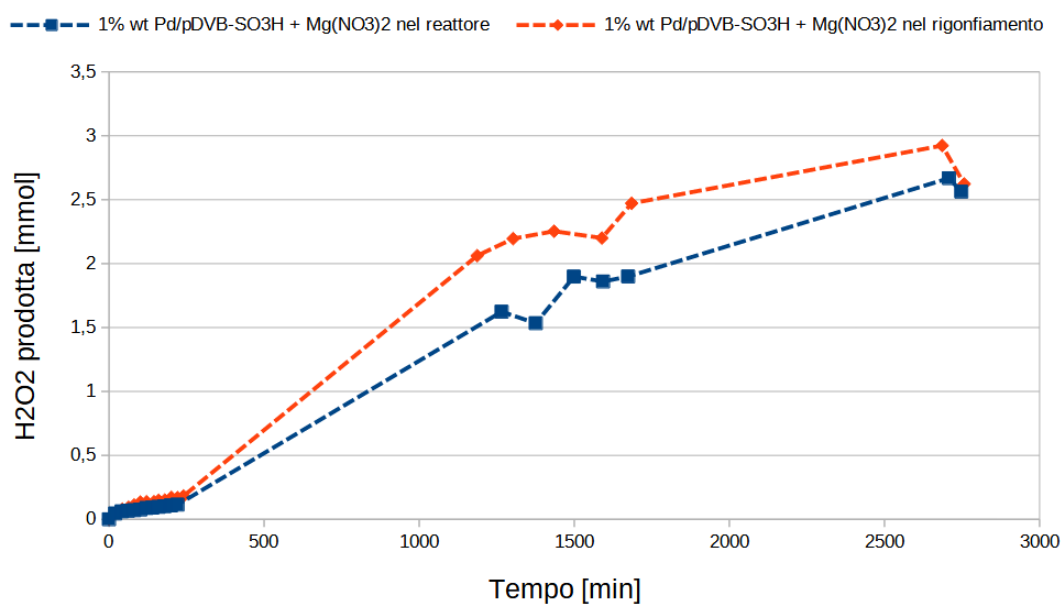


Figura 48. Andamento temporale della produzione di H_2O_2 del catalizzatore 1% wt Pd/pDVB-SO₃H in presenza di $Mg(NO_3)_2$, inserito nel reattore e/o nel rigonfiamento.

I valori di conversione, selettività, produttività di H_2O_2 e TOF determinati a diversi tempi di reazione per il catalizzatore 1% wt Pd/pDVB-SO₃H in presenza di $Mg(NO_3)_2$, inserito nel reattore e/o nel rigonfiamento, sono riportati in Tabella 15.

Tabella 15. Prestazioni del 1% wt Pd/pDVB-SO₃H in presenza di $Mg(NO_3)_2$, inserito nel reattore e durante il rigonfiamento. La misura del consumo di idrogeno è stata determinata con la taratura “invernale” per tutti i test.

	Pd/pDVB-SO ₃ H (Lotto 21.2.2) + Mg(NO ₃) ₂ nel reattore				Pd/pDVB-SO ₃ H (Lotto 21.2.2) + Mg(NO ₃) ₂ nel rigonfiamento			
	40'	80'	180'	1440'	40'	80'	180'	1440'
C (%)	50,1	60,0	63,0	58,2	45,9	59,0	66,6	56,3
S (%)	8,2	3,5	2,3	5,5	10,5	5,8	3,1	6,6
P [mol_{H2O2}·Kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹]	89,9	52,2	34,0	75,7	109,0	82,2	49,8	100,2
TOF [h⁻¹]	117,3	157,0	159,4	146,0	110,9	151,1	171,9	161,1

Il consumo cumulativo di idrogeno nei due test è molto simile e aumenta in modo pressoché lineare dopo i primi 500'. Nella fase iniziale del test (da 0 a 500'), infatti,

si registrano valori di consumo istantaneo pari a 1.65 e 1.70 mmol/h rispettivamente per il test in cui $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ è inserito nel reattore (test “REA”) e nel test in cui è stato sciolto nel solvente utilizzato per il rigonfiamento (test “RIG”). Questi valori sono molto simili al valore di consumo istantaneo osservato per catalizzatore 1% Pd/pDVB-SO₃H in assenza di promotori (1.63 mmol/h, Paragrafo 3.12). Tuttavia, a circa 500’ si nota un cambiamento di pendenza delle curve del consumo cumulativo, le quali poi mantengono una pendenza costante fino a fine test di 1.33 e 1.22 mmol/h rispettivamente. A fine test, la quantità di idrogeno consumato nelle due prove è molto elevata e simile (ca. 60 mmol per entrambi), mentre la produzione di acqua ossigenata si attesta a 2.5 e 2.7 mmol, rispettivamente per il test “REA” e il test “RIG”. Dalla curva della produzione di acqua ossigenata, è possibile notare come dopo un periodo di induzione, la quantità di acqua ossigenata prodotta in entrambi i test cresce notevolmente dopo 4h, da ca. 0.1 mmol a ca. 1.5 mmol per il test “REA” e ca. 2 mmol per il test “RIG” all’inizio del secondo giorno (ca. 1250’), per aumentare ulteriormente in maniera graduale. Questi andamenti sono confermati da un lieve aumento della selettività e della produttività in entrambi i test dal primo al secondo giorno, con valori di selettività che aumentano da 2.3 a 5.5 % (da 180’ a 1440’) e da 3.1 a 6.4% (da 180’ a 1440’) e con valori di produttività raddoppiati (da 34.0 a 75.7 $\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot \text{Kg}_{\text{Pd}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ e da 49.8 a 100.2 $\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot \text{Kg}_{\text{Pd}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) rispettivamente per il test “REA” e il test “RIG”.

I risultati raccolti suggeriscono che intorno ai 500’ si completi lo scambio ionico tra il Mg^{2+} introdotto in soluzione e i protoni presenti sui gruppi solfonici della resina. Il rilascio di protoni nell’ambiente di reazione gioca un ruolo nella promozione della selettività verso il prodotto desiderato, stabilizzandolo e aumentandone la produzione.

In questi due test catalitici la presenza di $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ la disattivazione del catalizzatore è molto evidente dopo 500 minuti di reazione: in particolare, l’attività catalitica, che può essere determinata dal consumo istantaneo di idrogeno, subisce una diminuzione del ca. 30% nel test “RIG” (da 1.70 mmol/h nell’intervallo 0’-500’ a 1.33 mmol/h nell’intervallo 1000’-2000’) e una diminuzione del ca. 20% nel test “REA” (da 1.65 mmol/h nell’intervallo 0’-500’ a 1.22 mmol/h nell’intervallo 1000’-2000’). In questi test, l’unica differenza risiede nella preparazione del test e, in particolare,

nell'impiego di pochi mL di una soluzione di $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ per rigonfiare il catalizzatore. Poiché il sale è stato sciolto in tutti i 300 mL del solvente e solo pochi mL sono stati utilizzati per rigonfiare il catalizzatore, solo una frazione limitata di $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ si trova in contatto con il catalizzatore nella fase di rigonfiamento e lo scambio ionico avverrà solo su una frazione limitata di gruppi scambiatori. Al contrario, nel test "REA", $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ viene introdotto direttamente nel reattore ed il processo di scambio ionico avviene solo nel momento in cui il catalizzatore viene introdotto nell'ambiente di reazione. Lo scambio ionico a carico di una frazione limitata di gruppi solfonici prima del test catalitico è verosimilmente responsabile dello spostamento a tempi leggermente, ma significativamente inferiori, del punto di flesso della curva di consumo cumulativo di H_2 , che cade a circa 500' e che caratterizza i test catalitici in presenza di $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Nel caso del test "RIG", infatti, si osserva chiaramente il cambio del consumo istantaneo di H_2 significativamente prima di 500 minuti di reazione, mentre nel test "REA" il flesso della curva di consumo cumulativo di H_2 appare dopo 500 minuti di reazione.

3.21 Studio dello scambio ionico sul pDVB-SO₃H in forma sodica utilizzando $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ nella miscela di reazione

Per valutare l'effetto del rilascio di protoni mediante l'aggiunta in soluzione di $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, sono state valutate le prestazioni del catalizzatore 1% wt Pd/pDVB-SO₃H in forma sodica (1% wt Pd/pDVB-SO₃Na). Per confronto, le prestazioni del catalizzatore in forma sodica sono state studiate anche in presenza di $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, introdotto direttamente nella miscela di reazione.

I risultati dei test catalitici con il catalizzatore in forma sodica sono riportati nelle Figure 49 e 50 e in Tabella 16.

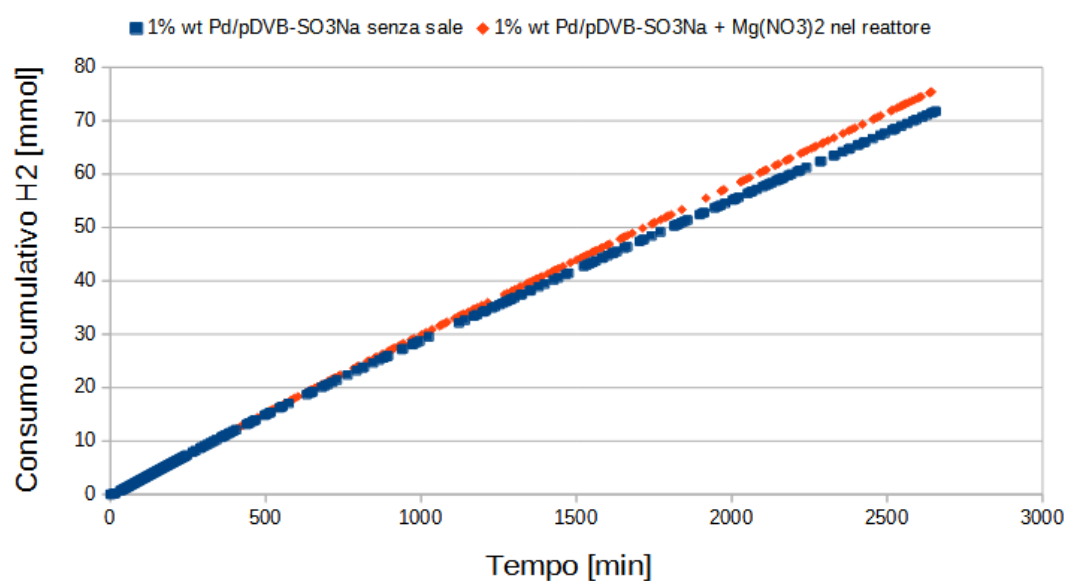


Figura 49. Andamenti temporali del consumo cumulativo di idrogeno del catalizzatore 1% wt Pd/pDVB-SO₃Na in assenza (curva blu) e in presenza (curva rossa) di Mg(NO₃)₂.

