



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA CHIMICA E DEI PROCESSI
INDUSTRIALI

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

**REATTIVITÀ DI H₂ SU Pd METALLICO: RUOLO DEGLI
IDRURI NELLE REAZIONI IN FASE GAS E IN FASE
LIQUIDA**

Relatore: Prof. Paolo Canu

Correlatore: Prof. Antonella Glisenti

Laureanda: FABIANA ZANIER

ANNO ACCADEMICO 2014 – 2015

Riassunto

Il lavoro sperimentale riportato in questa tesi focalizza l'attenzione sulle interazioni tra idrogeno e palladio per dare idruri e sul comportamento di tali specie nei meccanismi reattivi in cui palladio è un catalizzatore.

L'obiettivo ricercato è la valutazione dell'influenza che le specie idruro, create nell'assorbimento dell'idrogeno nella matrice metallica, hanno sulla catalisi di reazioni coinvolgenti l'idrogeno. Benché l'interesse iniziale fosse per la sintesi diretta di H_2O_2 in fase liquida, durante il lavoro ci si è resi conto che non era affatto scontato neppure il comportamento di reazione di H_2 con O_2 in fase gas, a dare H_2O , presumibilmente proprio per l'accumularsi e il dissiparsi di specie idruro nella matrice solida.

La ricerca si è mossa parallelamente su due fronti, l'indagine delle modificazioni superficiali del reticolo, indotte dall'immagazzinamento di idrogeno, mediante X-Ray Photoelectron Spectrometry e Scanning Electron Microscope, e le rispettive prestazioni catalitiche.

La reattività è stata valutata in due diversi impianti, un'autoclave batch in pressione, con funzionamento trifasico, e un reattore continuo in flusso atmosferico di gas. In entrambi i sistemi si è valutata la conversione dei reagenti idrogeno ed ossigeno, in funzione del grado di assorbimento di H_2 nel catalizzatore di Pd. Per la prova condotta in autoclave il meccanismo reattivo è articolato e i possibili prodotti di reazione sono acqua e perossido di idrogeno. Si è quindi studiata non solo la reattività generica del catalizzatore impiegato, ma anche la selettività nei confronti di H_2O_2 . Nel caso dei test in flusso in fase gas solo la reazione di H_2 e O_2 ad H_2O è osservabile poiché a quella temperatura in fase gas H_2O_2 non è stabile.

Sono state utilizzate tre forme di catalizzatore: palladio depositato chimicamente su supporti di rame, palladio elettrodepositato sul supporto di rame e puro palladio policristallino.

I risultati sperimentali hanno fornito interessanti informazioni, differenti a seconda dell'impianto batch o continuo, dimostrando un particolare incremento della reattività dei catalizzatori in funzione del grado di modificazione superficiale indotto dall'idrogeno immagazzinato.

Indice

Introduzione.....	1
Capitolo 1	3
La molecola di perossido di idrogeno	3
1.1 Presentazione della molecola, struttura e proprietà.....	3
1.2 Reazioni e applicazioni.....	4
1.2.1 Candeggio e sbiancamento	5
1.2.2 Trattamento dei fanghi e delle acque reflue	6
1.2.3 Settore tessile.....	6
1.2.4 Detergenti e soluzioni disinfettanti.....	6
1.2.5 Sintesi chimiche.....	7
1.2.6 Il mercato di H ₂ O ₂	7
1.3 Sicurezza.....	8
1.4 Metodologie produttive	9
1.4.1 Processo via Antrachinone (AO).....	10
1.4.2 Processi alternativi.....	11
1.4.2.1 L'alternativa della sintesi diretta (DS)	13
Capitolo 2	15
Stato dell'arte della Sintesi Diretta di H ₂ O ₂	15
2.1 Meccanismo di reazione della sintesi diretta	16
2.1.1 Decomposizione (Reazione3).....	17
2.1.2 Idrogenazione (Reazione4).....	18
2.2 Reagenti e sicurezza	20
2.3 Rapporto tra reagenti H ₂ /O ₂	20
2.4 Inerti e ambiente di reazione	22
2.5 La presenza di inerte.....	23
2.6 Promotori e additivi.....	24
2.7 Il Palladio come metallo catalizzatore.....	27
2.7.1 Stato elettronico del palladio	27
2.7.2 Additivi metallici e alogenati	28

2.7.3 Supporto al catalizzatore di Pd	30
2.8 Termodinamica del processo	31
2.9 Reattoristica	32
Capitolo 3	35
L'Idrogeno e il Palladio	35
3.1 La struttura cristallina di Pd e i siti attivi	36
3.2 L' immagazzinamento di H ₂ in Pd	40
3.2.1 Le fasi di immagazzinamento	40
3.2.2 I limiti di immagazzinamento	42
3.2.3 Fattori energetici e condizioni di immagazzinamento.	43
3.3 La reversibilità della struttura PdH _x	45
3.3.1 Condizioni per il desorbimento di idrogeno	45
3.3.2 Le modifiche alla struttura di Pd	46
3.3.3 Il ruolo del supporto	48
Capitolo 4	51
I catalizzatori impiegati	51
4.1 Campioni di Pd depositato su rame	51
4.1.1 Deposizione chimica	53
4.1.1.1 La preparazione dei campioni	53
4.1.1.2 Bagni di deposizione chimica	54
4.1.1.3 Procedura di deposizione	55
4.1.1.4 Analisi dei campioni Pd/Cu	56
4.1.2 Deposizione elettrochimica	59
4.1.2.1 La preparazione dei campioni	59
4.1.2.2 Bagni di deposizione elettrochimica	60
4.1.2.3 Procedura di deposizione	61
4.1.2.4 Analisi dei campioni Pd/Cu	62
4.2 Disco di palladio	68
Capitolo 5	75
L'impianto in fase gas	75
5.1 Descrizione dell'impianto in fase gas	75
5.2 Caricamento del catalizzatore	79
5.3 Strumentazione d'analisi- Spettrometro di massa	80

Capitolo 6	83
L'impianto batch trifasico	83
6.1 Descrizione dell'apparato sperimentale	83
6.2 Caricamento del catalizzatore.....	87
6.3 Controllo e regolazione condizioni d'esercizio	88
6.4 Procedura sperimentale	90
6.5 Perdite di pressione.....	93
6.6 Tecniche analitiche	93
6.6.1 Titolazione H ₂ O ₂	93
6.6.1.1 Preparazione delle soluzioni titolanti	95
6.6.1.2 Procedimento d'analisi	96
6.6.1.3 Attenzioni particolari.....	97
6.6.2 Titolazione sottoprodotto H ₂ O	98
6.6.2.1 Procedura d'analisi	99
6.6.2.2 Variabilita' significativa della misura	101
Capitolo 7	103
Test sperimentali	103
7.1 Test con i catalizzatori di Pd depositato su Cu	103
7.1.1 Test con catalizzatori da deposizione chimica	105
7.1.2 Test con catalizzatori da deposizione elettrochimica	107
7.2 Test con disco di Pd.....	111
7.2.1 Reazioni in fase gas	111
7.2.1.1 Esposizione ad acidi	119
7.2.2 Reazioni in fase liquida	124
7.2.3 Analisi superficiale.....	127
7.2.4 Assorbimento e desorbimento di H ₂	130
Conclusioni.....	139
Bibliografia.....	143
Ringraziamenti	Errore. Il segnalibro non è definito.

Introduzione

La moderna ricerca scientifica sta investendo sempre più sulla molecola di idrogeno, specie semplice ma con notevoli potenzialità, che la rendono protagonista di applicazioni in svariati ambiti. Dall'ingegneria industriale all'ingegneria energetica rivolta in particolare al settore automobilistico, l'idrogeno è considerato una risorsa energetica sempre più promettente per il futuro, in alternativa ai combustibili fossili convenzionali, responsabili dell'inquinamento atmosferico e disponibili ormai in quantità limitate.

E' proprio la ricerca di un materiale adatto all'immagazzinamento della molecola di H_2 che porta il percorso scientifico dell'idrogeno ad incrociarsi con quello di alcune specie metalliche, tra le quali il Pd.

L'idrogeno, a contatto con il palladio, riesce a dissociarsi in struttura atomica e penetrare nella matrice metallica, generando una complessa struttura di idruri PdH_x . La particolarità di questo meccanismo risiede nella reversibilità del processo stesso, e quindi nella possibilità non solo di immagazzinare idrogeno ma anche di rilasciarlo in condizioni non estreme.

Dall'approfondimento dell'interazione tra i due elementi citati sorge l'interesse scientifico di comprendere come questo meccanismo, di adsorbimento e desorbimento di H_2 , influenzi i processi reattivi catalizzati da palladio nei quali l'idrogeno è usato come reagente.

Il lavoro di tesi svolto si colloca in questo filone di ricerca, si pone l'obiettivo di testare l'attività catalitica del palladio, in funzione dell'assorbimento di idrogeno, in diverse reazioni dove il sistema reagente è composto da idrogeno ed ossigeno. In particolare l'attenzione è stata focalizzata su due processi: la sintesi diretta di perossido di idrogeno, in autoclave batch pressurizzato in ambiente trifasico, e la combustione di idrogeno in ossigeno in un reattore in flusso atmosferico in fase gas.

Il primo dei due processi citati è stato approfondito dettagliatamente, in termini di complessità del meccanismo stesso, di variabili e parametri che lo influenzano direttamente e di aspetti caratteristici della molecola prodotta H_2O_2 , il quale mercato è in crescente via di sviluppo.

Il lavoro sperimentale effettuato non vuole limitarsi a dare una lettura in termini di prestazioni catalitiche del palladio, ma si pone come fine parallelo anche l'analisi della variazione nella struttura reticolare del metallo, a seconda della presenza o meno di idrogeno nel reticolo.

Creare un ponte tra la scienza delle superfici e l'attività catalitica di una determinata specie è la chiave per la comprensione globale di un processo catalizzato, finalità alla quale si è puntato nella campagna sperimentale condotta.

Per il raggiungimento degli scopi preposti sono state preparate ed utilizzate diverse tipologie di catalizzatore a base di palladio: palladio depositato chimicamente su rame, palladio depositato elettrochimicamente su rame e puro palladio policristallino.

La tesi è strutturata in sette Capitoli. I Capitoli iniziali sono dedicati alla presentazione della molecola di perossido di idrogeno, alle applicazioni che la vedono coinvolta e allo scenario produttivo (Capitolo 1). In particolare il Capitolo 2 focalizza l'attenzione sullo stato dell'arte per il processo produttivo di sintesi diretta, oggetto di parte del lavoro sperimentale svolto.

Segue un'ampia sezione dedicata al rapporto tra idrogeno e palladio, alla descrizione del meccanismo di adsorbimento e desorbimento del primo nella matrice metallica di Pd, Capitolo 3. Il Capitolo 4 introduce i campioni catalitici impiegati nei test sperimentali; si distinguono le specie supportate, palladio depositato per via chimica ed elettrochimica su rame (che prevedono anche lo step di realizzazione dei pezzi) e il campione di palladio puro cristallino commerciale. Per ciascuna specie è inoltre fornita una dettagliata analisi superficiale con spettrometria a raggi-X e immagini al microscopio a scansione elettronica. Nei due capitoli successivi si presentano gli impianti sperimentali luogo dei test effettuati: il reattore atmosferico a tubo di quarzo, che lavora in flusso di gas, Capitolo 5, e l'autoclave batch, che opera in ambiente trifasico in pressione, Capitolo 6.

Infine il Capitolo 7 è dedicato alla spiegazione e discussione dei risultati sperimentali ottenuti, distinti per tipologia di catalizzatore impiegato e sistema di reazione, batch e continuo.

Seguono le Conclusioni, nelle quali si rinnovano e commentano gli esiti ottenuti, sottolineando limiti e potenzialità del lavoro svolto.

Capitolo 1

La molecola di perossido di idrogeno

1.1 Presentazione della molecola, struttura e proprietà

Il perossido di idrogeno è la molecola più semplice esistente nella classe dei perossidi, specie caratterizzate da un singolo legame tra due atomi di ossigeno; è proprio tale caratteristica che lo rende estremamente reattivo sia come agente ossidante che come riducente, a seconda dell'ambiente in cui è coinvolto.

La molecola di H_2O_2 pura appare in forma liquida con viscosità superiore a quella dell'acqua e colore celeste pallido, si presenta invece incolore in soluzioni acquose.