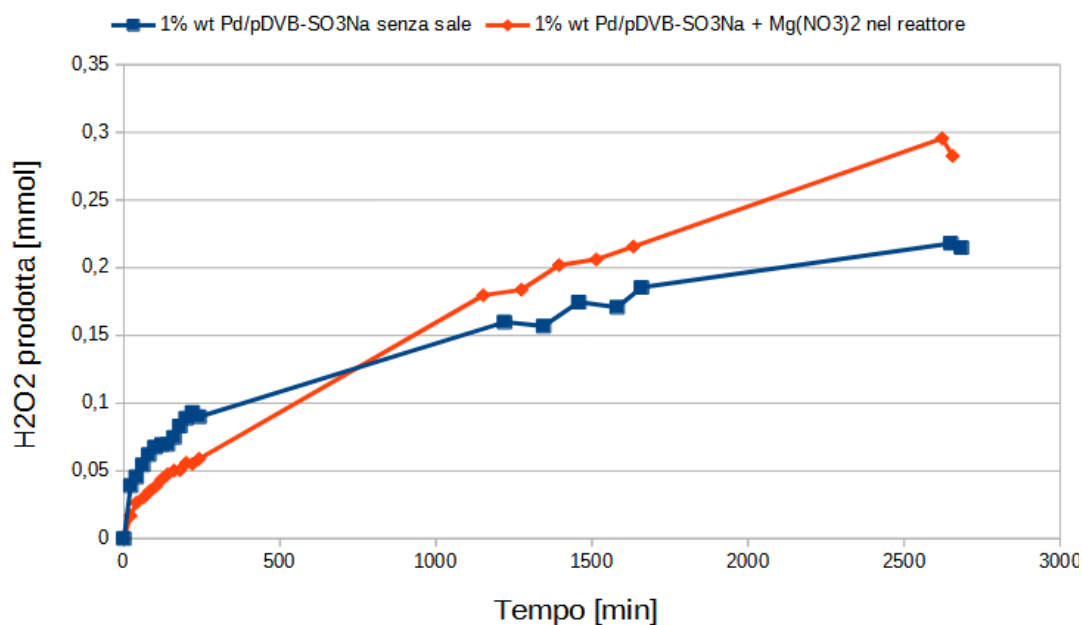


Figura 50. Andamento temporale della produzione di H₂O₂ del catalizzatore 1% wt Pd/pDVB-SO₃Na in assenza (curva blu) e in presenza (curva rossa) di Mg(NO₃)₂.

Tabella 16. Prestazioni del 1% wt Pd/pDVB-SO₃Na in assenza e in presenza di Mg(NO₃)₂. La misura del consumo di idrogeno è stata determinata con la taratura “invernale” per tutti i test.

	Pd/pDVB-SO ₃ Na (Lotto 23.1n.1) senza sale				Pd/pDVB-SO ₃ Na (Lotto 23.1n.1) + Mg(NO ₃) ₂			
	40'	80'	180'	1440'	40'	80'	180'	1440'
C (%)	53,7	65,5	71,9	68,8	51,4	63,3	71,2	71,8
S (%)	5,3	2,9	1,6	0,4	3,1	1,7	1,0	0,5
P [mol_{H2O2}·Kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹]	68,0	46,3	27,6	7,2	39,5	25,4	16,8	8,7
TOF [h⁻¹]	136,2	168,7	186,8	179,8	134,2	161,5	185,9	186,1

Come prevedibile, le prestazioni del catalizzatore 1% wt Pd/pDVB-SO₃Na sono inferiori rispetto a quelle del catalizzatore nella forma protonata. A fronte di un consumo di idrogeno molto elevato (ca. 70 mmol a fine test per entrambe le prove catalitiche), la produzione di acqua ossigenata è molto bassa, pari a ca. 0.21 mmol e ca. 0.29 mmol rispettivamente per i test senza e con Mg(NO₃)₂, a 2500' (il catalizzatore in forma protonata produce ca. 0.9 mmol già a 1250'). Le prestazioni catalitiche registrate nei test con il catalizzatore 1% wt Pd/pDVB-SO₃Na sono molto simili tra di loro: a inizio test (nell'intervallo da 0 a 500') il consumo istantaneo è pari a 1.83 mmol/h e 1.87 mmol/h, rispettivamente, e diminuisce fino a 1.55 e 1.65 mmol/h, rispettivamente nell'intervallo da 1000' a 2000', fino a fine test. La variazione di pendenza in questi test catalitici è molto meno marcata, circa del 10% in entrambi i casi, rispetto alle prove catalitiche con il catalizzatore corrispondente in forma acida (Paragrafo 3.20). La conversione di idrogeno è molto elevata per tutta la durata dei due test (68.8 % e 71.8%, a fine test, rispettivamente per i test senza sale e il test con il sale), mentre la selettività e la produttività verso il prodotto di interesse restano molto limitate per tutta la prova catalitica. La selettività si attesta in particolare su valori medi del 3% e del 1.5%, rispettivamente per il test con il catalizzatore tal quale e in presenza di Mg(NO₃)₂, mentre la produttività, che diminuisce durante tutta la prova, mostra valori medi pari a 40 e 20 mol_{H2O2}·Kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹, rispettivamente, con valori finali di 7.2 e 8.7 mol_{H2O2}·Kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹. Si nota come lo scambio ionico che avviene tra Mg²⁺ in soluzione e gli ioni Na⁺ della resina non modifichi in modo apprezzabile la reattività del catalizzatore, a differenza

di quanto accade nel caso dei test condotti con il catalizzatore in forma protonata. Infatti, per il catalizzatore in forma sodica non avviene il rilascio di protoni in soluzione, che prendono parte alla formazione del perossido di idrogeno e ne prevengono la dismutazione.

3.22 Effetto degli anioni cloruro nella miscela di reazione

In questo lavoro di Tesi il reattore utilizzato per i test catalitici è stato pulito con acqua regia quando risultava evidente la presenza di particelle di catalizzatore nei setti porosi o in zone difficilmente accessibili. I lavaggi vengono effettuati versando circa 200 mL di acqua regia all'interno del reattore montato e immergendo tutti gli elementi di rilsan e l'ancoretta magnetica. L'attacco viene condotto riscaldato l'acqua regia all'ebollizione con una pistola termica, sotto cappa. Infine, il reattore e tutti i componenti trattati con la miscela acida vengono lavati a fondo con acqua corrente ed infine con acqua deionizzata e metanolo. Lo stadio finale di lavaggio con acqua è cruciale per rimuovere qualsiasi traccia di cloruri, che possono agire da promotori della selettività, se non rimossi adeguatamente, e portare a risultati non riproducibili.

Vengono riportati di seguito due test catalitici con il catalizzatore 1% wt Pd/C in presenza di H_2SO_4 (0.3 M) condotti nelle *Condizioni Standard di Reazione*. Tale test, denominato Pd/C + H_2SO_4 (0.3 M), è stato svolto in un lavoro di Tesi precedente in condizioni ottimali, con un reattore pulito. Il secondo test, denominato Pd/C + H_2SO_4 (0.3 M) + Cl^- , è stato effettuato in questo lavoro di Tesi dopo un lavaggio del reattore con acqua regia, seguito da un lavaggio insufficiente con acqua. La quantità di cloruri presente all'interno del reattore nel secondo test non è conosciuta, ma non è trascurabile ai fini catalitici. Questi due test sono presentati per presentare, seppure in maniera qualitativa, l'effetto degli anioni cloruro, derivanti da un lavaggio incompleto del reattore, sulle prestazioni catalitiche.

I risultati dei test catalitici condotti in presenza di 1% wt Pd/C e H_2SO_4 (0.3 M) in assenza e in presenza di contaminazione da cloruri sono presentati in Figura 51.

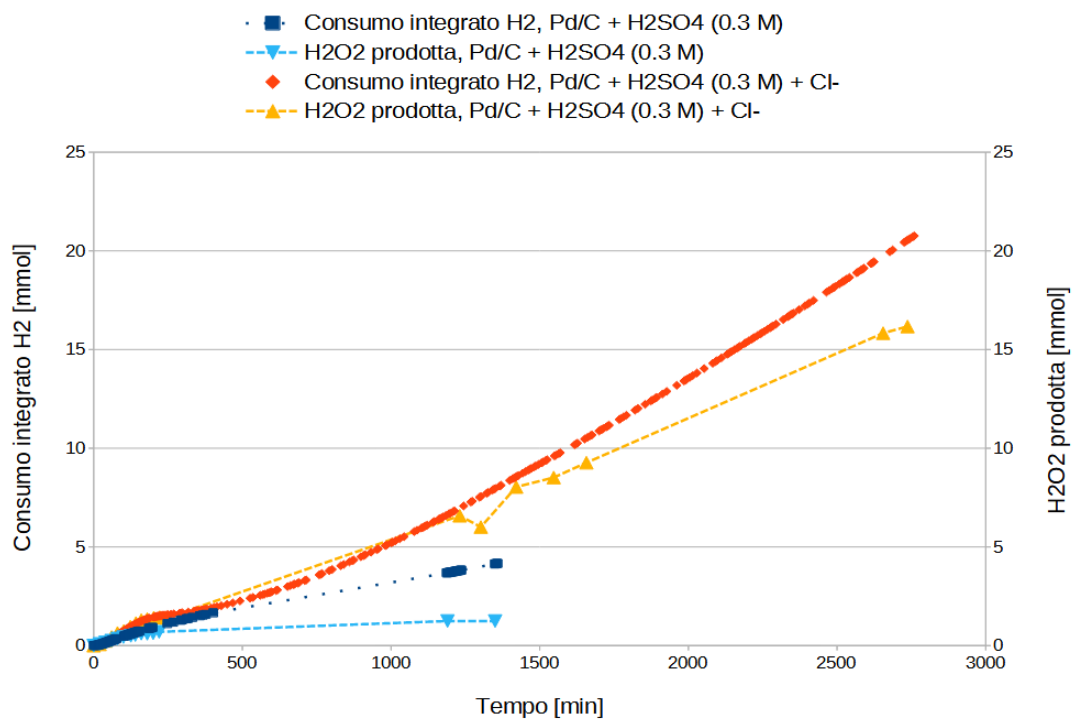


Figura 51. Andamento temporale del consumo cumulativo e della produzione di perossido di idrogeno del catalizzatore 1% wt Pd/C in presenza di H₂SO₄ (0.3 M) in assenza e presenza di contaminazione di cloruri.