In Tabella 1.1^[1] sono riportate le principali caratteristiche chimico-fisiche della molecola. Risulta interessante porre l'attenzione sulla temperatura di bolla del perossido di idrogeno (150.2 °C), ben più alta se comparata con quella di molecole analoghe (esempio disolfuro di idrogeno H_2S_2 , T_{eb} . 70.7 °C), Si tratta infatti di una chiara indicazione dell'importanza dei ponti idrogeno presenti, responsabili di tale innalzamento termico.

Tabella 1.1 Caratteristiche del perossido di idrogeno.

Nome IUPAC	Perossido di idrogeno	Temp. di fusione	-0.43 [C°]
Nome tradizionale	Acqua ossigenata Idroperossido Diossido di idrogeno Biossido diidrogeno	Temp. di ebollizione	150.2 [C°]
Numero CAS	7722-84-1	C_p^0	89.084 [kJ/mole]
Massa molecolare	34.0147[g/mole]	ΔH_f^0	-135.9 [kJ/mole]
Densità	1.463 [g/ cm ³] in c.s.	ΔG_f^0	-120.4 [kJ/mole]
Solubile	acqua acidi ed etere di etile	Insolubile	etere di petrolio

La molecola H_2O_2 è presente in natura in due forme strutturali di base, il conformero “anti” e il conformero “syn”. Il primo è caratterizzato da una forma planare e possiede la minima repulsione sterica, il secondo è in grado di ottimizzare l'ibridizzazione tra l'orbitale p di

¹ [27] S. Zancanella, Tesi di laurea Magistrale, A.A. 2010-2011.

un ossigeno con quello dell'ossigeno vicino (legame O-H). Per la molecola H₂O₂ il risultato è quindi un compromesso tra i due conformeri.

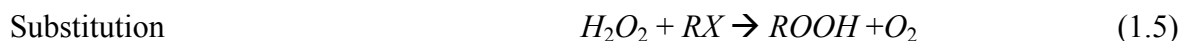
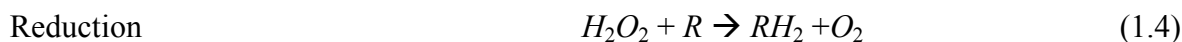
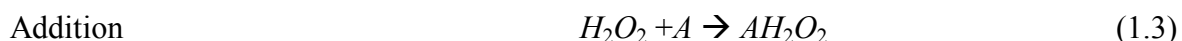
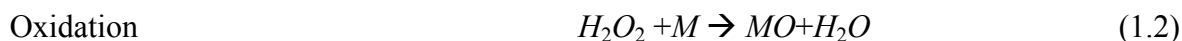
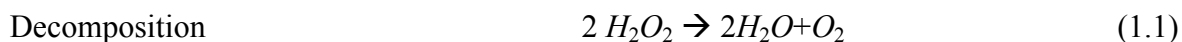
In Tabella 1.2^[2] sono riportati i dati principali relativi alla struttura molecolare della molecola H₂O₂ in fase gassosa e in fase solida. Anche in questo caso le differenze sostanziali tra le caratteristiche dei due stati di aggregazione sono da attribuire ai legami idrogeno presenti.

Tabella 1.2 *Struttura molecolare di H₂O₂.*

Dimension	Solid	Gaseous
Bond length, O-O	0.14531± 0.0007 nm	147.4 pm
Bond length, O-H	0.0998 ±0.0005 nm	95.0 pm
Bond angle, O-O-H	102.7± 0.3 °	94.8 °
Azimuthal angle	90.2 ± 0.6 °	111.5 °

1.2 Reazioni e applicazioni

La molecola di perossido di idrogeno può essere coinvolta in diverse tipologie di reazioni ^[3]



La peculiarità fondamentale del perossido di idrogeno sta nell'alto contenuto di O₂ della molecola (circa 47%), secondo in quantità solo all'ossigeno molecolare. Risulta per tale ragione un potente agente ossidante largamente adoperato su scala industriale in quanto non inquinante e con la possibilità di essere utilizzato in fase liquida alle condizioni ambiente.

Il perossido di idrogeno è frequentemente coinvolto in reazioni ossidoriduttive. Il suo potenziale di ossidazione è di 1.77 V (a pH 0) e 0.878 V (a pH 14), più potente di noti ossidanti come il cloro, il diossido di cloro e del permanganato di potassio. Mediante una

² [28]U. Rossi, Tesi di laurea magistrale, Università degli studi di Padova, A.A. 2011-2012, [40] Goor et al, 1989.

³ [32] Campos-martin et al, 2006.

reazione catalitica H_2O_2 può dare il radicale idrossilico $\text{OH}\cdot$ che possiede una reattività maggiore (2.8 V) seconda in ordine solo al fluoro (3V).

A seconda dell'ambiente di reazione, in soluzione acquosa, può comportarsi come agente ossidante o riducente per molti ioni inorganici.

Si riportano alcuni esempi della versatilità della molecola di H_2O_2 come ossidante/riducente in diversi intervalli di pH. Il perossido di idrogeno in ambiente acido svolge azione ossidante con Fe^{2+} e SO_3^{2-} portandoli rispettivamente a Fe^{3+} e SO_4^{2-} ; agisce invece, nel medesimo ambiente, con potere riducente su KMnO_4 , permanganato di potassio, riducendolo a Mn^{2+} . In ambiente alcalino alcuni processi invertono direzione, Mn^{2+} ad esempio viene, in questa situazione, ossidato, in presenza di perossido di idrogeno, a MnO_2 . Indipendentemente dall'ambiente se in contatto con l'ipoclorito di sodio è in grado di ridurlo a cloruro di sodio liberando ossigeno.

La schematizzazione intuitiva di Figura 1.1^[4] illustra i settori industriali in cui è principalmente coinvolta la molecola di H_2O_2 .

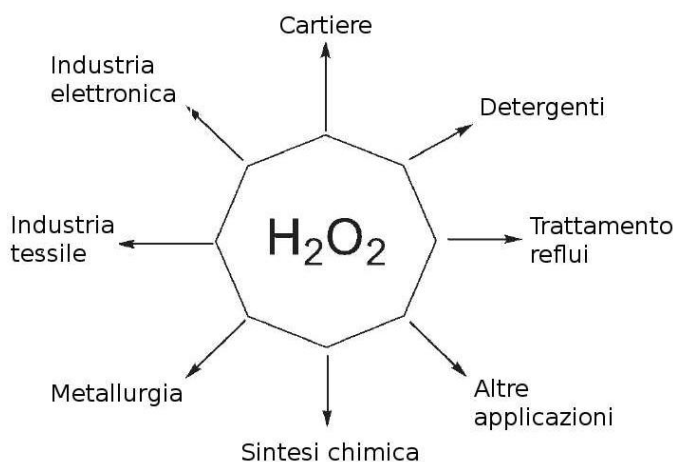


Figura 1.1 Principali utilizzi industriali del perossido di idrogeno.

1.2.1 Candeggio e sbiancamento

Uno degli step fondamentali nel processo produttivo di trasformazione delle fibre di legno in carta è la fase di sbiancamento. La polpa, ottenuta dalle fibre di legno, ha una tonalità scura, causata dall'abbondante presenza del polimero lignina (20% circa); quest'ultima è una componente fondamentale per le proprietà meccaniche del prodotto finale, non può quindi essere rimossa completamente. Il processo di candeggio è mirato all'eliminazione dei soli gruppi cromofori senza estrarre l'intero polimero. Il perossido di idrogeno trova

⁴ [27]S. Zancanella, Tesi di laurea Magistrale, A.A. 2010-2011

largo impiego in questa fase produttiva, garantendo lo sbiancamento della polpa, preservandola luminosa, senza emissione di sottoprodotti inquinanti (a differenza di composti a base di cloro che rilasciano genericamente cloruri).

Il potere sbiancante della molecola di H_2O_2 non è sfruttato solo in questo settore; reagendo ad esempio con l'urea si ottiene un perossido di carbammide, adoperato per la sbianca dei denti.

1.2.2 *Trattamento dei fanghi e delle acque reflue*

Trova impiego nella rimozione di rifiuti prodotti industrialmente e acque di scarico inquinate, in particolare nella rimozione di cianidri, nitriti, clorine e composti organici. Si cita in questa sezione anche il reagente Fenton, combinazione di H_2O_2 e Fe_{aq} , e della teoria ad esso connessa, sviluppato da Henry John Horstman Fenton, nel 1890. In ambiente acquoso, in presenza di Fe^{2+} o Ti^{3+} e di perossido di idrogeno si ha liberazione di radicali liberi $HO\cdot$ o $HOO\cdot$, molto reattivi ed efficaci nel distruggere composti organici e inquinanti. Le Reazioni (1.6) e (1.7) che seguono, spiegano il processo di dismutazione, che coinvolge la molecola di H_2O_2 e gli ioni Fe^{2+} , attraverso il quale si liberano le due forme radicali che citate e una molecola d'acqua.



1.2.3 *Settore tessile*

Viene preferito come agente sbiancante al solo uso di ipocloriti, aventi lo svantaggio di liberare, al termine del processo, specie clorurate. Spesso si opta per un preliminare sbiancamento con specie a base di cloro e per il successivo effettivo candeggio ci si affida al perossido di idrogeno.

1.2.4 *Detergenti e soluzioni disinfettanti*

Una percentuale di perossido di idrogeno (spesso insieme a perborato di sodio e per carbonato di sodio) è inserita nella composizione di agenti detergenti per tessuti al fine di mantenerne la luminosità ed evitare l'ingiallimento. E' inoltre adoperato in soluzioni acquose diluite (generalmente attorno al 3% wt) come disinfettante orale e cutaneo.

1.2.5 Sintesi chimiche

Avendo un peso molecolare sostanzialmente basso, il potere ossidante del perossido di idrogeno, già di per sé elevato, risulta ancora più efficace in una valutazione per unità di massa. Si citano tra i prodotti chimici organici ed inorganici che richiedono l'intervento della molecola di H₂O₂ nella loro fabbricazione, idrazina, cianogeno, cloruro di cianogeno, bromo, solfato ferrico e perborato di grandi purezze. L'applicazione in sintesi di composti organici e di intermedi della chimica fine, include l'ossidazione di propene ad ossido di propilene, l'idrossilazione del fenolo nella produzione di plastiche, l'inclusione come agente stabilizzante nell'industria dei polimeri e l'impiego come iniziatore nelle polimerizzazioni in emulsione.

1.2.6 Il mercato di H₂O₂

Oltre a quelli già citati, il perossido di idrogeno vede ulteriori applicazioni anche nell'industria elettronica e nell'industria metallurgica/idrometallurgica, nell'estrazione, purificazione e trattamento superficiale di metalli come il rame e il cromo.

Il mercato del perossido di idrogeno risulta essere in crescente sviluppo, come dimostra la ricerca condotta da Centi, Perathoner e Abate^[5]. La produzione media globale è stata di 2.2 milioni di tonnellate l'anno nel 2009 ed è cresciuta attorno ai 4 milioni di tonnellate l'anno nel 2012 (Chemical Week 2007).

Si tratta in ogni caso di informazioni quantitative la cui precisione rimane incerta, considerando come il mercato globale di tale prodotto risulta in mano a due sole compagnie, come emerge dalla Tabella 1.3

Tabella 1.3 Capacità produttiva delle maggiori compagnie produttrici di perossido d'idrogeno ^[6].

Company	Capacity		Company	Capacity	
	10 ³ t/y	%		10 ³ t/y	%
Solvay	676	27.7	Mitsubishi Gas Chem.	126	5.2
Degussa	456	18.7	EkO Peroxide	64	2.6
Arkema	306	12.5	DC Chemical	60	2.5
FMC	291	11.9	Degussa- Headwaters	50	2.0
Kemira	186	7.6	Hansol	40	1.6

⁵ (30) Centi et al, 2009.

⁶ (30) Centi et al, 2009

1.3 Sicurezza

Tra le reazioni a cui può partecipare il perossido di idrogeno la decomposizione (1.1) è la principale responsabile dell'alta instabilità caratteristica della molecola. Si tratta di una reazione di dismutazione esotermica che porta alla liberazione di acqua e ossigeno gassoso. In Tabella 1.4 si riporta l'entalpia in condizioni standard (298 K, P atm) che dimostra l'esotermicità del processo, spontaneo e favorito termodinamicamente.

Tabella 1.4. Entalpia per la reazione di decomposizione di perossido di idrogeno ad acqua e ossigeno molecolare.

Reazione	ΔH (298 K, P atm), [kJ/mol]
Decomposizione $2 H_2O_2 \rightarrow 2H_2O+O_2$	105.8

L'esotermicità e la conseguente liberazione di energia scatenano una reazione a catena che rende il sistema ancora più instabile. Incrementi termici e pH di soluzione basici favoriscono la reazione di decomposizione, motivo per cui l'acidificazione delle soluzioni di H_2O_2 viene usata come scelta stabilizzante, in unione con la conservazione in ambienti refrigerati. Ogni innalzamento di $10^\circ C$ circa velocizza la reazione di decomposizione di un fattore 2.3^[7].

L'esposizione alla luce solare e il contatto con la maggioranza dei metalli di transizione o loro composti può essere fattore ulteriormente destabilizzante.

Tale scenario di instabilità che contraddistingue il perossido di idrogeno è un fattore da non sottovalutare in termini di sicurezza, nella manipolazione ed uso e nel trasporto di soluzioni più o meno concentrate.

Il tempo di vita (shelf-life) del perossido di idrogeno, indipendentemente dalla sua concentrazione, è influenzato negativamente da qualsiasi forma di impurità anche se in concentrazioni minime.

Lo stoccaggio di soluzioni di perossido di idrogeno richiede l'uso di materiali che non inducano la spontanea degradazione della soluzione. Generalmente container e apparecchiature di stoccaggio sono costruite in alluminio, acciaio inossidabile, vetro e, nel caso di concentrazioni oltre il 60 %, di polietilene. Container per soluzioni concentrate necessitano di uno sfiato per poter consentire la fuoriuscita di eventuale ossigeno gassoso che può liberarsi a seguito della decomposizione, devono essere conservati in ambienti refrigerati, con ventilazione forzata ed essere resistenti a incendio.

In commercio sono presenti soluzioni a concentrazioni basse (3 – 6 % ponderale) adoperate principalmente come disinfettanti, agenti sbiancanti e candeggianti per tessuti, e

⁷ (41) Jones et al, 1999.

soluzioni molto più concentrate (fino al 75 % ponderale). Queste ultime trovano impiego nel sistema di propulsione nell'ingegneria aerospaziale.

Il costo relativo al trasporto di soluzioni di perossido di idrogeno cala più la soluzione è concentrata, ma di pari passo aumentano con questa i rischi e la pericolosità connessa. Se la concentrazione è inferiore all'8% la soluzione è considerata per uso disinfettante e non è regolamentata da particolari restrizioni per il trasporto. Diversamente per soluzioni concentrate che devono essere rigorosamente accompagnate da scheda di sicurezza e richiedono il rispetto di vincoli restrittivi.

Urti ed impatti durante il trasporto di simili sostanze sono molto pericolosi, assicurare una maggiore stabilità alle soluzioni di perossido di idrogeno è quindi estremamente importante. Tipiche sostanze stabilizzanti adoperate sono fosfati (esempio sodio pirofosfato) o materiali a base di stagno (stannato di sodio); aggiunti in miscela inibiscono l'attività catalitica di eventuali metalli di transizione presenti assorbendoli in un colloide acquoso.

Combinandosi con sostanze organiche H_2O_2 può facilmente dare luogo a miscele esplosive in un ampio range di condizioni chimico/fisiche. E' ad esempio uno dei componenti chiave necessari per la formazione del triperossido di triacetone (TATP), esplosivo molto semplice da preparare, adoperato spesso nella fabbricazione di ordigni.

1.4 Metodologie produttive

Il perossido di idrogeno è apparentemente una molecola molto semplice, al contrario i processi produttivi per ottenerla risultano piuttosto complessi. In questo capitolo verrà esposta una panoramica dei principali metodi di produzione.

Il metodo più utilizzato su scala industriale è il processo via antrachinone (AO), che assorbe oltre il 95% della produzione mondiale di H_2O_2 . Altre strade citate sono il processo via propanolo (esempio produzione di H_2O_2 mediante l'ossidazione di alcoli) o la strada di sintesi elettrochimica e l'uso di celle a combustibile. Tra le tecniche più innovative si sta facendo strada anche l'utilizzo di una reazione attivata da una torcia di non-equilibrio al plasma.

Tra i processi produttivi alternativi al metodo via antrachinone il più largamente studiato negli ultimi anni è la sintesi diretta di perossido di idrogeno, di cui si parlerà approfonditamente nei seguenti capitoli.

1.4.1 Processo via Antrachinone (AO)

Il ciclo produttivo, illustrato in Figura 1.2, parte dalla molecola di antrachinone; questa viene disciolta in una miscela di solvente generando un 2-alchilantrachinone (AQ). La miscela solvente è costituita da componenti apolari (famiglia C6-C11), alchilbenzeni e da un solvente polare composto principalmente da triottil fosfato (TOP), tetrabutil urea (TBU) o diisobutil carbinolo (DIBC).

L'AQ ottenuto in questa fase preliminare viene successivamente idrogenato in un reattore trifasico a letto fisso catalitico. Si adoperano colonne di distillazione, che operano in condizioni blande senza superare pressioni di 5 bar e temperature di 80°C, in cui il

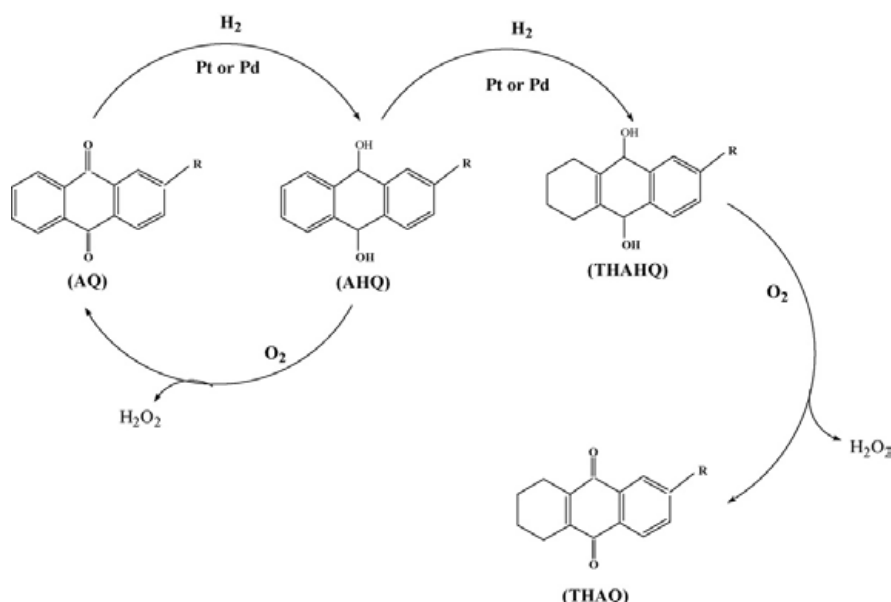


Figura 1.2 Schema di reazione per il processo produttivo di H₂O₂ mediante autossidazione dell'antrachinone.

catalizzatore è un metallo prezioso scelto tra Ni, Pd e Pt. La molecola di antrachinololo (AHQ- 2-alchilantrahidrochinone) così generata può seguire due percorsi differenti. Può ossidarsi, rigenerando l'iniziale AQ e perossido di idrogeno, in rapporto molare 1:1; l'operazione di autossidazione viene condotta gorgogliando aria in un reattore bifasico (colonna o colonna a bolla). Può subire un'ulteriore idrogenazione catalitica (catalizzata da un metallo prezioso tra Ni, Pt e Pd) portando a 5,6,7,8-tetraidroantrachinololo (THAHQ), che a sua volta può ossidarsi a tetraidroantrachinone (THAQ) con produzione di H₂O₂, in rapporto molare 1:1 con THAQ.

Il perossido di idrogeno che si forma è in miscela con il solvente di reazione adoperato e necessita un'operazione di strippaggio con acqua demineralizzata per essere estratto. Il metodo consente la produzione di H₂O₂ al 30% ponderale, con un recupero al 95% della

totale quantità teorica di perossido di idrogeno. La soluzione acquosa di perossido di idrogeno ottenuta può subire un ulteriore processo di distillazione per raggiungere la concentrazione del 70%, mentre la miscela solvente di reazione e antrachinone viene riciclata restando nel ciclo produttivo.

L'intero processo consiste quindi in un'idrogenazione, resa catalitica per migliorarne le prestazioni, seguita da un'auto-ossidazione. Importante notare come la Figura 1.2 descriva solo le fasi e i prodotti principali del processo, senza focalizzare l'attenzione sulle reazioni secondarie che danno origine a molteplici sottoprodotti e scarti.

L'elevata resa del processo, le blande condizioni di reazione e la possibilità di ottenere in un ciclo continuo perossido di idrogeno pur non mettendo in contatto diretto i due reagenti H_2 e O_2 , fanno del processo descritto il più in uso a livello industriale. Nonostante ciò un'analisi più dettagliata del processo produttivo, noto anche con il nome Riedl-Pfleiderer, evidenzia alcuni aspetti negativi non trascurabili che gli appartengono.

- L'idrogenazione iniziale dell'antrachinone in soluzione (AO) è di difficile controllo sia per quanto riguarda il rapporto H_2/AO reagenti, sia in termini di tempi di reazione. Un eccesso di idrogenazione catalitica (step 1) comporta la produzione di molti prodotti di scarto, che devono essere rimossi continuamente durante il periodo di reazione.
- La generazione di prodotti di scarto a causa della bassa selettività del progetto, ha un notevole impatto con l'ambiente. Si parla di AO process come processo buono ma non "green friend"
- L'energia richiesta per il processo e per la distillazione di miscele è elevata, sia nel caso di soluzioni diluite che concentrate, e il processo risulta complesso.
- Il mass transfer sembra essere il regime limitante per entrambe l'idrogenazione e l'ossidazione. Il trasporto di materie prime risulta limitato nel reattore per l'idrogenazione e l'ossidazione.

1.4.2 Processi alternativi

Si citano qui di seguito i principali metodi alternativi per la produzione del perossido di idrogeno.

- Gli alcoli secondari reagendo con l'ossigeno generano aldeidi o chetoni e come sottoprodotto H_2O_2 . Tale processo, scoperto da Harry nel 1945, è alla base del metodo Shell. Di particolare interesse industriale risulta la reazione che coinvolge il 2-propanolo come alcol;

in tal caso tra i prodotti di reazione compare anche la molecola di acetone. La reazione, riportata in Figura 1.3^[8], non è catalizzata, viene condotta a basse conversioni di 2-

⁸ [40] Goor et al, 1989.

propanolo appositamente per ridurre i prodotti secondari come l'acido acetico. Il mercato produttivo di perossido di idrogeno non è stato notevolmente influenzato da questa possibile strada produttiva.

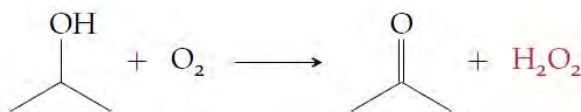


Figura 1.3 Processo Shell per la produzione di H₂O₂, adottato da Goor, Kunkel e Weiberg, 2009.

Shell Chemical ha investito in questo progetto, sviluppandolo in un sito a Norco (USA), ma toccando tra il 1957 e il 1980 produzioni massime di 15000 t l'anno.

- La Figura 1.4 illustra un'ulteriore possibilità produttiva di H₂O₂, mediante ossidazione di metilbenzil-alcool (MBA), prodotto ottenuto parallelamente al processo PO/stirene.

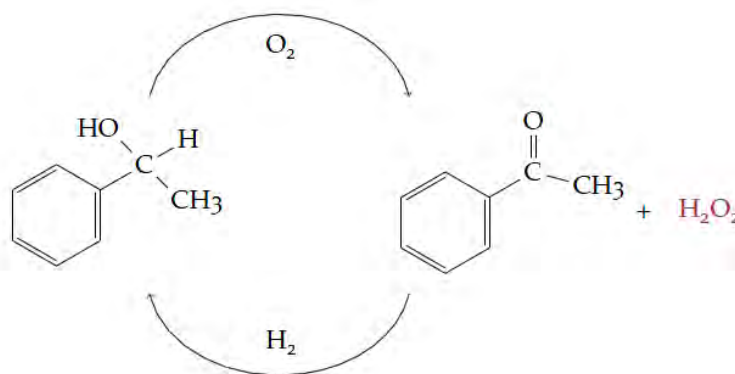


Figura 1.4 Sintesi di H₂O₂ attraverso ossidazione di MBA [9].

- Alternativa sempre più d'interesse nell'ambito della ricerca e sviluppo industriale è la via elettrochimica. Si parla di elettrolisi di una soluzione diluita di NaOH in una cella elettrochimica (processo Dow), di ossidazione di acido solforico (processo Degussa-Weissenstein), oppure di elettrolisi di soluzioni di idrogeno solfato d'ammonio (processo Muncher e Riedel-Loewenstein).