I valori di conversione, selettività, produttività e TOF per il Pd/C in presenza di H₂SO₄ (0.3 M) in assenza e presenza di contaminazione di cloruri a diversi tempi di reazione sono riportati in Tabella XXX.

Tabella XXX. Prestazione del Pd/C in presenza di H₂SO₄ (0.3 M) in assenza e in presenza di cloruri. I valori del consumo di idrogeno per il test in presenza di cloruri sono stati ottenuti mediante la calibrazione “estiva”.

	Pd/C + H ₂ SO ₄ (0.3 M)				Pd/C + H ₂ SO ₄ + Cl ⁻			
	40'	80'	180'	1440'	40'	80'	180'	1440'
C (%)	8,9	11,1	11,4	7,5	11,1	19,6	21,4	17,2
S (%)	99,3	99,1	69,1	30,1	99,3	100,0	85,3	79,3
P [mol_{H2O2}·Kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹]	238,1	263,3	195,4	54,1	361,9	482,4	448,5	339,0
TOF [h⁻¹]	22,8	27,4	30,1	19,2	29,1	51,4	56,0	45,5

Poiché il test catalitico in assenza di cloruri è stato protratto per circa 1300', i risultati di entrambi i test saranno presentati fino a questo tempo di reazione.

I due test, condotti in presenza di acido solforico, mostrano prestazioni eccellenti dal punto di vista della selettività, che è elevatissima nella prima parte dei test, rimanendo addirittura quantitativa per i primi 80 minuti di reazione. La presenza di un ambiente acido favorisce la formazione protezione di H₂O₂ e ne impedisce la dismutazione, mantenendo elevata la selettività (Paragrafo 1.6). La principale differenza tra i due test risiede nella selettività, che diminuisce drasticamente quando i cloruri non sono presenti, mentre rimane molto elevata nel caso opposto (79.3% a 1440' contro il 30.1%, rispettivamente). Inoltre, si nota come la conversione di idrogeno aumenti con l'avanzare del test, così come la produttività, che rimane elevata anche dopo 1 giorno (339.0 mol_{H2O2}·Kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹ dopo 1440'), al contrario del test senza cloruri, in cui la conversione diminuisce da 11.4 a 7.5% rispettivamente a 180' e a 1440' e la produttività crolla a 54.1 mol_{H2O2}·Kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹ dopo 1440'.

Nel test in presenza di una contaminazione da anioni cloruro, si nota una produzione di acqua ossigenata non solo elevatissima, ma in continuo aumento anche durante il secondo giorno di test catalitico (ca. 8 mmol a 1440' e ca. 16 mmol a 3000'), a differenza del test in assenza di cloruri nel quale si ottengono ca. 1.2 mmol di H₂O₂ a 1300' (valore di plateau).

Da questo confronto, si evince che la presenza di cloruri aumenta nettamente le prestazioni del catalizzatore utilizzato, con un aumento sia della selettività che della produttività verso il prodotto di interesse. Nonostante questi effetti siano molto apprezzabili, bisogna tenere in considerazione che la presenza di cloruri in un reattore industriale non è assolutamente accettabile, dal momento che, in presenza di H_2O_2 , possono corrodere gravemente le pareti e gli elementi in acciaio, rilasciando nella miscela di reazione metalli, quali nichel, ferro, cromo e manganese, che interferiscono con la reazione di sintesi diretta.

La presenza inaspettata di cloruri a causa di un lavaggio non corretto del reattore utilizzato per la sintesi diretta è causa di irriproducibilità nei test catalitici e va evitata assolutamente. Il modo più efficace per evitare questa situazione è lavare abbondantemente ogni componente del reattore con acqua corrente, successivamente con acqua deionizzata ed infine con metanolo. Per assicurarsi che non siano presenti cloruri alla fine di questo lavaggio, è necessario condurre un test qualitativo con $AgNO_3$: si trasferisce una punta di spatola di reagente in un becher contenente un campione delle acque di lavaggio del reattore, in modo da far precipitare $AgCl$ qualora siano presenti contaminazioni.

4. CONCLUSIONI

In questo lavoro di Tesi sono stati studiati promotori innovativi della selettività per la reazione di sintesi diretta del perossido di idrogeno. Questi promotori, ACN, acido citrico e DMF, sono interessanti dal punto di vista tecnologico poiché sono inerti verso il prodotto di interesse, non corrodono le pareti di acciaio dei reattori industriali e sono economici.

Lo studio molto esteso condotto utilizzando il promotore acetonitrile, il più promettente tra i promotori studiati in questo lavoro di Tesi, ha permesso di descrivere in modo dettagliato il comportamento di CH_3CN , quando viene impiegato in concentrazioni diverse nella miscela di reazione. I risultati indicano che le prestazioni migliori vengono ottenute con una concentrazione di ACN in metanolo pari al 10% v/v: in queste condizioni si ottengono selettività e produttività molto elevate nella prima parte della prova catalitica e una produzione di H_2O_2 che raggiunge un plateau di 6 mmol durante il secondo giorno di reazione.

La promozione della selettività da parte dell'acetonitrile, può essere razionalizzata oltre che sulla base dell'avvelenamento dei siti di palladio più reattivi, anche attraverso un meccanismo di "rilascio e cattura", che porta alla ricostruzione delle nanoparticelle metalliche sul supporto del catalizzatore. Studi comparativi condotti con il catalizzatore Pd/C hanno dimostrato come sia necessaria la presenza di gruppi scambiatori di cationi nelle vicinanze delle nanoparticelle affinché questo meccanismo avvenga.

L'impiego dell'acido citrico come promotore della selettività appare promettente, sebbene siano necessari ulteriori studi per razionalizzarne completamente l'effetto. Ciononostante, la promozione della selettività è comunque evidente dagli studi preliminari condotti, sebbene alcuni dettagli significativi della reattività della miscela di reazione non siano del tutto chiari, come ad esempio la conversione del promotore nei corrispondenti esteri metilici e la conseguente diminuzione dell'effetto di promozione. A questo riguardo sarà interessante studiare il comportamento del sistema catalitico contenente acido citrico in presenza di quantità variabili di catalizzatore. Infine, il test di confronto con citrato di sodio, indica come la perdita di acidità del supporto porti ad una disattivazione del catalizzatore, confermando la

necessità di impiegare supporti funzionalizzati con gruppi acidi per promuovere la reazione di sintesi diretta.

Uno studio preliminare dell'effetto della DMF come promotore della selettività ha mostrato forti similitudini con le proprietà cocatalitiche osservate per l'acetonitrile. Si ipotizza che il meccanismo di promozione sia di "rilascio e cattura" degli atomi di palladio delle nanoparticelle metalliche, a causa della formazione di complessi cationici del tipo $[\text{PdL}_4]^{2+}$ con il promotore in soluzione. L'effetto promotore risulta comunque più blando rispetto a quello dell'acetonitrile, ma uno studio più approfondito basato sull'impiego di soluzioni metanoliche di promotore a diversa concentrazione potrebbe portare a risultati promettenti.

Infine, lo studio sul rilascio di protoni in soluzione in seguito ad uno scambio ionico con la specie Mg^{2+} ha confermato come l'aumento della selettività nella produzione di acqua ossigenata sia legato alla presenza di protoni nella miscela di reazione, i quali prendono parte alla formazione del perossido di idrogeno e ne prevengono la dismutazione. In particolare, le evidenze sperimentali suggeriscono che la formazione di complessi cationici del tipo $[\text{PdL}_4]^{2+}$, per azione dei promotori di selettività neutri studiati in questa Tesi, porti al rilascio dei protoni acidi dei gruppi solfonici quando ha luogo il meccanismo di "rilascio e cattura", con effetti positivi sulla produttività e sulla selettività verso H_2O_2 .

5. PARTE SPERIMENTALE

5.1 Reagenti

In Tabella 18 sono riportati i reagenti e i solventi utilizzati durante il lavoro di Tesi:

Tabella 18. Reagenti e solventi utilizzati.

Reagente	Formula	Densità [g/mL]	PM [g/mol]	Produttore
Tetraidrofurano per HPLC ($\geq 99.9\%$)	C ₄ H ₈ O	0.888	72.11	Sigma-Aldrich
Metanolo per HPLC ($\geq 99.9\%$)	CH ₃ OH	0.792	32.04	Carlo Erba
Acetonitrile per HPLC ($\geq$)	CH ₃ CN	0.786	41.05	Carlo Erba
1,2-dicloroetano ($\geq$)	C ₂ H ₄ Cl ₂	1.256	98.9	Aldrich
Divinilbenzene (80%)	C ₁₀ H ₁₀	0.914	130.19	Sigma-Aldrich
Acido solforico (95-98%)	H ₂ SO ₄	1.84	98.08	Sigma-Aldrich
Acido cloridrico ($\geq 37\%$)	HCl	1.2	36.46	Sigma-Aldrich
Acido nitrico ($\geq 65\%$)	HNO ₃	1.840	98.08	Sigma-Aldrich
Solfato di titanile (IV)	TiOSO ₄ /H ₂ SO ₄	1.32	159.94/98.08	Sigma-Aldrich
N,N-Dimetilformammide per HPLC ($\geq 99.9\%$)	(CH ₃) ₂ NOCH	0.95	73.09	Carlo Erba
Acqua ossigenata (30%)	H ₂ O ₂	1.11	34.01	Merck

Allumina neutra	Al_2O_3	-	101.96	Merck
Molibdato di sodio	Na_2MoO_4	-	205.92	Sigma-Aldrich
Ioduro di potassio	KI	-	166.00	Sigma-Aldrich
Azobisisobutirronitrile (98%)	$[(\text{CH}_3)(\text{CN})\text{C}]_2\text{N}_2$	-	164.21	Sigma-Aldrich
Palladio tetramminosolfato (99.9%)	$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$	-	270.65	Alfa Aesar
Palladio, 1% m/m, su carbone attivo eggshell, ridotto	Pd/C	-	-	Alfa Aesar
Acido citrico	$\text{HOC}(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COOH})_2$	-	192.12	Merck
Nitrato di magnesio esaidrato	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-	256.41	Sigma-Aldrich
Trisodio Citrato diidrato	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$	-	294.10	Sigma-Aldrich
Idrogeno	H_2	-	2.02	Air Liquide
Ossigeno	O_2	-	32.00	Air Liquide

5.2 Strumentazione

In Tabella 19 è elencata la strumentazione utilizzata in questo lavoro di Tesi:

Tabella 19. Strumentazione utilizzata nel lavoro di Tesi.