⁹ [32] Campos-martin et al, 2006.

- Un metodo innovativo, oggetto di studio e approfondimento (Yamanaka and team) è quello che utilizza delle celle a combustibile come luogo di sintesi del perossido di idrogeno.

Ossigeno ed idrogeno vengono alimentati, separati da una membrana, rispettivamente al catodo e all'anodo. Il vantaggio di poter alimentare H_2 e O_2 senza diretto contatto riduce il rischio d'esplosione permettendo di poter modulare i rapporti stechiometrici senza l'obbligo di attenersi ai limiti (LFL e UFL).

Condurre la reazione di sintesi del perossido di idrogeno in una fuel cell permette di generare, contemporaneamente al prodotto desiderato, anche energia elettrica.

Nonostante i vantaggi siano indubbi e selettività e resa siano buone, il processo non è ancora giunto ad un livello di sviluppo tale da poter ambire ad uno sfruttamento a livello industriale.

- Perossido di idrogeno può essere ottenuto anche mediante una torcia al plasma. Questa attraverso una scarica elettrica è in grado di attivare la reazione di sintesi diretta tra H_2 e O_2 generando H_2O_2 a pressione atmosferica. Il procedimento non vede coinvolte altre specie reagenti, non è catalitico e non è affetto dalle limitazioni di trasporto dei reagenti alla superficie catalitica, tipiche delle reazioni di sintesi diretta catalizzate da solido. Mediante la torcia al plasma è possibile ottenere buone selettività pur rimanendo al di fuori dei limiti di esplosività della miscela H_2/O_2 .

Si tratta di una strategia produttiva ottima a livello sperimentale, ma per la quale è difficile pensare ad un'implementazione industriale.

I metodi appena elencati e brevemente descritti rappresentano una rapida panoramica degli scenari produttivi per il perossido di idrogeno. Sebbene ciascuno presenti diversi vantaggi rispetto all'attuale tecnica via AO, nessuno o quasi ha raggiunto un grado di sviluppo tale da essere proposto come valido sostituto al metodo classico.

1.4.2.1 L'alternativa della sintesi diretta (DS)

Attualmente il metodo che sta suscitando maggiore interesse tra i gruppi di ricerca è la sintesi diretta di perossido di idrogeno a partire dai suoi reagenti idrogeno e ossigeno gassosi.

Come verrà ampiamente discusso nei capitoli successivi, la sintesi diretta (DS) di H_2O_2 è un processo termodinamicamente favorito ma problematiche di sicurezza e selettività sono i due principali ostacoli al decollo della procedura su scala industriale.

Confrontato con il metodo attualmente in uso (AO), la sintesi diretta di H_2O_2 offre la possibilità di diminuire l'impatto ambientale e minimizzare la spesa energetica.

Riducendo la complessità del processo industriale, intesa come numero di passaggi necessari all'ottenimento del prodotto desiderato, si hanno effetti positivi anche sulle dimensioni degli impianti dedicati. Si aprirebbe così la possibilità di accoppiare a processi come la sintesi di caprolattame o ossido di propilene, che adoperano perossido di idrogeno come reagente, ad impianti per la sintesi diretta dello stesso perossido. Questa soluzione permetterebbe di limitare i costi legati al trasporto e i pericoli legati alla movimentazione di soluzioni di perossido di idrogeno in ingenti quantità.

Capitolo 2

Stato dell'arte della Sintesi Diretta di H₂O₂

Con il termine *sintesi diretta di perossido di idrogeno* si fa riferimento alla reazione di ossidazione della molecola di idrogeno compiuta da una singola molecola di ossigeno.

Analizzando la chimica della reazione (2.1) la sintesi diretta appare come la via più semplice per la produzione di H₂O₂; la reazione è stechiometricamente bilanciata, non si ha generazione di sottoprodotti ed energeticamente non appare troppo dispendiosa ($\Delta H = -135,8 \text{ kJ mol}^{-1}$).



Tuttavia diverse sono le difficoltà legate a questo processo produttivo, che hanno impegnato, in passato e tuttora, la ricerca a livello mondiale.

Il primo brevetto sulla sintesi diretta è stato depositato da Hugo Henkel e Walter Weber nel 1914^[10]. Il processo allora proposto consisteva nella reazione di H₂ e O₂ sulle superfici di un tubo poroso internamente ricoperto con un catalizzatore a base di palladio, nichel o platino. La tubazione veniva immersa in un recipiente con dell'acqua sotto eccesso di O₂ e H₂ gassoso flussato al suo interno, la produzione di perossido di idrogeno avveniva pertanto in un sistema reattivo trifasico^[11].

Gli ostacoli maggiori, da subito incontrati nello sviluppo del nuovo processo, riguardavano in primo luogo la pericolosità dei reagenti alimentati e della loro combinazione, che facilmente può generare miscele esplosive. Difficoltà si avevano anche sul fronte della selettività del processo, in competizione con una serie di reazioni secondarie, ugualmente favorite dal catalizzatore.

Dal primo brevetto pochi passi sono stati mossi, soprattutto per motivi di sicurezza legate alla tecnologia dell'epoca. Negli anni '80, si è assistito ad un rinnovato interesse per tale processo che ha portato alla produzione di un centinaio di brevetti nell'arco di un decennio

¹⁰, ⁵(3)C. Samanta et al, 2007

¹¹ (29)F.Bonato, tesi di laurea magistrale, Università degli studi di Padova, A.A. 2012-2013.

o poco più [12]. L'attenzione sempre maggiore alle conseguenze ambientali delle produzioni chimiche e la contemporanea crescente domanda di perossido d'idrogeno per applicazioni in svariati ambiti industriali ha fatto sì che diverse aziende multinazionali (Air Products, BASF, Dow Chemicals, Dupont, ENI, Solvay e Shell [13]) impegnassero la loro ricerca in questa strada produttiva alternativa.

Recentemente Degussa/Headwaters[14] hanno annunciato la costruzione di un impianto pilota per la sintesi diretta di H_2O_2 , utilizzato direttamente, nello stesso sito, come reagente nell'impianto per ossido di propilene.

Sicurezza e selettività sono state le parole chiave che hanno guidato la ricerca e che tuttora impegnano laboratori industriali e accademici, nel tentativo di trovare le condizioni operative ottimali (rapporto reagenti, ambiente di reazione, catalizzatori, temperature e pressioni d'esercizio).

2.1 Meccanismo di reazione della sintesi diretta

La reazione (2.1) è quella che effettivamente si considera parlando di sintesi diretta di perossido di idrogeno, accanto ad essa però compaiono altre reazioni secondarie, competitive e sequenziali.

Lo schema in Figura 2.1[15] illustra agevolmente il meccanismo di reazione che coinvolge le molecole di H_2 e O_2 durante la sintesi diretta. La *Reazione 1* risulta essere in competizione con *Reazione 2*, ossidazione non selettiva di H_2 , che porta alla formazione di H_2O , prodotto indesiderato del processo.

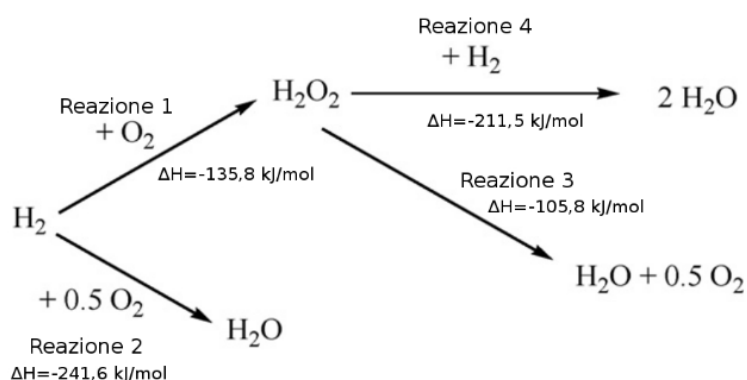


Figura 2.1 Reazioni coinvolte nella sintesi diretta del perossido di idrogeno

¹² (30)G. Centi et al, 2009.

¹³ (28)U. Rossi, Tesi di laurea magistrale, Università degli studi di Padova, A.A. 2011-2012

¹⁴ (3) C. Samanta et al, 2007.

¹⁵ [27]S. Zancanella, Tesi di laurea Magistrale, A.A. 2010-2011

La stabilità del perossido di idrogeno risultante dalla *Reazione1* è compromessa dalla *Reazione3* e dalla *Reazione4*, che riportano la molecola a semplice acqua mediante decomposizione (*Reazione3*) e idrogenazione/riduzione con liberazione di O₂ molecolare (*Reazione4*)

Come visibile dalle entalpie riportate in Figura 2.1, tutte le reazioni coinvolte sono esotermiche e termodinamicamente favorite. In particolare la reazione competitiva che porta

ad H₂O è più favorita dalla termodinamica di quanto lo sia la sintesi diretta di H₂O₂ ($\Delta H - 241,6 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H - 135,8 \text{ kJ mol}^{-1}$), di conseguenza il quantitativo di acqua coinvolto nel processo non è trascurabile.

L'esotermicità di tutti e quattro i percorsi reattivi considerati e il fatto che tutti siano favoriti dalle condizioni operative ottimali per la *Reazione1*, comportano una notevole instabilità per il prodotto desiderato H₂O₂, e quindi una riduzione di selettività e produttività del processo.

2.1.1 Decomposizione (*Reazione3*)

La stabilità del perossido di idrogeno è compromessa dalla reazione consecutiva di decomposizione che conduce repentinamente alla formazione di acqua e ossigeno atomico. Questa risulta estremamente attiva anche sulla superficie dei più efficienti catalizzatori a base di palladio e difficile da minimizzare.

La ragione principale che spiega il fenomeno sta nell'adsorbimento delle molecole sui siti attivi del catalizzatore e nella conseguente rottura dei legami O-H e O-O.

Numerosi autori hanno studiato i fattori che influenzano il processo di degradazione del perossido di idrogeno dai primi anni '60, quando Pospelova per primo ha notato come la presenza di acidi inorganici (HCN o HCl) potesse in qualche modo inibire la reazione indesiderata^[16]. Da allora diversi studi hanno dimostrato come la selettività della reazione di sintesi diretta di H₂O₂, su catalizzatore a base di Pd monometallico, fosse positivamente influenzata dall'aggiunta in ambiente di reazione di promotori come acidi e alogenuri.

L'effetto sinergico di questi componenti aggiuntivi, combinato con una scelta ottimale di gas inerte, pressione e temperatura di esercizio possono, come dimostrano Moreno, Garcia-Serna e Cocero^[17], contribuire a rendere più selettivo il processo.

Ricerche più approfondite hanno evidenziato come non solo la presenza di protoni (ioni H⁺) e/o alogenuri nel mezzo di reazione influenzi la decomposizione della molecola di H₂O₂ ma anche le caratteristiche morfologiche del catalizzatore abbiano un ruolo

^{16 7} (9)- T. Moreno et al, 2011.

importante. Tra queste lo stato di ossidazione del Pd superficiale, il grado di idrofobicità del supporto catalitico e l'aggiunta al Pd di un secondo metallo nobile.

Altri componenti metallici non inerti presenti durante la sintesi possono essere causa di decomposizione istantanea, molta attenzione va quindi riposta nelle scelte dei materiali d'impianto e d'analisi.

Recentemente sono stati condotti alcuni studi cinetici su reazioni di sintesi, idrogenazione e decomposizione di perossido di idrogeno, in reattore batch, usando un catalizzatore commerciale a base di Pd, pressioni comprese tra i 14 e i 20 bar e temperature tra 258 e 297 K [18] La Figura 2.2 [N. Gemo et al, 2012] dimostra come la reazione di decomposizione risulti

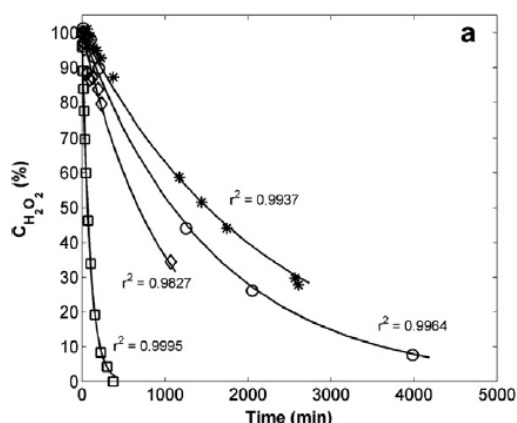


Figura 2.2 Esperimento di decomposizione in un reattore batch; \square 313 K, \diamond 283, \circ 273 K, \ast 268 K.

del primo ordine rispetto alla concentrazione della soluzione di H_2O_2 di partenza e come il processo sia accelerato al crescere della temperatura del sistema.

2.1.2 Idrogenazione (Reazione4)

L'idrogenazione del perossido di idrogeno è considerata come la principale causa della perdita di selettività del processo di sintesi diretta. In ambiente ossidante H_2O_2 è stabile mentre l'incontro di una molecola di H_2O_2 con una di idrogeno porta alla formazione di acqua, riducendo la selettività complessiva.

E' evidente quindi come uno dei principali fattori implicati sia il rapporto H_2/O_2 dei reagenti di sintesi.

¹⁸ (18) N. Gemo et al, 2012.

Il processo è più favorito minore è la concentrazione di perossido di idrogeno iniziale [19]. La spiegazione del fenomeno è simile al meccanismo che porta alla decomposizione della molecola di H_2O_2 , ma in questo caso l'adsorbimento superficiale riguarda sia la molecola di perossido che quella di idrogeno. L'idrogenazione è da 3 a 20 volte superiore rispetto alla decomposizione, in soluzioni acquose di H_2O_2 diluite (1% w/v).

Se si opera a basse concentrazioni di H_2O_2 (processi di sintesi diretta di H_2O_2 vedono come scenario comune concentrazioni minori/uguali all'1% w/v), l'adsorbimento di idrogeno è facilitato e risulta necessario ottimizzare altri parametri per minimizzare l'idrogenazione.

Se contrariamente si lavora a concentrazioni più elevate l'idrogenazione (adsorbimento di H_2) risulta in competizione con la reazione di sintesi (adsorbimento di O_2) e limitato dal mass transfer.

Altri fattori che intervengono sono la natura del catalizzatore e il mezzo di reazione. In ambiente riducente, il tasso di conversione di H_2O_2 ad H_2O è superiore in un mezzo acquoso piuttosto che ad esempio in metanolo. Sebbene la solubilità dell'idrogeno sia minore in acqua piuttosto che in metanolo, quest'ultimo infatti è in grado di inibire i siti attivi del Pd responsabili della rottura dei legami HO-OH.

I medesimi studi cinetici citati in precedenza [N. Gemo et al, 2012] riscontrano comportamenti cinetici notevolmente diversi a seconda dello stato di ossidazione del catalizzatore metallico.

La reazione di idrogenazione appare, in Figura 2.3, indipendente dalla concentrazione di partenza della soluzione di perossido di idrogeno e accelerata al crescere della temperatura.

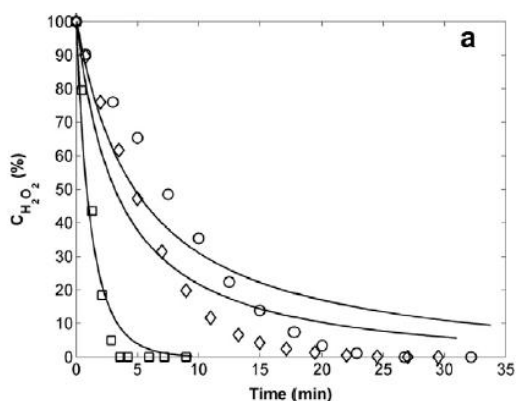


Figura 2.3 Esperimento di idrogenazione in un reattore batch; □ 313 K, ◇ 283, ○ 273 K, x 268 K.

¹⁹ (12) I. Huerta et al (2013)

2.2 Reagenti e sicurezza

Il problema di sicurezza legato al processo di sintesi diretta scaturisce dalla natura esplosiva della miscela reagente idrogeno-ossigeno. Nel processo tradizionale via antrachinone tale complicazione è evitata non essendoci contatto diretto tra H_2 e O_2 .

A pressione atmosferica e temperatura ambiente i limiti (in % volumetrica) di infiammabilità per l'idrogeno in contatto con ossigeno puro sono 4 % (limite inferiore, LFL) e 94% (limite superiore, UFL). L'introduzione dell'inerte con l'ossigeno, paragonabile all'utilizzo di aria come miscela ossidante (21% O_2 e 79% N_2), diminuisce il solo limite superiore che passa al 75% [20].

Sebbene la reazione di sintesi diretta possa essere condotta al di sopra del limite superiore, è preferibile operare al di sotto del limite inferiore. Le motivazioni sono di carattere economico (H_2 è il reagente limitante), per ragioni di sicurezza (minore il quantitativo di H_2 , minore la potenza di un'esplosione indesiderata) e legate alla selettività del processo (minore quantità di H_2 minore l'idrogenazione secondaria del prodotto H_2O_2). D'altra parte lavorare a concentrazioni basse di reagente limitante H_2 significa abbassare drasticamente le rese [21].

La maggior parte delle applicazioni riportate in letteratura studiano processi trifasici nei quali i reagenti idrogeno e ossigeno sono flussati in fase gassosa, il catalizzatore è allo stato solido immerso in un ambiente di reazione liquido. Studi al variare della pressione d'esercizio dimostrano come operare a pressioni superiori a pressione atmosferica faciliti la solubilizzazione dei reagenti in fase liquida e migliori la resa del processo.

La complicazione derivante dall'utilizzo di eventuali impianti in pressione ricade sul tema della sicurezza e dell'estrema attenzione da prestare ai limiti di infiammabilità. Una disposizione cautelativa adottata è lavorare in atmosfera di idrogeno e ossigeno diluite con un gas inerte, generalmente N_2 o CO_2 , in grado di ridurre il range di infiammabilità.

2.3 Rapporto tra reagenti H_2/O_2

Il perossido di idrogeno è stabile in atmosfera ossidante, in presenza di idrogeno la stabilità è compromessa dalla reazione di idrogenazione.

La selettività dell'intero meccanismo di reazione può essere controllata modificando il rapporto O_2/H_2 . Un eccesso di O_2 è generalmente consigliato per massimizzare la produzione di H_2O_2 .

²⁰ (19) C. Samanta et al, 2007.

²¹ (22) T. Moreno et al, 2010.

In letteratura, le conclusioni sull'effetto di tale rapporto di reagenti riguardano sistemi reattivi molto diversi tra loro, in termini di condizioni d'esercizio (P, T, ambiente di reazione, reattori adoperati), e per tal motivo spesso sono contrastanti.

Lunsford^[22] e i suoi collaboratori hanno condotto un'apposita campagna di ricerca, studiando come concentrazione di H_2O_2 finale, conversione di H_2 e selettività del processo si modificano al variare di O_2/H_2 tra 4 e 15 (dove $O_2/H_2 = 4$ corrisponde a $O_2:H_2:N_2 = 0,78:0,20:0,02$ e $O_2/H_2 = 15$ corrisponde a $O_2:H_2:N_2 = 0,75:0,05:0,2$). Come riportano i grafici in Figura 2.4 [Q. Liu, H. Lunsford, 2006] la concentrazione di perossido di idrogeno, crescente in entrambi i casi nel tempo, è maggiore per $O_2/H_2 = 4$. Ad alto rapporto di reagenti ($O_2/H_2 = 15$) conversione di idrogeno e selettività rimangono costanti nel tempo, mentre per il rapporto minore ($O_2/H_2 = 4$) la conversione cresce nel tempo e la selettività cala. In tal caso l'idrogeno sta subendo una trasformazione aggiuntiva, che lo converte in modo non selettivo ad acqua.

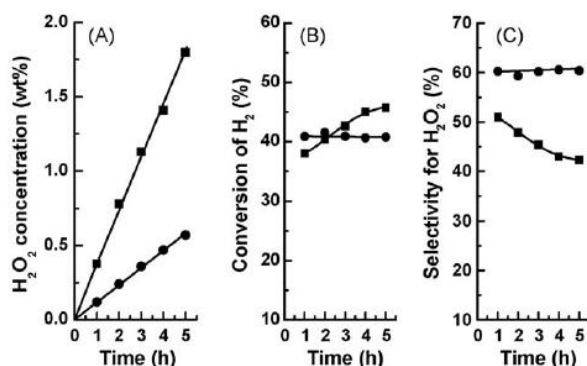


Figura 2.4. Formazione di H_2O_2 a differenti rapporti O_2/H_2 ; $O_2/H_2 = 4$ e $O_2/H_2 = 15$. (A) concentrazione di H_2O_2 , (B) Conversione di H_2 , (C) selettività per H_2O_2 . Per $O_2/H_2 = 4$ il rapporto dei gas è $O_2:H_2:N_2 = 0.78:0.20:0.02$; per $O_2/H_2 = 15$ il rapporto dei gas è $O_2:H_2:N_2 = 0.75:0.05:0.2$.

Lo studio di come il rapporto tra i reagenti in ingresso al reattore influisce su produttività e selettività del processo assume connotazioni differenti a seconda della tipologia di reattore impiegato. L'utilizzo di un reattore batch prevede il caricamento della miscela reagente e l'esaurimento progressivo di questi all'avanzare della reazione. Il rapporto risulterebbe costante solo se fosse coinvolta unicamente la reazione di sintesi diretta, e l'idrogeno non venisse consumato contemporaneamente anche dalla reazione consecutiva di idrogenazione. Il rapporto tra reagenti quindi si modifica nel tempo.

Diversamente se la reazione fosse condotta in reattore semibatch o continuo, con flusso ininterrotto di gas reagenti, il rapporto O_2/H_2 risulterebbe nel tempo costante.

²² (2) Q. Liu, H. Lunsford, 2006.

2.4 Inerti e ambiente di reazione

La reazione di sintesi diretta di perossido di idrogeno è un processo trifasico, idrogeno e ossigeno gassosi reagiscono con il catalizzatore solido all'interno di un mezzo di reazione, usualmente liquido.

La natura del mezzo di reazione è un altro parametro critico nella definizione delle condizioni ottimali per la sintesi della molecola.

Una valutazione preliminare porterebbe a scegliere l'acqua come mezzo di reazione preferibile. L'acqua è un solvente atossico, non infiammabile e presenta una buona solubilità per il perossido di idrogeno. Adoperare l'acqua porterebbe a notevoli vantaggi correlati al suo elevato grado di sicurezza e permetterebbe l'eventuale utilizzo di tradizionali catalizzatori solubili^[23]. L'aspetto negativo riguarda la bassa solubilità dei gas reagenti (H₂ e O₂) che si riflette in una bassa produttività e selettività del processo.

Per trattamenti di sbiancamento o purificazione delle acque è in ogni caso preferibile usare H₂O₂ ottenuta in mezzo acquoso piuttosto che altri solventi che rischiano di introdurre specie residue inquinanti per questo genere d'attività.

La solubilità dei reagenti e i fenomeni di trasporto dei gas dalla zona di bulk ai siti attivi della superficie catalitica sono fondamentali nella sintesi diretta. Zhou e i suoi collaboratori^[24] dimostrano in fatti come la produttività di H₂O₂ dipenda linearmente da un parametro chiamato Solvent Selection Parameter ($SSP = \sum_i w_i S_i$, con w_i frazione in peso del componente solvente i , e S_i solubilità dell'idrogeno nel componente solvente puro nelle condizioni standard).

La ricerca di un solvente più adatto ha portato negli anni allo sviluppo di diverse alternative.

L'uso di solventi organici, in genere alcoli, dimostra una solubilizzazione di ossigeno ed idrogeno maggiore rispetto all'acqua. L'idrogeno in alcoli si scioglie più di quattro volte in più che nel solvente acquoso (H₂ in acqua 0.81 mm, H₂ in metanolo 3.96 mm, a 25°C) e l'ossigeno in quantità otto volte maggiori^[25]. Tra metanolo, etanolo, 2-propanolo, diossano ed acetone studi dimostrano essere il metanolo il solvente più performante. Parlando in termini di SSP, questo risulta di un ordine di grandezza maggiore per il metanolo rispetto all'acqua.

Nel metanolo i fenomeni limitanti di mass transfer scompaiono grazie all'ottima solubilità dei reagenti. Interessante è come la decomposizione ad acqua del perossido di idrogeno in presenza di idrogeno sia superiore in acqua piuttosto che in metanolo, nonostante H₂ si solubilizzi meglio in quest'ultimo.

²³ (14) S. Abate et al, 2011.

²⁴ (31) Zhou et al, 2003

²⁵ (27) S. Zancanella, Tesi di laurea Magistrale, A.A. 2010-2011.