Strumento	Modello
Micro-gascromatografo	Agilent 3000A
Mass-flow controller	Bronkhorst EI-flow select
ICP-OES	Ametek Spectro Genesis
Spettrofotometro UV-Visibile	Varian Cary 100 Bio
NMR	Bruker Avance 300 MHz

5.3 Purificazione del THF da perossidi

Per rimuovere eventuali perossidi, porzioni di 20 mL di THF sono state eluite in una colonna con circa 25 cm di allumina neutra. Il THF purificato è stato raccolto in un cilindro, per essere utilizzato immediatamente dopo la purificazione, in modo da evitare di formare nuovamente perossidi.

Prima di ogni utilizzo è necessario controllare che il THF sia privo di perossidi, svolgendo un test colorimetrico. Si raccolgono in un becher di piccole dimensioni circa 10 mL di THF, si aggiungono 2 mL di una soluzione acquosa di Na_2MoO_4 0,13 g/L e 3 mL di una soluzione acquosa di KI 10 g/L: nel caso in cui siano presenti perossidi, il colore della soluzione vira da incolore a giallo.

5.4 Sintesi del polidivinilbenzene

Il polidivinilbenzene è stato preparato a partire da 6g di divinilbenzene, 60 mL di THF purificato da perossidi, 6g di acqua deionizzata e 165 mg di AIBN. Nel presente lavoro di Tesi sono stati preparati tre lotti di polimero, denominati con numerazione progressiva rispetto alle Tesi precedenti. In Tabella 20 sono riportate le quantità di reagenti utilizzate per la sintesi dei lotti di polimero.

Tabella 20. Quantità di reagenti pesate per le sintesi del polidivinilbenzene.

Lotto	DVB (g)	THF (mL)	H ₂ O (g)	AIBN (mg)
20	6.005	60	6.031	165
21	6.026	60	6.1	165
22	6.008	60	6.0124	167

I reagenti sono stati trasferiti, nell'ordine riportato precedentemente, in un reattore cilindrico in teflon contenente un'ancoretta magnetica. Il cilindro è stato tappato e la miscela è stata posta sotto agitazione magnetica per 4 ore. Il contenitore di teflon è stato poi trasferito 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 lasciato ad asciugare all'aria, sotto cappa, per due settimane.

5.5 Solfonazione del polidivinilbenzene

Circa 2 g di polidivinilbenzene sono stati trasferiti in un reattore di vetro incamiciato con un'ancoretta magnetica. Con una pipetta tarata sono stati aggiunti goccia a goccia nel reattore 30 mL di 1,2-dicloroetano, in modo da bagnare completamente il polimero. Il reattore è stato tappato e dopo due ore sono stati aggiunti 100 mL di acido solforico concentrato. Il reattore è stato termostatato a 80 °C con un bagno ad olio ed è stato applicato un refrigerante a bolle. La reazione è stata fatta decorrere per 3 ore sotto agitazione magnetica.

Nella Tabella 21 sono riportati i dettagli delle solfonazioni effettuate in questo lavoro di Tesi.

Tabella 21. Dettagli delle reazioni di solfonazione svolte in questo lavoro di Tesi. Tutte le sintesi sono state condotte utilizzando 30 mL di DCE e 100 mL di acido solforico concentrato.

Lotto	Solfonazione	pDVB (g)
20	1	2.0320
20	2	2.0004
21	1	2.0066
21	2	1.8865
23	1	2.0012

Il reattore è stato raffreddato a temperatura ambiente 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 6 aliquote da circa 20 mL di soluzioni acquose di H₂SO₄ a concentrazione decrescente (10 M, 5 M, 2.5 M, 1.25 M, 0.625 M e 0.315 M). Il solido è stato lavato con aliquote da 150 mL di acqua deionizzata fino a neutralità delle acque di lavaggio, controllando il pH con una cartina tornasole. Il polimero è stato lavato con 100 mL di metanolo e posto in stufa a 110 °C per una notte.

Il prodotto secco ottenuto (pDVB-SO₃H) è stato macinato in un mortaio e setacciato su setacci in acciaio per isolare le frazioni 180 - 400 µm e con dimensioni inferiori a

180 µm. La frazione del polimero con granulometria compresa tra 180 µm e 400 µm è stata trasferita in un ditale di carta e inserita all'interno di un estrattore soxhlet, in modo tale da lavare in continuo il materiale, con metanolo.

L'apparato è costituito da un pallone da 500 mL riempito a metà con metanolo, inserito in un isomantello impostato alla potenza minima di riscaldamento. Nel collo del pallone è inserito l'estrattore soxhlet contenente il ditale con la resina e viene applicato il refrigerante a bolle. Il materiale è stato lavato per una notte e successivamente è stato trasferito dal ditale in un cristallizzatore per essere seccato in stufa, una notte, a 110 °C.

5.6 Determinazione della carica acida del polidivinilbenzene

La carica acida del polidivinilbenzene solfonato è stata determinata mediante titolazione di ritorno, utilizzando la frazione della resina con particelle di dimensione inferiore ai 180 µm.

Sono stati pesati esattamente circa 100 mg di pDVB-SO₃H ed è stata preparata una soluzione 0.1 M di NaOH in un matraccio da 100 mL. 10 mL della soluzione di NaOH sono stati trasferiti in una beuta da 50 mL e 10 mL della stessa soluzione sono stati inseriti in un'altra beuta con il campione polimerico pesato. Le beute sono state mantenute sotto agitazione orbitalica per una notte. Successivamente è stata preparata una soluzione di HCl 0.1 M a partire da una soluzione di HCl 1 M Normex. Entrambe le soluzioni basiche sono state titolate con la soluzione di HCl 0.1 M. Come indicatore sono state utilizzate cinque gocce di una soluzione di fenoltaleina 1% in alcol etilico.

La capacità di scambio del supporto polimerico è stata determinata utilizzando l'Equazione 25:

$$Capacità\ di\ scambio = \frac{C_{NaOH} * V_{NaOH} - C_{HCl} * V_{HCl}}{m_{SpDVB}} * 10^3 \quad (Eq. 25)$$

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_{pDVB} è la massa della resina pesata per la titolazione.

Nella Tabella 22 sono riportati i dettagli delle misure delle capacità di scambio effettuate in questo lavoro di tesi.

Tabella 22. Dati ottenuti dalle titolazioni acido-base delle resine.

Lotto	Massa resina (mg)	C_{NaOH} (mol/L)	V_{HCl} (mL)
20.1	100.0	0.09	6.7
20.2	105.8	0.10	7.4
21.1	100.2	0.10	7.2
21.2	100.5	0.10	7.7
23.1	Da fare		

5.7 Metallazione del polidivinilbenzene e preparazione dei campioni per l'analisi ICP

0.3 g di resina sono stati inseriti in una beuta e sono stati aggiunti circa 10 mL di acqua deionizzata in modo tale da bagnare completamente la resina. La beuta è stata quindi posta sotto agitazione orbitalica per 2 ore. Sulla base della massa di resina pesata in precedenza è stata pesata la quantità di [Pd(NH₃)₄]SO₄ necessaria per ottenere un catalizzatore all'1% wt di Pd. La quantità di complesso metallico da pesare è stata calcolata secondo l'Equazione 26:

$$m_{\text{complesso}} = \frac{m_{\text{resina}} * M M_{\text{complesso}}}{100 * MM_{\text{Pd}}} \quad (\text{Eq. 26})$$

Dove m_{resina} è la massa del polimero solfonato pesato, $MM_{\text{complesso}}$ 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 aggiunto alla resina sospesa in acqua nella beuta. La sospensione ottenuta è stata lasciata in agitazione orbitalica per una notte.

Il giorno seguente la sospensione è stata filtrata a vuoto su gooch G4 e il solido è stato lavato con 3 aliquote da 50 mL di acqua deionizzata.

In Tabella 23 sono riportati i dettagli sperimentali delle reazioni di metallazione svolte in questo lavoro di tesi.

Tabella 23. Quantità utilizzate per la metallazione delle resine. La massa teorica attesa di Pd è dell'1%wt.

Lotto	Massa resina (mg)	Massa [Pd(NH₃)₄]SO₄ (mg)
17.1.1	288.0	7.4
20.1.1	307.0	7.8
20.1.2	301.7	7.7
20.1.3	362.4	9.2
20.2.1	324.0	8.2
20.2.2	430.5	10.9
21.2.1	321.8	8.18
21.2.2	430.0	10.9
21.2.3	535.9	13.8

Le acque di metallazione e di lavaggio sono state recuperate e inserite in un matraccio da 250 mL nel quale sono stati aggiunti circa 6 mL di HCl concentrato e circa 2 mL di HNO₃ concentrato. Il matraccio è stato portato a volume con acqua deionizzata. La soluzione ottenuta è così pronta per le analisi ICP. Dalle analisi ICP è possibile calcolare la quantità di Pd presente nella resina, per differenza rispetto alla quantità di Pd utilizzata per la metallazione e la quantità di Pd misurata nella analisi ICP.

Il solido così ottenuto è stato lavato su gooch con 50 mL di THF purificato da perossidi. Il solido lavato è stato trasferito in un'autoclave di vetro e sono stati inseriti 50 mL di THF purificato da perossidi e un'ancoretta magnetica. L'autoclave è stata sigillata e l'aria presente all'interno è stata espulsa pressurizzando la camera a 1,5 bar con H₂ e rilasciando il gas, per tre volte. La pressione di H₂ è stata portata a 5 bar e la temperatura è stata impostata a 65°C mediante bagno ad acqua. La reazione di riduzione è stata condotta in queste condizione per 5 ore sotto blanda agitazione magnetica. Al termine della reazione, l'autoclave è stata lasciata raffreddare e sfiata. Il solido è stato recuperato mediante filtrazione a vuoto su gooch G4 e lavato con 50 mL di THF purificato da perossidi. Successivamente la resina è stata seccata direttamente sul gooch in stufa, una notte, a 70°C. Infine, la resina è stata trasferita in una provetta e conservata in essiccatore fino al momento del suo utilizzo nei test

catalitici.

5.8 Preparazione del pDVB-SO₃H in forma sodica

Sono stati pesati 499.4 mg di pDVB-SO₃H (Lotto 23.1) e sono stati messi a rigonfiare in 50 mL di NaOH 0.1 M. La resina è stata lasciata sotto agitazione orbitalica per una notte ed il giorno successivo, dopo essere stata recuperata mediante filtrazione sotto vuoto, è stata lavata con acqua deionizzata fino alla neutralità delle acque di lavaggio. È stata poi lavata con 100 mL di THF purificato da perossidi ed è stata seccata in stufa a 70 °C. Il supporto così ottenuto, denominato Lotto 23.1n, è stato metallato come descritto nel Paragrafo 5.7.

5.9 Descrizione del reattore per i test catalitici

In figura 52 è riportato lo schema del setup sperimentale utilizzato per la sintesi diretta di H_2O_2 .

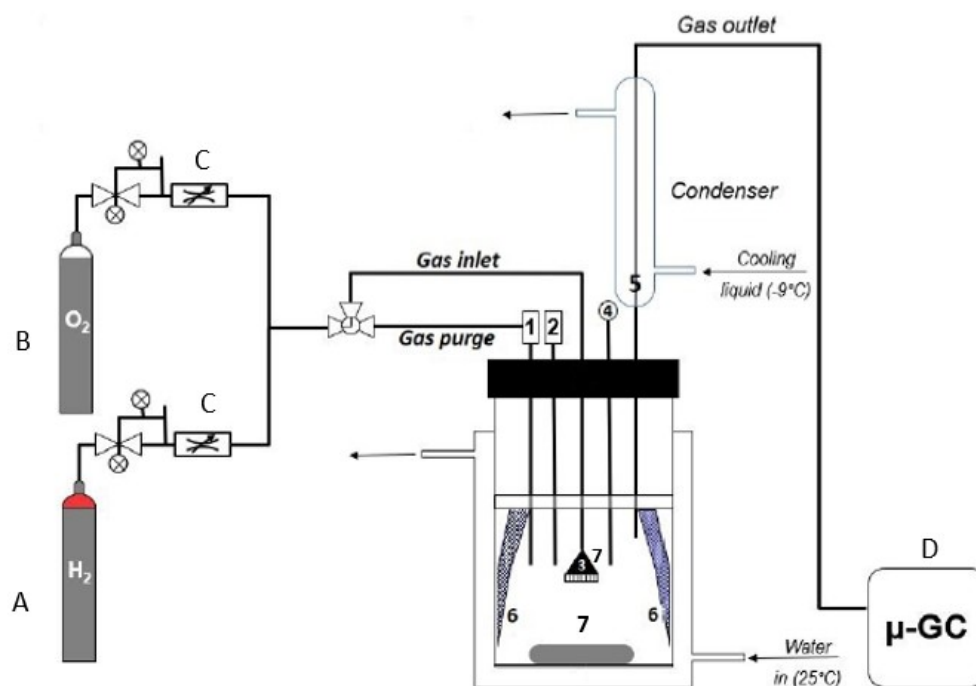


Figura 52. Reattore per la sintesi diretta di H_2O_2

Il reattore per la sintesi diretta dell'acqua ossigenata consiste in una bottiglia di vetro incamiciata da 500 mL di volume, con tappo a vite al quale viene avvitata la testa in teflon del reattore. Il tappo del reattore presenta cinque fori grazie ai quali è possibile inserire altrettanti elementi all'interno del reattore. Un tubo in rilsan (figura 52, 1), equipaggiato all'estremità superiore con un rubinetto di vetro a tre vie, e all'estremità inferiore con un setto poroso, che permette di prelevare la miscela di reazione; un secondo tubo in rilsan (figura 52, 2) collegato all'estremità superiore ad un rubinetto di vetro che permette l'inserimento del catalizzatore nella miscela di reazione; un tubo di vetro (figura 52, 3) munito, all'estremità inferiore, di un setto poroso,

attraverso il quale i gas vengono inseriti nella miscela di reazione; un tubo in rilsan (figura 52, 4), chiuso all'estremità inferiore e che quindi non permette il contatto diretto con la miscela di reazione, che viene utilizzato per misurare la temperatura della miscela di reazione con una termocoppia; un tubo di vetro ricurvo (figura 52, 5), collegato ad refrigerante a serpentina, nella quale scorre una soluzione di glicole etilenico (>89% wt) mantenuta alla temperatura di -9°C da un criostato esterno.

I cinque elementi all'interno del reattore sono collegati ad un disco di teflon, sul quale vengono inseriti quattro frangiflutti (baffle) (figura 52, 6), che permettono di ottenere un moto turbolento all'interno del reattore, impedendo la formazione del vortice che sarebbe causato dalla rotazione dell'ancoretta magnetica (figura 52, 7).

I gas vengono erogati nel reattore con una bombola di idrogeno e una di ossigeno (in figura 52 rispettivamente A e B), e il flusso viene regolato da due mass-flow controller (figura 52, C), posizionati tra le bombole e il reattore. I gas erogati dai mass-flow controller vengono miscelati ed inviati ad un rubinetto a tre vie, che può direzionarli verso i due setti porosi precedentemente descritti. I gas in uscita dal reattore passano attraverso un raccordo a T posto in testa al refrigeratore, e vengono scaricati sotto cappa. In questo raccordo è collegato un tubo in acciaio dal diametro di un sedicesimo di pollice, connesso ad un micro-gas cromatografo (figura 52, D), che permette la misura dei gas in uscita dal reattore.

5.10 Test catalitico

Prima di ogni test catalitico ogni elemento del reattore è stato lavato con metanolo e lasciato ad asciugare all'aria. Sono stati inseriti i baffle sul tappo in teflon e sono stati fissati con un nastro in teflon, opportunamente reso più fino ripiegandolo su sé stesso a formare una spirale. È stata inserita l'ancoretta magnetica al neodimio nel suo alloggiamento circolare e, successivamente, nel reattore. In un matraccio tarato da 300 mL è stato raccolto il solvente per il test catalitico, tipicamente metanolo, che successivamente è stato trasferito per la maggior parte all'interno del reattore, mentre pochi mL sono stati tenuti da parte per completare l'inserimento del catalizzatore (*vide infra*). Il reattore è stato chiuso, avvitando la testa, sono stati collegati i due tubi di alimentazione dei gas e il refrigerante. Il criostato è stato impostato a -9°C e il reattore è stato collocato al di sopra di un agitatore magnetico, il quale viene

impostato a 1500 rpm. La camicia esterna del reattore è stata collegata con due tubi in silicone, ad un termostato impostato alla temperatura di 25°C. I flussi di H₂ e O₂ sono stati impostati rispettivamente a 1 mL/min e a 24 mL/min. Il μ -GC è stato impostato in modo tale da campionare la miscela gassosa in uscita dal reattore ogni tre minuti. Il reattore è stato lasciato condizionare a queste condizioni per due ore. Nel frattempo, il catalizzatore (nella maggior parte dei test sono stati pesati 100 mg di catalizzatore, nella serie di test con acido citrico ne sono state pesate quantità variabili) è stato lasciato a rigonfiare nell'imbuto sopra il rubinetto di vetro per due ore, utilizzando i pochi mL di solvente tenuti da parte in precedenza.

Dopo aver atteso per circa due ore la stabilizzazione delle aree cromatografiche e la rimozione di ogni traccia di azoto presente nel reattore, il catalizzatore è stato inserito all'interno del reattore. L'ora di inserimento del catalizzatore rappresenta il "tempo zero" del test. Il test procede con prelievi ad intervalli regolari, che variano a seconda della lunghezza del test. Tipicamente, un test catalitico si prolunga per tre giorni (48 ore circa effettive) e vengono effettuati:

- dodici prelievi, uno ogni 20 minuti, per 4 ore, per le prime 4 ore di test;
- un prelievo ogni 2 ore per le prime 4 ore e un prelievo ogni ora e mezza per le successive 3 ore il secondo giorno di test;
- due prelievi, distanziati temporalmente 20 minuti, il terzo giorno.

Nel caso in cui il test catalitico si prolunghi per una sola giornata, saranno effettuati dodici prelievi distanziati di 20 minuti ciascuno il primo giorno, e due prelievi distanziati di 20 minuti il secondo giorno.

Prima di ogni prelievo il flusso di gas reagente viene deviato, per circa due minuti, attraverso il setto poroso (figura 52, 1) in modo tale da rimuovere la miscela di reazione in esso contenuta.

Concluso il test catalitico, l'apparato sperimentale è stato smontato, il catalizzatore è stato recuperato mediante filtrazione su carta, e tutti i componenti del reattore sono stati lavati con metanolo. Successivamente il reattore e tutti i suoi componenti sono stati lavati, in acqua deionizzata, in bagno ad ultrasuoni per circa 45 minuti. Il catalizzatore recuperato è stato conservato per ulteriori caratterizzazioni.

5.11 Metodo di determinazione dell'acqua ossigenata

Per la determinazione della quantità di H_2O_2 prodotta durante il test catalitico, ogni aliquota di miscela di reazione prelevata dal reattore è stata filtrata con un filtro in PTFE con pori da $0.2\ \mu\text{m}$ e trasferita quantitativamente in un portacampioni in vetro precedentemente pesato. L'aliquota pesata è stata trasferita quantitativamente, mediante lavaggio con acqua deionizzata, in un matraccio da 10 mL, nel quale sono stati aggiunti 0.5 mL di una soluzione di $\text{TiOSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ (5%wt in H_2SO_4 30%wt). Il matraccio è stato portato a volume con acqua deionizzata.

Le soluzioni così preparate sono state conservate in frigorifero, alla temperatura di 5°C , fino alle misure spettrofotometriche.

La misura spettrofotometrica è stata registrata in una finestra di lunghezze d'onda da 355 nm a 800 nm, con una velocità di scansione di 200 nm/min. La linea di base è stata raccolta misurando lo spettro di un campione preparato come descritto in precedenza e sostituendo l'aliquota di miscela di reazione con 1 mL di metanolo per HPLC. Le misure sono state effettuate utilizzando due cuvette di quarzo, dal cammino ottico di 1 cm.