La spiegazione di tale comportamento implica fenomeni di modificazione superficiale del supporto catalitico. Si pensa che il metanolo sia in grado di interagire con i siti catalitici bloccando in qualche modo i siti più attivi alla reazione di idrogenazione. La selettività del processo ne risente in positivo essendo i siti rimasti attivi preferibilmente per la sintesi^[26]. Il metanolo è la scelta perfetta se il perossido di idrogeno prodotto è poi impiegato come reagente nel processo produttivo dell'ossido di propilene. Si evita in tal caso la serie di step di separazione e purificazione, che hanno notevole peso sui costi complessivi.

Bisogna prestare un grado maggiore di attenzione se si ha a che fare con solventi organici, in quanto questi limitano ulteriormente le condizioni operative per evitare miscele esplosive.

Un solvente alternativo è la CO₂ in condizioni supercritiche, solvente green che dimostra buona solubilità per entrambi H₂ e O₂.

Se il mezzo di reazione fosse una singola fase liquida di scCO₂, la sintesi diretta richiederebbe di lavorare sopra le condizioni critiche, T > 31,1°C e P > 74 bar. Numerosi problemi tecnici e di sicurezza durante la fase di decompressione al termine della reazione, uniti alla necessità di adoperare catalizzatori scCO₂-solubili, porta a risultati sperimentali ancora incerti per essere proiettati in applicazioni industriali^[27]

Una soluzione è operare al di sotto del punto critico, in presenza di un solvente (acqua o metanolo) e CO₂ in fase gas. In questo caso l'anidride carbonica non funziona come mezzo di reazione ma come inerte, per ridurre i rischi esplosivi della miscela idrogeno e ossigeno. Il sistema che si forma a due fasi fluide è chiamato CO₂(gas)-expanded liquid, in virtù della capacità della CO₂ di solubilizzarsi perfettamente nella fase organica, espandere il solvente e migliorare le proprietà diffusive dei reagenti^[28].

2.5 La presenza di inerte

L'uso di una frazione di gas inerte è richiesto nella sintesi diretta del perossido di idrogeno per ridurre la concentrazione di H₂ mantenendola al di sotto dei limiti di esplosività. Nel processo produttivo tradizionale, via antrachinone, si utilizza azoto, permettendo la scelta, vantaggiosa dal lato economico, di adoperare l'aria come fonte simultanea di agente inerte (N₂) e agente ossidante (O₂).

Moreno, Serna e Cocero^[29] hanno condotto appositi studi per analizzare gli effetti durante i processi di sintesi, decomposizione e idrogenazione di diversi gas inerti. I test sono stati condotti in reattore batch, pressurizzato, con acqua come fase liquida di reazione.

²⁶ (10) T Moreno Rueda et al, 2012

²⁷ (10) T Moreno Rueda et al, 2012.

²⁸ (14) S. Abate et al, 2011.

²⁹ (9) T. Moreno, J. Garcia-Serna, M. J. Cocero, 2011

L'azoto presenta una limitata solubilità nel mezzo acquoso, non influenzandolo particolarmente, l'anidride carbonica si dissolve in acqua modificandone il pH. Tale acidificazione sembra favorire la selettività del processo.

Il tasso di decomposizione del perossido di idrogeno è stato analizzato combinando oltre al fattore inerte anche la presenza o meno di promotori (acidi, alogenuri o entrambi). Dal grafico riportato in Figura 2.5 [T. Moreno et al, 2011] emerge come la decomposizione sia notevolmente maggiore in atmosfera di N_2 piuttosto che CO_2 ; l'utilizzo di N_2 combinato all'aggiunta di un componente acido alla soluzione avvicina il comportamento a quello che si otterrebbe con la sola CO_2 , a conferma del ruolo acidificante che l'anidride carbonica esercita.

L'aggiunta di un alogenuro (nel caso riportato in Figura 2.5, bromuro) rende il processo più selettivo in entrambi i casi sia l'inerte, con azione notevolmente più marcata nel caso della CO_2 .

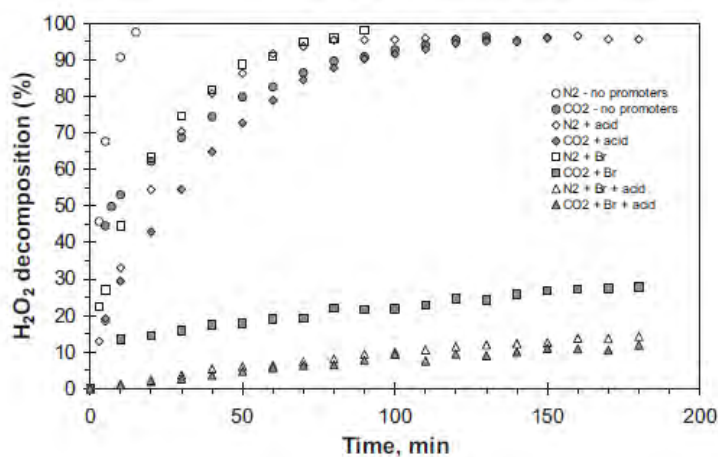


Figura 2.5. Effetto della presenza di gas inerte nella decomposizione di H_2O_2 a $23^\circ C$, catalizzatore 100 mg Pd/C, in 100 mL. Differenti trend di reazione per il caso $H_3PO_4 = 0 \text{ mol/L}$, $H_3PO_4 = 0.03 \text{ mol/L}$, $Br^- = 0 \text{ mol/L}$, $Br^- = 0.004 \text{ mol/L}$, $pH = 5.4$ (senza acido) e $pH = 1.79$.

La combinazione di entrambi i promotori, acidi e alogenuri, riduce drasticamente il tasso di decomposizione, indifferentemente si adoperi N_2 o CO_2 come inerte.

2.6 Promotori e additivi

E' ormai accertato e condiviso, in ambito sperimentale, l'effetto benefico di promotori acidi e alogenuri nell'ambiente di reazione, se è in uso un catalizzatore a base di Pd.

Pospelova agli inizi degli anni '60 aveva già intuito l'effetto positivo comportato dall'aggiunta di acidi, come HCl, che inibivano la decomposizione del perossido di

idrogeno sulla superficie catalitica. La ricerca ha continuato ad indagare in questa direzione, come dimostra l'ampia letteratura a riguardo^[30].

V.R. Choudhary e C. Samanta si sono dedicati ad un'intensa campagna sperimentale per studiare come l'attività di decomposizione del perossido di idrogeno in mezzo acquoso sia influenzata dal pH del mezzo e dalla natura dell'acido presente. Gli acidi testati possono essere ordinati nel seguente modo: acido iodidrico > acido bromidrico > acido cloridrico >> acido acetico > acido fosforico > acido solforico > acido perclorico, con efficacia di decomposizione di H_2O_2 decrescente da destra a sinistra.

Gli acidi possono essere classificati in due gruppi in base alla capacità di inibire più o meno intensamente la decomposizione di H_2O_2 . Tra i più efficaci si ritrovano l'acido iodidrico HI, l'acido bromidrico HBr e l'acido cloridrico HCl, mentre gli ossiacidi (acido solforico, fosforico, acetico e perclorico) sono tra quelli che agiscono con un effetto più moderato.

L'aggiunta di acidi alogenuri decresce di un ordine di grandezza il tasso di decomposizione del perossido di idrogeno, in confronto a ciò che si verifica in un mezzo in assenza d'acido. La possibile spiegazione è data dallo strato protettivo che gli ioni H^+ formano sulla superficie catalitica (principalmente se in uso un catalizzatore al Pd), che ostacola la dissociazione del perossido di idrogeno o impedisce agli ioni HO_2^- , prodotto di decomposizione, di venire a contatto con la superficie.

La particolare efficienza nel decrescere l'attività di decomposizione, riconosciuta agli acidi alogenuri, ha incuriosito i ricercatori sull'effetto che hanno i differenti ioni alogenuri, in presenza o assenza di acidificazione del mezzo. Studi [V.R. Choudhary et al, 2006] effettuati in assenza d'acido, con sali di potassio come supporti degli alogenuri, consentono di ordinare nel seguente modo gli anioni:

Br- > I- > Cl- >> F-

Dove il bromuro esplica un potenziale elevato nell'inibire la decomposizione del perossido di idrogeno, cloruro e ioduro esercitano un'azione intermedia mentre il fluoruro non dà esiti rilevanti. Studi condotti sulle singole reazioni, del complesso meccanismo reattivo di sintesi diretta [V.R. Choudhary et al, 2007], confermano come il KF promuova la conversione di H_2 privilegiando però la reazione di decomposizione; KBr invece amplifica sia la resa che la selettività verso il perossido di idrogeno.

Gli ioni alogenuri si adsorbono sulla superficie del catalizzatore. A seconda delle specifiche proprietà dell'alogenuro, sembra che gli ioni adsorbiti blocchino o modifichino i siti attivi ostacolando il percorso di decomposizione della molecola di H_2O_2 . Al crescere della concentrazione di alogenuri, la capacità di alterare il meccanismo di reazione,

³⁰ (11) V.R. Choudhary et al, 2006; (19) C. Samanta et al, 2007; (9) T. Moreno et al, 2011; (7) T. Deguchi et al, 2011; (25) V.R. Choudhary et al, 2007.

favorendo la selettività e la produttività in H_2O_2 , migliora per Cl^- e Br^- , non subisce sostanziali variazioni per F^- , mentre ha effetto negativo per I^- .

Il percorso di decomposizione può essere drasticamente ridotto se viene data la possibilità ai promotori di agire sul catalizzatore prima ancora che la decomposizione possa avvenire. Con un pretrattamento della superficie catalitica con Br^- (pH 5,4 per 840 minuti), si facilita l'adsorbimento superficiale dell'alogenuro, e si registra una riduzione dell'attività di decomposizione del 18%^[31]. Aumentando il tempo di pretrattamento non si hanno significativi miglioramenti nella protezione contro la decomposizione, fenomeno dovuto presumibilmente alla saturazione dei siti attivi responsabili sulla superficie catalitica. Alla luce di questo ragionamento risulta di maggiore importanza il rapporto atomico ioni alogenuri/atomi Pd piuttosto che l'effettiva concentrazione di ioni alogenuri nel volume di reazione.

Quantità e tipologia di alogenuri uniti con il pH del mezzo di reazione sono due parametri fondamentali nel processo reattivo. La scelta di un appropriato valore per il pH influenza il catalizzatore stesso, il cui comportamento si modifica in funzione di un ambiente di lavoro al di sopra o al di sotto del pH del punto isoelettrico. Si pensa che condizioni operative a basso pH (minore del punto isoelettrico) modifichino la carica del supporto catalitico incrementando il desorbimento delle molecole di H_2O_2 dai siti attivi. Minore il perossido di idrogeno disponibile sui siti attivi, minore il suo tasso di decomposizione e idrogenazione ^[32]

Tuttavia l'utilizzo di acidi in notevoli quantità nel mezzo di reazione, può comportare dissoluzione dei siti attivi e conseguente instabilità del catalizzatore con calo della resa. Inoltre il rischio di corrosione delle apparecchiature e la necessità di purificazione del prodotto a valle, complicano il problema. Una soluzione adottata è quella di utilizzare supporti acidificati per il catalizzatore, minimizzando la necessità di una soluzione acida. Tipici sistemi catalitici adottati sperimentalmente sono palladio depositato zirconia solfonata (H_2SO_4 su ZrO_2) o allumina fluorurata (HF su Al_2O_3).

Se da un lato promotori acidi e alogenuri, o una loro combinazione, spingono ad elevate selettività la sintesi diretta di H_2O_2 , dall'altro introducono problematiche di purificazione del prodotto e produzione di scarti. Nonostante i benefici in termini di produzione, nell'ottica di mantenere il processo green, si dovrebbe evitare quindi l'utilizzo di ogni genere di promotore, e concentrare l'attenzione su altri parametri (catalizzatore, P e T) per spingere la resa e selettività.

³¹ (9) T. Moreno et al, 2011.

³² (12) I. Huerta et al, 2013.

2.7 Il Palladio come metallo catalizzatore

In letteratura molti sono gli esempi di sistemi catalitici adottati per la sintesi diretta di perossido di idrogeno, nel lavoro di Campos-Martin^[33] sono descritti diversi catalizzatori basati su metalli nobili (palladio, platino, oro o loro combinazioni) supportati su substrati che variano dall'allumina alla silice, dalla zirconia alle resine o al semplice carbonio.

In virtù della sua maggiore selettività nei confronti del perossido di idrogeno il palladio è il metallo attivo più impiegato nella maggior parte delle formulazioni.