La concentrazione di H_2O_2 è stata determinata sulla base del valore di assorbanza a 409 nm, utilizzando una retta di calibrazione ottenuta in un precedente lavoro di Tesi (figura 53).

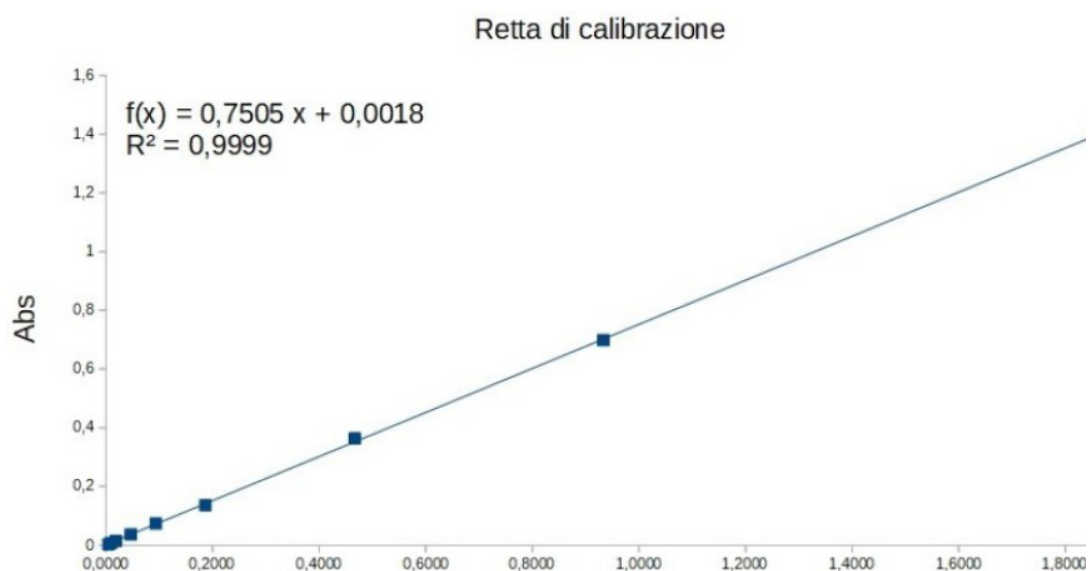


Figura 53. Retta di calibrazione utilizzata per la determinazione di H_2O_2 nei campioni di miscela di reazione.

Per determinare la concentrazione di H_2O_2 nel reattore, è stato considerato il rapporto di diluizione (equazione 27):

$$C_{H_2O_2,reattore} = \frac{C_{H_2O_2,matraccio(10mL)} * V_{matraccio}(10 mL)}{V_{prelevato}} \quad (\text{Eq. 27})$$

dove il volume del prelievo può essere calcolato mediante l'equazione 28:

$$V_{prelievo} = \frac{m_{soluzione prelevata}}{\rho_{soluzione prelevata}} \quad (\text{Eq. 28})$$

approssimando la densità della soluzione a quella del metanolo (0.76 g/mL). Le moli di H_2O_2 sono state calcolate moltiplicando la concentrazione di perossido di idrogeno nel reattore per il volume della miscela di reazione, 300 mL (equazione 29):

$$n_{H_2O_2,totali} = C_{H_2O_2,reattore} * V_{miscela reazione} (0.3 L) \quad (\text{Eq. 29})$$

5.12 Misura del consumo di idrogeno

La miscela di gas in uscita dal reattore viene analizzata con un micro-gascromatografo, per misurare la quantità di H_2 non consumato dalla reazione e, conseguentemente, per determinare la quantità di idrogeno consumata e la conversione, noto il flusso in entrata. Lo strumento è costituito da due colonne, una PPU e una a setacci molecolari (MS5A); quest'ultima in grado di separare i gas incondensabili (H_2 , O_2 e N_2). Nella Tabella 24 sono riportate le condizioni di analisi:

Tabella 24. Condizioni operative per l'analisi gascromatografica dei gas in uscita dal reattore.

Colonna	MS5A	PPU
T iniettore (°C)	60	60
T in colonna (°C)	100	90
t di campionamento [s]	5	5
t di iniezione [ms]	300	300
t scarico [ms]	20	-
t corsa [s]	90	90
p colonna [psi]	30	28
Sensibilità	Standard	Standard
Rivelatore	TCD	TCD
Carrier	Ar	Ar

Al fine di convertire l'area del picco cromatografico dell'idrogeno presente nella miscela gassosa in uscita dal reattore nel valore di flusso istantaneo, sono state utilizzate tre diverse rette di calibrazione. In Figura 54 è riportata una delle tre rette di calibrazione, costruita in un precedente lavoro di Tesi:

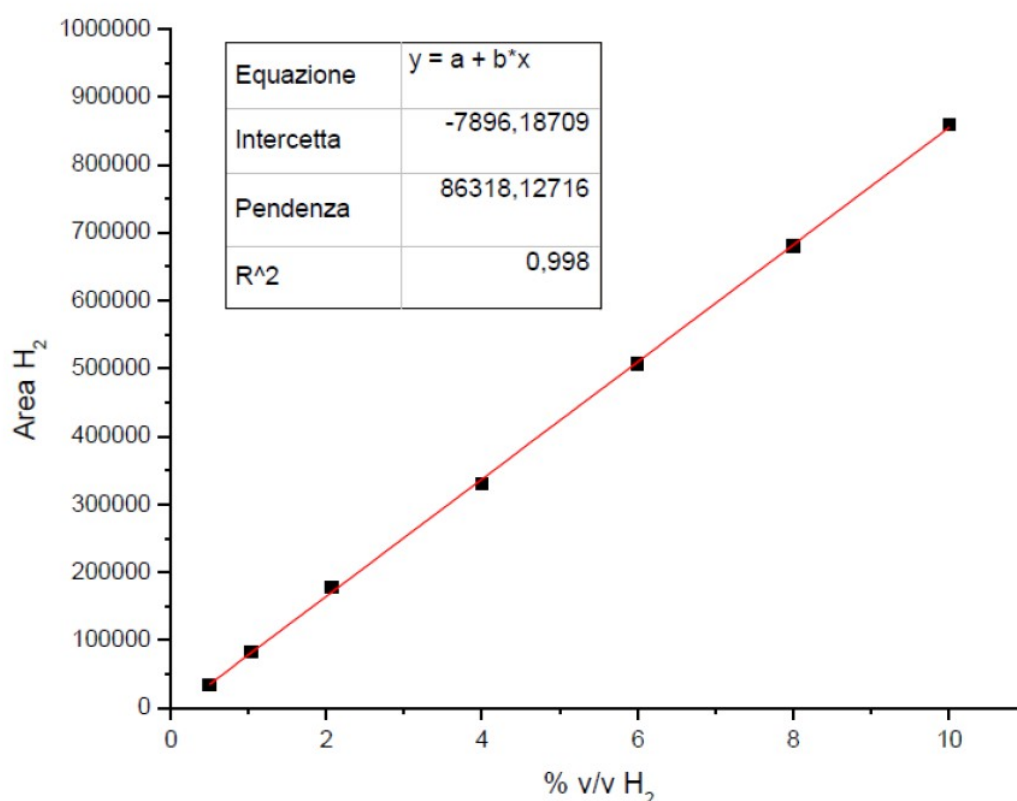


Figura 54. Retta di calibrazione utilizzata per la conversione dell'area cromatografica di H_2 nella percentuale volumetrica.

Si calcola il volume molare del gas a 25 °C utilizzando la legge di Guy-Lussac (Equazione 30):

$$V_{M(298.15K)} = \frac{V_{M(273.15)} \cdot 298.15 K}{273.15 K} \quad (\text{Eq. 30})$$

dove $V_{M(298.15K)}$ è il volume molare di H_2 a 298.15K (25°C) e $V_{M(273.15K)}$ è il volume molare di H_2 a 273.15 K (0°C). Vale $V_{M(273.15K)} = 22.414 \text{ L/mol}$.

Noto il flusso in entrata, è possibile calcolare il flusso in uscita (Equazione 31):

$$\Phi_{H_2, \text{uscita}} = \frac{A_{H_2, \text{uscita}} - b}{a} \cdot \Phi_{H_2, \text{entrata}} \quad (\text{Eq. 31})$$

dove $A_{H_2, \text{uscita}}$ è l'area del picco cromatografico, “b” è l'intercetta e “a” è la pendenza della retta di calibrazione.

Determinato il flusso di H_2 in uscita dal reattore è possibile calcolare il consumo istantaneo di idrogeno, sottraendo il flusso in uscita al flusso in entrata. Normalizzando i valori di consumo istantaneo rispetto al consumo iniziale, si tiene

conto delle piccole variazioni dell'area dell'idrogeno, rispetto al valore presente nella retta di taratura. Per ottenere i consumi in millimoli, è sufficiente dividere il consumo istantaneo di H_2 per il volume molare del gas.

Il consumo cumulativo di idrogeno è stato calcolato a partire dai valori di consumo istantaneo (Equazione 32).

$$\text{Consumo cumulativo } H_2 (\text{mmol}) = \sum_{i=0}^n C_{\text{istantaneo}}(t) * \Delta t_i \quad (\text{Eq. 32})$$

5.13 Preparazione del residuo del reattore per l'analisi ICP

La miscela di reazione, dopo essere stata filtrata per rimuovere il catalizzatore, è stata trasferita quantitativamente in un pallone da 500 mL e tirata a secco con rotavapor. Il pallone è stato poi lavato con circa 6 mL di acqua regia. Il pallone è stato scaldato con la pistola termica fino ad ebollizione, per completare l'attacco con acqua regia. La miscela è stata fatta raffreddare all'aria ed è stata trasferita in un matraccio da 250 mL. Il pallone è stato lavato con quattro aliquote di pochi mL ciascuna di acqua deionizzata. Le acque di lavaggio sono state trasferite nel matraccio. Il matraccio è stato lasciato aperto sotto cappa per una notte, in modo da allontanare i gas che si formano dall'attacco con acqua regia. Infine, il matraccio è stato portato a volume con acqua deionizzata e conservato per le analisi ICP.

5.14 Calibrazione della colonna del μGC

È stata costruita una retta di calibrazione per mettere in relazione la percentuale molare di idrogeno in uscita dal reattore all'area del picco cromatografico. Il reattore è stato preparato come descritto nel Paragrafo 5.8 e sono stati alimentati H_2 e O_2 rispettivamente con flussi di 1 mL/min e 24 mL/min fino alla stabilizzazione delle aree cromatografiche. Sono stati raccolti otto cromatogrammi della miscela gassosa in uscita dal reattore. Questo procedimento è stato ripetuto cambiando sette volte i flussi di idrogeno e ossigeno. Prima di registrare i cromatogrammi è stato necessario attendere circa 30 minuti per stabilizzare i valori delle aree cromatografiche.

Dai valori di area del picco cromatografico dell'idrogeno è stata costruita una retta di

calibrazione.

In Tabella 25 sono riportati i diversi flussi di H₂ e O₂ utilizzati per costruire la retta di calibrazione, con i valori medi delle aree.

In Tabella 25 e in Figura 55 sono riportati i risultati e la retta di taratura relativi alla calibrazione effettuata in data 06/10/2022.

Tabella 25. Dati usati per la costruzione della retta di taratura del μ -gc.

Flusso di H ₂ [mL/min]	Flusso di O ₂ [mL/min]	% H ₂ v/v	% O ₂ v/v	Area media
0.25	50.00	0.50	99.50	37861.55
0.5	49.50	1.00	99.00	75992.42
1.00	50.00	1.96	98.04	155415.96
1.00	24.00	4.00	96.00	316436.82
1.50	23.50	6.00	94.00	484839.65
2.00	23.00	8.00	92.00	641641.17
2.00	18.00	10.00	90.00	799379.54

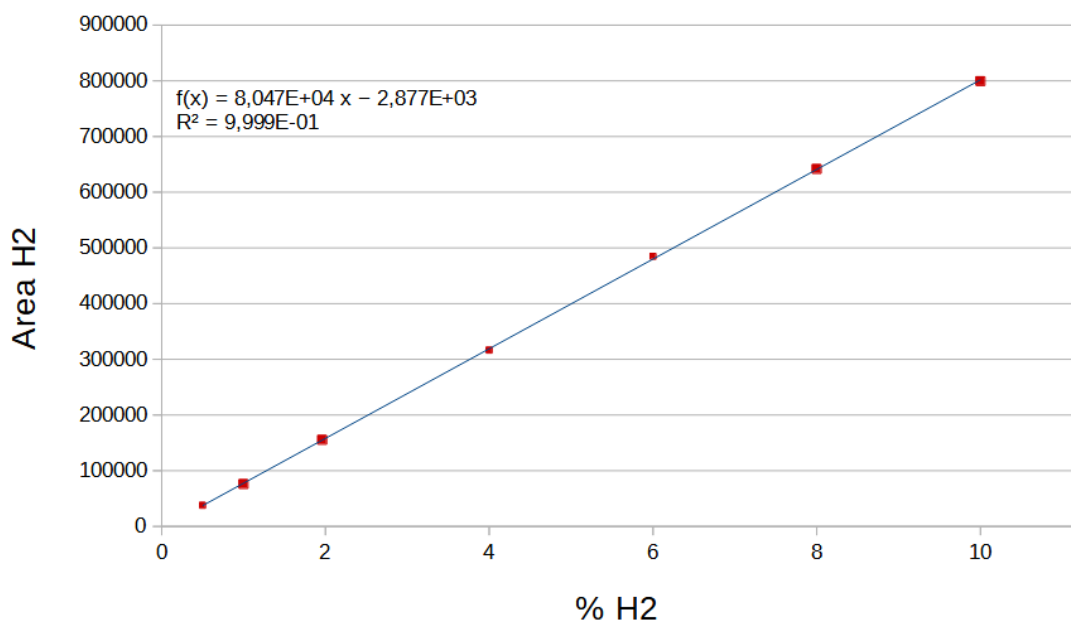


Figura 55. Retta di calibrazione utilizzata per la conversione dell'area cromatografica di H₂ nella percentuale volumetrica. La retta si riferisce alla calibrazione effettuata il giorno 06/10/2022.

5.15 Prove di rigonfiamento

Per le prove di rigonfiamento (Specific Absorbed Volume, S.A.V.), è stata utilizzata una quantità di resina tale da riempire per circa la metà un espansimetro, all'interno del quale è stato inserito il solvente rigonfiante. L'espansimetro è un pezzo di vetreria simile ad un gooch, adatto per essere inserito in una centrifuga. Presenta nella parte superiore un collo smerigliato di tipo femmina, il quale può essere chiuso con un tappo, e nella parte inferiore un collo smerigliato di tipo maschio (Figura 56).



Figura 56. Espansimetro utilizzato nelle prove di rigonfiamento.

Entrambi i colli dell'espansimetro sono stati sigillati per evitare l'evaporazione del solvente. Il campione è stato lasciato a rigonfiare per circa 5 ore. Rimossi i tappi, l'espansimetro è stato centrifugato per 20 minuti a 2000 rpm e pesato (P_2). L'espansimetro è stato posto in forno ventilato a 70°C per due ore e pesato (P_3). Infine, l'espansimetro è stato lavato con metanolo, seccato in forno ventilato a 70°C per un'ora, e pesato (P_1). Per calcolare il valore di S.A.V. è stata utilizzata la seguente equazione (Equazione 32):

$$S.A.V. = -\frac{1}{\rho_{solv}} \cdot \frac{P_2 - P_3}{P_3 - P_1} [mL/g] \quad (\text{Eq. 32})$$

In Tabella 26 sono riportati i valori di S.A.V. effettuate in questo lavoro di Tesi:

Tabella 26. Risultati delle prove di rigonfiamento.

Solvente rigonfiante	Materiale da rigonfiare	P1 (g)	P2 (g)	P3 (g)
MeOH	SpDVB	21,280	22,221	21,509
MeOH	K2621	22,554	23,820	23,171
MeOH + ACN 10%	SpDVB	27,960	28,761	28,190
MeOH + ACN 10%	K2621	28,619	29,916	29,344
MeOH + ACN 20%	SpDVB	22,553	23,459	22,827
MeOH + ACN 10%	K2621	21,276	22,782	22,084

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] R. Ciriminna, L. Albanese, F. Meneguzzo, M. Pagliaro, *ChemSusChem* **2016**, 9, 3374–3381.
- [2] G. Goor, J. Glenneberg, S. Jacobi, in *Ullmanns Encycl. Ind. Chem.*, John Wiley & Sons, Ltd, **2007**.
- [3] U. E. N. C. for E. Assessment, “Ullmann’s encyclopedia of industrial chemistry, 5th edition,” **2009**.
- [4] C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, Pearson Education, **2008**.
- [5] PubChem, “Hydrogen peroxide,” can be found under <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/784>, **2022**.
- [6] B. Jain, A. K. Singh, H. Kim, E. Lichtfouse, V. K. Sharma, *Environ. Chem. Lett.* **2018**, 16, 947–967.
- [7] F. Sandri, M. Danieli, M. Zecca, P. Centomo, *ChemCatChem* **2021**, 13, 2653–2663.
- [8] “Green Chemistry: Theory and Practice - Paul Anastas - John Warner - Libro in lingua inglese - Oxford University Press Inc - | IBS,” can be found under <https://www.ibs.it/green-chemistry-theory-practice-libro-inglese-paul-anastas-john-warner/e/9780198506980>, **2022**.
- [9] P. Bajpai, *Biermanns Handb. Pulp Pap. Third Ed.* **2018**, 16.
- [10] J. M. Campos-Martin, G. Blanco-Brieva, J. L. G. Fierro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 6962–6984.
- [11] Sh. L. Guseinov, S. G. Fedorov, V. A. Kosykh, P. A. Storozhenko, *Russ. J. Appl. Chem.* **2020**, 93, 467–487.
- [12] M. Taramasso, G. Perego, B. Notari, *Preparation of Porous Crystalline Synthetic Material Comprised of Silicon and Titanium Oxides*, **1983**, US4410501A.
- [13] P. Roffia, M. Padovan, E. Moretti, G. D. Alberti, *Catalytic Process for Preparing Cyclohexanone-Oxime*, **1991**, EP0208311B1.
- [14] M. Clerici, *J. Catal.* **1991**, 129, 159–167.
- [15] A. J. H. P. van der Pol, J. H. C. van Hooff, *Appl. Catal. Gen.* **1993**, 106, 97–113.
- [16] A. Thangaraj, R. Kumar, P. Ratnasamy, *Appl. Catal.* **1990**, 57, L1–L3.
- [17] D. R. C. Huybrechts, L. De Bruycker, P. A. Jacobs, **1990**.
- [18] K. Sato, M. Aoki, R. Noyori, *Science* **1998**, 281, 1646–1647.
- [19] D. W. Leyshon, R. J. Jones, R. N. Cochran, *Production of Hydrogen Peroxide*, **1993**.
- [20] “HYDROGEN PEROXIDE MARKET - GROWTH, TRENDS, COVID-19 IMPACT, AND FORECASTS (2022 - 2027),” can be found under <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/hydrogen-peroxide-market#>, **2022**.
- [21] R. Hans-Joachim, P. Georg, *Production of Hydrogen Peroxide*, **1939**, US2158525A.
- [22] R. Edvinsson Albers, M. Nyström, M. Siverström, A. Sellin, A.-C. Dellve, U. Andersson, W. Herrmann, Th. Berglin, *Catal. Today* **2001**, 69, 247–