In Tabella 2.1^[34] sono riportate alcune formulazioni catalitiche adoperate a livello sperimentale, affiancate dalle condizioni operative e dal mezzo di reazione utilizzati.

Tabella 2.1 Formulazioni usate nella sintesi diretta di H₂O₂. Catalizzatore, condizioni operative e ambiente di reazione.

Company	Catalyst	P bar	T °C	Solvent
CSIR	5%Pd/Al ₂ O ₃	1	30	H ₂ O + Br/H ₃ PO ₄
Degussa	0.25%wtPd-Au (95:5)/α-Al ₂ O ₃	50	25	CH ₃ OH + Br/H ₃ PO ₄
Repsol	1.5%Pd on Lewatit K2641	100	40	CH ₃ OH-H ₂ O (96:4) + HBr
Eni	Pd (1%)-Pt(0.1%) on carbon	100	6	CH ₃ OH-H ₂ O (95:5) + HBr + H ₂ SO ₄

Nonostante il palladio sia riconosciuto, nell'applicazione di sintesi diretta di H₂O₂, come il metallo nobile per eccellenza, la ricerca non ha mai smesso di approfondire i diversi aspetti legati alla capacità catalitica di questa specie. Le prestazioni del palladio come degli altri catalizzatori metallici dipendono da una serie di parametri, quali ad esempio le dimensioni, la forma e la morfologia delle particelle, la dispersione di queste ultime sul supporto e lo stato elettronico in cui si trovano. Comprendere quali sono le caratteristiche che lo rendono più attivo di altri metalli e riuscire a dare una spiegazione delle interazioni che lo coinvolgono a livello atomico durante la reazione sono i punti di partenza per poterne sfruttare al meglio le potenzialità catalitiche

2.7.1 Stato elettronico del palladio

Molti gruppi di ricerca hanno voluto approfondire il tema dello stato di ossidazione del palladio, con l'obiettivo di comprendere quale delle due forme risulti effettivamente attiva nella reazione di sintesi diretta.

³³ (32) Campos-martin et al, (2006)

³⁴ (28)U. Rossi, Tesi di laurea magistrale, Università degli studi di Padova, A.A. 2011-2012.

V.R Choudhary e i suoi collaboratori [35] hanno indagato l'effetto dello stato di ossidazione di Pd (PdO o Pd) supportato su diversi substrati (Pd/ZrO₂, Pd/Ga₂O₃, Pd/CeO₂, Pd/SiO₂, Pd/AlO₂) nelle reazioni di ossidazione di H₂ e di decomposizione di H₂O₂. La conversione di H₂ è risultata maggiore per il catalizzatore in forma ridotta piuttosto che per l'ossido di palladio. D'altra parte il metallo in forma ridotta sembra essere molto più selettivo verso il perossido di idrogeno. Il tasso di decomposizione di H₂O₂ è risultato di un ordine di grandezza maggiore per Pd elementare, fenomeno dovuto alla maggiore propensione della molecola di H₂O₂ ad adsorbirsi sui siti di palladio metallico.

Gli stessi autori hanno dimostrato, in ulteriori studi [36] come l'attività di decomposizione di un catalizzatore a base di Pd/C risulti notevolmente superiore per Pd/C pretrattato con H₂ piuttosto che per la stessa specie pretrattata in atmosfera ossidante. La capacità del Pd elementare di creare specie intermedie stabili Pd-H sembra poter facilitare il percorso di decomposizione. L'attività di decomposizione dei catalizzatori pretrattati (rispettivamente con H₂ o O₂) risulta, negli studi di Choudhary, considerevolmente ridotta in presenza di composti acidi che lambiscono la superficie catalitica. Inoltre il tasso di decomposizione di H₂O₂ decresce in applicazioni successive del medesimo catalizzatore Pd/C, in seguito ad una parziale ossidazione sub-superficiale di Pd ad opera di H₂O₂, noto per essere un potente agente ossidante.

D'altra parte altre fonti[37] propongono una tesi differente che tende ad incentivare Pd elementare come catalizzatore migliore sia per selettività che per produttività.

Sicuramente il mondo scientifico concorda sull'attribuire un ruolo significativo alla diversa forma elettronica con la quale Pd si trova a dover svolgere la funzione catalitica; Choudhary nuovamente indica più rilevante questo aspetto piuttosto che l'area superficiale e la forma delle particelle di deposito. Nonostante ciò la ricerca non sembra aver trovato una risposta univoca quindi al dubbio su quale sia la forma di Pd più attiva ed indicata.

Importante è anche sottolineare come la stessa miscela di alimentazione del processo di sintesi influenza lo stato di ossidazione del catalizzatore usato. Un rapporto H₂/O₂ unitario può portare all'ossidazione del Pd se presente in forma elementare, similmente un catalizzatore in forma ossidata PdO può risultare completamente ridotto al termine della reazione.

2.7.2 Additivi metallici e alogenati

Recentemente studi per la ricerca del catalizzatore ottimale hanno introdotto l'uso di un secondo metallo nobile in abbinato al Pd. E' noto che legare o combinare due metalli nobili conduce a nuove specie catalitiche dotate di caratteristiche chimiche specifiche; queste

³⁵ (1) V.R. Choudhary et al, (2006)

³⁶ (11) V.R. Choudhary et al, 2006.

³⁷ (33) S. Chinta et al, 2004.

ultime scaturiscono dalle interazioni geometriche-elettroniche e conferiscono alla superficie bimetallica proprietà differenti da quelle che avrebbero i singoli metalli.

In letteratura le sperimentazioni più comuni su questo fronte vedono l'impiego di metalli quali Au, Ir, Pt o Ag in diverse composizioni. Choudhary e Samanta^[38] hanno compiuto uno studio sistematico sull'influenza dei diversi additivi metallici (e il loro contenuto quantitativo) nella sintesi diretta di perossido di idrogeno, studiando sistemi Au/Pd, Ru/Pd, Rh/Pd. Tra le leghe citate l'oro è il metallo preferibile per l'applicazione di sintesi diretta; agisce infatti da promotore elettronico per il Pd facilitando la formazione di specie idroperossido stabili precursori del perossido di idrogeno. E' stato dimostrato ^[39] come Au sia l'unico metallo di transizione più affine alla formazione di H_2O_2 , piuttosto che alla completa riduzione ad acqua, come accade per Pd. Au d'altra parte possiede un'attività termodinamica molto ridotta, che spiega come mai, anche se la via di produzione del perossido di idrogeno sarebbe favorita, il metallo da solo non è in grado di catalizzarla. La combinazione di Pd e Au è quindi una soluzione per sfruttare sia l'inclinazione dell'oro al percorso reattivo voluto sia la possibilità termodinamica del palladio di catalizzare la reazione.

Hutchings ha dimostrato che leghe Au-Pd svolgono un'azione catalitica efficace per la sintesi diretta anche in ambiente privo di promotori acidi e alogenuri. Il loro utilizzo permette di evitare problemi di corrosione, depurazione e consente al processo di rientrare nella categoria dei processi green.

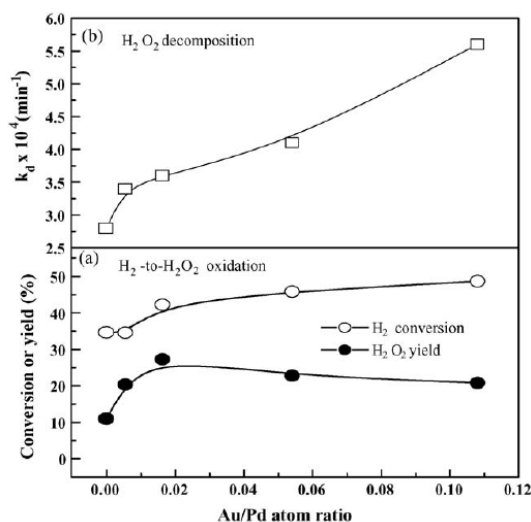


Figura 2.6 Influenza della concentrazione di Au in Pd/ZrO₂ nella reazione a) ossidazione di H₂ ad H₂O₂, b) decomposizione di H₂O₂. Mezzo di reazione acido 0,03 m H₃PO₄, 25°C, P atm.

³⁸ (1) V.R. Choudhary et al, (2006)

³⁹ (28) U. Rossi, Tesi di laurea magistrale, A.A. 2011-2012. Cit [(42)-Ford et al,2010]

L'effetto di Au come metallo additivo è visibile in Figura 2.6[V.R. Choudhary et al, (2006)]. Come si vede la il rapporto Au/Pd influisce notevolmente sull'andamento delle reazioni sintesi e di decomposizione. Ad alte concentrazioni di Au cresce la decomposizione che favorisce la produzione di H_2O invece che H_2O_2 .

Al contrario la presenza di Ru e Rh nel sistema catalitico incentiva la reazione di decomposizione al punto da prevalere sulla sintesi diretta, e risulta chiaramente sconveniente al processo.

Una seconda alternativa che promuove la sintesi diretta piuttosto che la secondaria decomposizione è l'utilizzo di alogenuri. Come già citato nei capitoli precedenti gli ioni alogenuri possono essere ordinati sulla base della loro attività, partendo da Br^- che inibisce maggiormente il percorso di decomposizione, passando a I^- e Cl^- , per giungere al meno efficace F^- .

Gli alogenuri possono essere inseriti nel mezzo di reazione, sottoforma di sali, o possono venire direttamente incorporati nella matrice catalitica a base di Pd.

Studi comparativi^[40] per lo stesso alogenuro, collocato nel mezzo o nel catalizzatore (nel caso Pd/ZrO₂), dimostrano un trend di decomposizione analogo nelle due situazioni. Un alogenuro incorporato nella superficie catalitica inibisce la decomposizione tanto quanto sciolto nel mezzo di reazione.

2.7.3 Supporto al catalizzatore di Pd

La matrice che accoglie il palladio catalizzatore gioca un ruolo nella reazione di sintesi diretta, spesso meno significativo rispetto ad altri fattori, ma comunque non trascurabile.

In letteratura le formulazioni più adottate per i supporti catalitici vedono il carbonio come prima scelta per la sua attività e selettività, seguono TiO₂, SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃.

Il supporto catalitico è implicato nella reazione di sintesi diretta sotto due punti di vista: la sua idrofobicità e la sua interazione con il metallo superficiale.

La deposizione di palladio superficiale, per quanto uniforme, consente con buona probabilità che il perossido di idrogeno formato venga a contatto con il supporto stesso. L'utilizzo di supporti idrofobici favorisce il trasporto di materia e quindi l'allontanamento di H_2O_2 appena prodotto dai siti attivi, limitando la possibilità di decomporsi ad acqua mediante decomposizione e/o idrogenazione. Soluzioni innovative vedono carbonio trattato con fluoro o funzionalizzato con acido solforico, o allumina, silice e zeoliti rivestite con un sottile strato di polimero idrofobico. La selettività è fortemente influenzata da questa caratteristica del supporto, più di quanto possa esserlo dalle dimensioni delle particelle metalliche che lo rivestono.

⁴⁰ (25) V.R Choudhary et al, 2006.

Si sottolinea come la predilezione di un supporto anziché un altro dipenda in modo non trascurabile dalla tipologia di reattore adoperato, dalla pressione dalle condizioni termiche adottate, dall'utilizzo di un metallo o di una sua lega. Menegazzo e i suoi collaboratori^[41] sottolineano come in un reattore semi-batch, in condizioni operative intermedie, Pd/SiO₂ conduce alla massima selettività e produttività, mentre la stessa specie metallica supportata su zirconia solfonata o ceria produce prestazioni migliori in operazioni continue in reattore trickle bed.

Diversi studi^[42] hanno evidenziato la probabilità che la superficie catalitica a base di palladio non rimanga immutata nel corso di reazioni di sintesi successive, e che tenda progressivamente a disattivarsi. Abate e i suoi collaboratori hanno testimoniato addirittura casi di lisciviazione e perdita di metallo catalizzatore durante la sintesi. Cambiamenti nella morfologia di Pd possono essere la causa della decrescente attività del catalizzatore e del suo distacco. Una spiegazione si ritrova nella crescita progressiva delle particelle a causa di diversi fenomeni inclusa la sinterizzazione e l'agglomerazione.

La possibile sinterizzazione delle particelle durante la sintesi diretta influisce anche sulla forma in cui il palladio è presente, ossidata o ridotta (Pd elementare). La sinterizzazione quindi influenza il comportamento catalitico in un modo molto più complesso rispetto alla semplice riduzione di area superficiale attiva. Il supporto svolge un ruolo attivo nell'ostacolare o ritardare le modificazioni morfologiche di Pd descritte; a seconda della porosità del supporto l'agglomerazione delle particelle avviene in dimensioni e forme differenti, che a sua volta si riflettono in una diversa velocità di disattivazione.