- 252.
- [23] B. Liu, M. Qiao, J. Wang, K. Fan, *Chem. Commun.* **2002**, 1236–1237.
 - [24] D. Vandenberg, J.-P. Ganhy, N. VANLAUTEM, *Process for the Manufacture of Hydrogen Peroxide*, **1999**, WO1999040024A1.
 - [25] I. Turunen, *Process for the Preparation of Hydrogen Peroxide*, **1998**, US5725837A.
 - [26] I. Kadri, P. Browning, in *Present. Invest.*, Solvay, **2022**.
 - [27] D. Hâncu, J. Green, E. J. Beckman, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41*, 4466–4474.
 - [28] E. J. Beckman, *J. Supercrit. Fluids* **2004**, *28*, 121–191.
 - [29] R. Cai, Y. Kubota, A. Fujishima, *J. Catal.* **2003**, *219*, 214–218.
 - [30] H. Goto, Y. Hanada, T. Ohno, M. Matsumura, *J. Catal.* **2004**, *225*, 223–229.
 - [31] J. Zhou, H. Guo, X. Wang, M. Guo, J. Zhao, L. Chen, W. Gong, *Chem. Commun.* **2005**, 1631–1633.
 - [32] K. Morinaga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1962**, *35*, 345–348.
 - [33] I. Yamanaka, T. Onizawa, S. Takenaka, K. Otsuka, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3781–3783.
 - [34] I. Yamanaka, T. Hashimoto, R. Ichihashi, K. Otsuka, *Electrochimica Acta* **2008**, *53*, 4824–4832.
 - [35] R. Gopal, *Electrochemical Synthesis of Hydrogen Peroxide*, **2003**, US20030019758A1.
 - [36] P. C. Foller, R. T. Bombard, *J. Appl. Electrochem.* **1995**, *25*, 613–627.
 - [37] H. Henkel, W. Weber, *Manufacture of Hydrogen Peroxid*, **1914**, US1108752A.
 - [38] J. García-Serna, T. Moreno, P. Biasi, M. J. Cocero, J.-P. Mikkola, T. O. Salmi, *Green Chem.* **2014**, *16*, 2320–2343.
 - [39] C. Samanta, *Appl. Catal. Gen.* **2008**, *350*, 133–149.
 - [40] U. Bonne, *Z. Für Elektrochem. Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem.* **1962**, *66*, 456–457.
 - [41] D. W. Flaherty, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 1520–1527.
 - [42] Y.-F. Han, J. H. Lunsford, *J. Catal.* **2005**, *230*, 313–316.
 - [43] P. D. F. Escrig, J. M. C. MARTIN, J. L. G. Fierro, E. C. Serrano, G. B. Brieva, *Catalyst and Process to Obtain Hydrogen Peroxide*, **2003**, EP1344747A1.
 - [44] M. Devic, L. Delais, *Method for Preparing an Aqueous Hydrogen Peroxide Solution Directly from Hydrogen and Oxygen*, **2002**, US6447743B1.
 - [45] A. I. D. Jr, R. W. Skinner, *Synthesis of Hydrogen Peroxide*, **1982**, US4335092A.
 - [46] F. Menegazzo, M. Signoreto, M. Manzoli, F. Boccuzzi, G. Cruciani, F. Pinna, G. Strukul, *J. Catal.* **2009**, *268*, 122–130.
 - [47] S. Park, J. C. Jung, J. G. Seo, T. J. Kim, Y.-M. Chung, S.-H. Oh, I. K. Song, *Catal. Lett.* **2009**, *130*, 604–607.
 - [48] J. K. Edwards, J. Pritchard, L. Lu, M. Piccinini, G. Shaw, A. F. Carley, D. J. Morgan, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2381–2384.
 - [49] G. Li, J. Edwards, A. F. Carley, G. J. Hutchings, *Catal. Commun.* **2007**, *8*, 247–250.

- [50] J. K. Edwards, G. J. Hutchings, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 9192–9198.
- [51] Y. Yi, L. Wang, G. Li, H. Guo, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, 6, 1593–1610.
- [52] A. G. Gaikwad, S. D. Sansare, V. R. Choudhary, *J. Mol. Catal. Chem.* **2002**, 181, 143–149.
- [53] V. R. Choudhary, C. Samanta, *J. Catal.* **2006**, 238, 28–38.
- [54] S. Chinta, J. H. Lunsford, *J. Catal.* **2004**, 225, 249–255.
- [55] G. Gallina, J. García-Serna, T. O. Salmi, P. Canu, P. Biasi, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, 56, 13367–13378.
- [56] P. Centomo, C. Meneghini, S. Sterchele, A. Trapananti, G. Aquilanti, M. Zecca, *Catal. Today* **2015**, 248, 138–141.
- [57] P. Centomo, C. Meneghini, S. Sterchele, A. Trapananti, G. Aquilanti, M. Zecca, *ChemCatChem* **2015**, 7, 3712–3718.
- [58] D. P. Dissanayake, J. H. Lunsford, *J. Catal.* **2002**, 206, 173–176.
- [59] D. P. Dissanayake, J. H. Lunsford, *J. Catal.* **2003**, 214, 113–120.
- [60] J. K. Edwards, A. Thomas, B. E. Solsona, P. Landon, A. F. Carley, G. J. Hutchings, *Catal. Today* **2007**, 122, 397–402.
- [61] F. Menegazzo, M. Manzoli, M. Signoretto, F. Pinna, G. Strukul, *Catal. Today* **2015**, 248, 18–27.
- [62] A. Y. Stakheev, L. M. Kustov, *Appl. Catal. Gen.* **1999**, 188, 3–35.
- [63] G. Blanco-Brieva, E. Cano-Serrano, J. M. Campos-Martin, J. L. Fierro, *Chem. Commun.* **2004**, 1184–1185.
- [64] B. Corain, M. Kralik, *J. Mol. Catal. Chem.* **2001**, 173, 99–115.
- [65] B. Corain, K. Jerabek, P. Centomo, P. Canton, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 977–980.
- [66] O. Okay, *Prog. Polym. Sci.* **2000**, 25, 711–779.
- [67] I. M. Abrams, J. R. Millar, *React. Funct. Polym.* **1997**, 35, 7–22.
- [68] P. Centomo, M. Zecca, M. Kralik, D. Gasparovicova, K. Jerabek, P. Canton, B. Corain, *J. Mol. Catal. Chem.* **2009**, 300, 48–58.
- [69] A. Mehrabani-Zeinabad, Mohammad Mehdi Akbarnejad, Hossein Hosseini, *J. Appl. Sci.* **2003**, 3, 703–709.
- [70] K. Sakura, A. Tsuge, *Polym. J.* **2014**, 46, 82–84.
- [71] W. W. Wentzheimer, F. W. Melpolder, *Production of Tertiary Butyl Methyl Ether*, **1980**, US4198530A.
- [72] B. Corain, M. Zecca, P. Canton, P. Centomo, *Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* **2010**, 368, 1495–1507.
- [73] Y. Zhang, S. Wei, F. Liu, Y. Du, S. Liu, Y. Ji, T. Yokoi, T. Tatsumi, F.-S. Xiao, *Nano Today* **2009**, 4, 135–142.
- [74] L. Hanková, L. Holub, X. Meng, F.-S. Xiao, K. Jeřábek, *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, 131, DOI 10.1002/app.41198.
- [75] L. Hanková, L. Holub, K. Jeřábek, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2015**, 53, 774–781.
- [76] S. Sterchele, P. Centomo, M. Zecca, L. Hanková, K. Jeřábek, *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, 185, 26–29.
- [77] F. Liu, X. Meng, Y. Zhang, L. Ren, F. Nawaz, F.-S. Xiao, *J. Catal.* **2010**, 271, 52–58.
- [78] V. M. de Aguiar, A. L. F. de Souza, F. S. Galdino, M. M. C. da Silva, V. G. Teixeira, E. R. Lachter, *Renew. Energy* **2017**, 114, 725–732.

- [79] F. Liu, W. Li, Q. Sun, L. Zhu, X. Meng, Y.-H. Guo, F.-S. Xiao, *ChemSusChem* **2011**, 4, 1059–1062.
- [80] P. Xia, F. Liu, C. Wang, S. Zuo, C. Qi, *Catal. Commun.* **2012**, 26, 140–143.
- [81] F. Liu, L. Wang, Q. Sun, L. Zhu, X. Meng, F.-S. Xiao, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 16948–16950.
- [82] F. Frison, C. Dalla Valle, C. Evangelisti, P. Centomo, M. Zecca, *Catalysts* **2019**, 9, 124.
- [83] S. Wei, D.-X. Lu, J. Sun, Y. He, L. Zhu, Y.-L. Zhang, F.-S. Xiao, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2012**, 414, 327–332.
- [84] G. Eisenberg, **1946**, 2.
- [85] F. Sandri, F. De Boni, M. Marelli, F. Sedona, V. Causin, P. Centomo, M. Zecca, *Catal. Commun.* **2022**, Accepted.
- [86] E. Brunner, *J. Chem. Eng. Data* **1985**, 30, 269–273.
- [87] V. I. Baranenko, V. S. Kirov, *Sov. At. Energy* **1989**, 66, 30–34.
- [88] N. M. Wilson, D. W. Flaherty, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 574–586.
- [89] J. Dröner, P. Hausoul, R. Palkovits, M. Eisenacher, *Catalysts* **2022**, 12, 91.
- [90] M. R. Smith, B. Chattopadhyay, in *Compr. Org. Synth. Second Ed.* (Ed.: P. Knochel), Elsevier, Amsterdam, **2014**, pp. 347–372.
- [91] M. Danieli, Ruolo Del Supporto Catalitico, Dei Promotori Di Selettività e Delle Procedure Sperimentali Nella Sintesi Diretta Del Perossido Di Idrogeno, Tesi magistrale, Università degli Studi di Padova, **2019**.
- [92] V. Paunovic, V. V. Ordonsky, V. L. Sushkevich, J. C. Schouten, T. A. Nijhuis, *ChemCatChem* **2015**, 7, 1161–1176.
- [93] L. Kim, G. W. Schoenthal, *Catalytic Production of Hydrogen Peroxide from Its Elements*, **1977**, US4007256A.
- [94] B. B. Wayland, R. F. Schramm, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 971–976.
- [95] A. Fabris, Effetto Dell’Acetonitrile Come Promotore Della Selettività Sulla Reazione Di Sintesi Diretta Del Perossido Di Idrogeno, Tesi magistrale, Università degli Studi di Padova, **2022**.
- [96] E. Ntainjua N., M. Piccinini, J. C. Pritchard, J. K. Edwards, A. F. Carley, J. A. Moulijn, G. J. Hutchings, *ChemSusChem* **2009**, 2, 575–580.
- [97] J. K. Edwards, S. J. Freakley, R. J. Lewis, J. C. Pritchard, G. J. Hutchings, *Catal. Today* **2015**, 248, 3–9.
- [98] A. M. N. Silva, X. Kong, R. C. Hider, *BioMetals* **2009**, 22, 771–778.
- [99] K. Saha, S. S. Agasti, C. Kim, X. Li, V. M. Rotello, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 2739–2779.
- [100] “Solventi comuni utilizzati in chimica organica: tabella delle proprietà,” can be found under <https://organicchemistrydata.org/solvents/>, **2022**.