2.8 Termodinamica del processo

Temperatura, pressione e tempo di reazione sono tre parametri ampiamente discussi a livello sperimentale, la cui combinazione ottimale è ricercata in funzione della sicurezza, selettività e produttività del processo.

Tutte le reazioni coinvolte nel meccanismo di reazione (Figura 2.1) sono esotermiche e per tanto favorite a basse temperature. L'ipotesi di poter lavorare a bassa temperatura, al di sotto della temperatura ambiente, è valutabile a livello sperimentale, ma su scala industriale eccessivamente complicata per questioni di costi operativi.

L'aumento di temperatura dell'ambiente di reazione incentiva la conversione dell'idrogeno, ma provoca un calo della selettività. Le reazioni antagoniste, in particolare la decomposizione del perossido di idrogeno ad acqua, è sempre più favorita al crescere della temperatura^[43].

⁴¹ (15) F.Menegazzo et al, 2014.

⁴² (14) S.Abate et al, 2012

⁴³ (2) Q. Liu et al, 2006.

Studi condotti su sistemi in ambiente acquoso^[44] hanno dimostrato come l'effetto della temperatura sia maggiore a seconda del gas inerte adoperato. Nel caso il processo sia inertizzato mediante CO_2 la reazione di sintesi diretta appare più ostacolata, in favore della decomposizione, rispetto allo scenario in presenza di N_2 . Con l'aumento di temperatura infatti cala la solubilità della CO_2 in acqua innalzando il pH del mezzo di reazione.

L'effetto della pressurizzazione dell'ambiente di reazione è positivo per la produttività del processo. Pressioni maggiori facilitano la solubilizzazione dei reagenti nell'ambiente di reazione, qualsiasi esso sia (acquoso, solvente organico, solvente organico acquoso). Basse pressioni di esercizio favoriscono la reazione di decomposizione e idrogenazione non aiutando la solubilizzazione e consentendo ad H_2 , molecola più solubile, di essere disciolta nel mezzo liquido più di quanto riesca O_2 .

La ricerca continua ad impiegare le sue forze nella possibilità di ottimizzare la selettività con catalizzatori più efficienti, che consentano di lavorare a pressioni ambiente. Impianti industriali in pressione infatti comportano sempre problematiche in termini di sicurezza e di costi operativi.

Il valore massimo di selettività nella produzione di perossido di idrogeno si raggiunge in brevi tempi di contatto tra reagenti e siti catalitici. Dopo i primi istanti, di produzione quasi unica di H_2O_2 , il catalizzatore (a base di Pd generalmente) promuove la selettività nei confronti dell'acqua e non più del perossido.

Prove di sintesi in autoclave, utilizzando Pd supportato su carbonio come catalizzatore (0,6% Pd/C) immerso in soluzione acquosa di metanolo con rapporti H_2/O_2 0,5 ^[45], dimostrano un aumento della conversione di H_2 nel tempo parallelo ad un calo della selettività ad H_2O_2 . La quantità di perossido prodotta dopo un iniziale aumento, incontra un massimo per poi decrescere.

Ne consegue che in reattori batch il tempo di reazione deve essere minimo, e in processi continui si cerca di minimizzare il tempo di contatto tra catalizzatore, O_2 e H_2 .

2.9 Reattoristica

In letteratura gli esempi di sintesi diretta utilizzano diverse configurazioni di reazione: reattori batch a pressione ambiente, autoclavi batch, reattori semi-batch e più raramente reattori continui.

La scelta della tipologia di reattore influisce su due parametri fondamentali: il tempo di reazione e il rapporto istantaneo H_2/O_2 .

⁴⁴ (9) T. Moreno, 2011.

⁴⁵ (27) S. Zancanella, tesi di laurea Magistrale, A.A. 2010-2011. Cit [Landonè et al]

Come discusso nel paragrafo precedente, i tempi di reazione, nel caso batch e semi-batch, e di contatto, nel caso continuo, devono essere minimizzati per promuovere la selettività ad H_2O_2 .

Il rapporto tra i reagenti deve essere controllato per garantire una certa produttività in perossido di idrogeno anziché in acqua. Nella configurazione batch tale rapporto viene monitorato ad inizio reazione, dopo di che la reazione continua, fino all'esaurimento dei reagenti stessi. Idealmente, se la selettività fosse massima, il rapporto tra idrogeno ed ossigeno (consumati unicamente per la sintesi diretta) resterebbe costante; nelle condizioni reali il complesso meccanismo di reazione altera via via il rapporto, consumando più velocemente uno dei due reagenti.

Nella configurazione continua il rapporto H_2/O_2 rimane costante nel tempo essendo i due reagenti alimentati in continuo nelle stesse proporzioni nel reattore.

La soluzione più innovativa e attraente degli ultimi decenni riguarda l'utilizzo di microreattori, utilizzati sia per proposte teoriche che industriali ad opera di Degussa e FMC. I reattori a microcanali permettono di operare in condizioni di sicurezza con concentrazioni di idrogeno maggiori del 5%, fino a quando le dimensioni dello spazio vuoto sono minori della distanza di quenching tra i radicali idrogeno ed ossigeno. L'esplosione dell'atmosfera idrogeno-ossigeno, causata dalla propagazione a catena della reazione tra i rispettivi radicali, è praticamente impossibile si realizzi nei microreattori.

Questa tipologia reattoristica è configurata per sopperire a produzioni di perossido di idrogeno su piccola scala, e l'adattamento a livello industriale comporta costi molto alti.

Nonostante questo due dei maggiori produttori di H_2O_2 , Degussa e FMC, sono coinvolti in un progetto per lo sviluppo di un sistema a microcanali da usare nella sintesi diretta, accoppiata al processo di epossidazione del propilene.

Capitolo 3

L'Idrogeno e il Palladio

Palladio ed idrogeno recentemente si sono trovati ad essere insieme protagonisti di un settore di ricerca scientifica che si dirama in svariati campi, dall'ingegneria industriale, all'ingegneria energetica rivolta in particolare al settore automobilistico.

Applicazioni dell'idrogeno in veicoli potenziati da fuel cells, o come combustibile interno alternativo attirano sempre più l'attenzione in ambito scientifico. L'idrogeno è considerato una promettente risorsa energetica per il futuro, sempre più importante viste le limitate risorse e l'inquinamento atmosferico dei combustibili fossili convenzionali. L'ostacolo al suo utilizzo risiede però nelle tecnologie di immagazzinamento. La ricerca di un materiale che permetta un immagazzinamento in elevate capacità, garantendo condizioni di sicurezza, senza operare in condizioni operative estreme (limitate pressioni), non è semplice.

Vari metalli pesanti, soprattutto quando siano fortemente suddivisi, possono adsorbire forti quantità di idrogeno; se questi metalli sono allo stato compatto, l'idrogeno, in particolare a caldo, si diffonde al loro interno, per cui può per esempio attraversare una lamina dei metalli stessi.

L'idrogeno adsorbito in questi metalli è dissociato in atomi liberi o quantomeno le sue molecole H_2 presentano un forte allentamento del legame tra i due atomi di idrogeno.

Perché un materiale metallico abbia quindi buone capacità d'immagazzinamento per l'idrogeno è necessario possieda un'elevata cinetica di assorbimento per la molecola; ciò significa possedere una bassa energia di attivazione per la dissociazione della molecola di H_2 sulla superficie del materiale^[46].

I metalli che adsorbono più abbondantemente idrogeno sono quelli dell'ottavo gruppo del sistema periodico degli elementi; una tecnica sperimentale adottata è quella di aggiungere alcuni di questi metalli di transizione come catalizzatori, per aumentare la dissociazione della molecola di H_2 . Tra tutti il platino e il palladio sono considerati i catalizzatori più adatti per accelerare la cinetica di immagazzinamento.

Il palladio ha la capacità di assorbire idrogeno nella matrice cristallina, in quantità pari anche a 850 volte il proprio volume, e di formare specie Pd-H (idruri) anche a bassa pressione di idrogeno e temperatura ambiente. Diversi sono i documenti in letteratura che valutano il processo di interazione tra idrogeno e palladio, analizzando le mutazioni della

⁴⁶ (34) Tong Liu et al, 2013

struttura cristallina piuttosto che gli effetti superficiali indotti, piuttosto che le modifiche ai potenziali in ambiente elettrochimico.

Molto lavoro in ambito sperimentale è stato svolto per comprendere i meccanismi di adsorbimento e successiva formazione degli idruri e il loro effetto sull'attività catalitica di Pd^[47].

Il fatto che l'idrogeno adsorbito sia in forma atomica, o in strutture molecolari fragili, lo rende molto più reattivo e, proprio per questa ragione, i metalli che lo immagazzinano, come il Pd, sono energici catalizzatori delle reazioni nelle quali interviene l'idrogeno elementare.

Dettagliate discussioni si trovano in letteratura riguardo all'*effetto idruri* in reazioni catalizzate da Pd. Si citano effetti come l'innalzamento della velocità di idrogenazione nel caso degli alcheni, mentre l'annullamento dell'idrogenazione del cicloesene ad opera degli idruri di Pd ^[48]. In generale, si tratta di effetti positivi o negativi, a seconda del tipo di reazione e delle condizioni sperimentali adottate.

3.1 La struttura cristallina di Pd e i siti attivi

L'analisi della struttura reticolare del palladio è essenziale per andare a fondo nei processi a cui partecipa e nelle modificazioni che può subire durante una reazione. Creare un ponte tra la scienza delle superfici e l'attività catalitica di una determinata specie è la chiave per la comprensione globale di un processo catalizzato, ed è quello che ci si pone come obiettivo in questa fase della trattazione.

Il palladio metallico possiede un reticolo cubico a facce centrate (FCC); tra le diverse facce incontrabili nel reticolo, la maggior parte degli studi in letteratura ne considera tre principali: (110), (100) e (111).

Ogni tipologia di faccia citata possiede diverse possibilità di siti attivi per l'adsorbimento di idrogeno. La Figura 3.1^[49] illustra la cella unitaria del palladio evidenziando per ciascuna faccia i siti attivi disponibili.

Nel palladio (111), Figura 3.1a, sono presenti quattro possibili siti di adsorbimento per gli atomi di idrogeno: un sito "a ponte" tra due atomi di palladio (*bridge site*), uno sopra ad un atomo di palladio (*top site*), uno in una cavità tra tre atomi di palladio *hcp* (*hexagonal close packed*), uno in una cavità *fcc* (*face central cubic*). Il sito *hcp* è definito quando c'è un atomo di palladio direttamente al di sotto dello strato superficiale, il sito *fcc* è presente se la cavità è nello strato direttamente al di sotto della superficie.

^{47, 48} (35) N. K. Nag et al, 2001

⁴⁹ (36) L.L. Jewell et al, 2006.

Il sito fcc è considerato la tipologia di sito più stabile presente, seguono hcp e bridge site. Studi sperimentali^[50] identificano per gli atomi di idrogeno fcc come luogo di adsorbimento.

Per la superficie (100) di palladio, Figura 3.1b, ci sono invece tre possibilità di siti: nella cavità tra quattro atomi di palladio (*hollow site*), “a ponte” tra due atomi superficiali (*bridge site*) o sopra ad un atomo di palladio (*top site*). Studi computazionali compiuti dagli stessi autori indicano il sito dato dalla cavità (*hollow site*) come il più favorito per l'adsorbimento.

Infine per il palladio (110), Figura 3.1c, la situazione risulta più complicata. Si tratta della superficie con densità di impaccamento minore tra le tre considerate. In questo caso, oltre a quattro possibili siti affini alle altre configurazioni (*hollow, short bridge, long bridge e top*), è presente anche una tipologia *pseudo-three-fold*, che risulta peraltro la preferita per l'adsorbimento.

In letteratura diversi sono gli esempi di studi computazionali sul complicato sistema palladio-idrogeno. La preferenza delle tipologie di siti presenti nel reticolo ad adsorbire o meno le specie idrogeno atomico è regolata da aspetti energetici. Minore è l'energia richiesta per il processo più favorito è quel tipo di sito. Si parla di *surface coverage* per indicare il rapporto tra gli atomi di idrogeno che adsorbono e il palladio superficiale. Il valore 1 a questa grandezza è dato quando tutti i siti fcc sono occupati da un atomo di idrogeno, 1/3 quando uno su tre siti fcc è saturato.

⁵⁰ (36) L. L. Jewell et al, 2006.

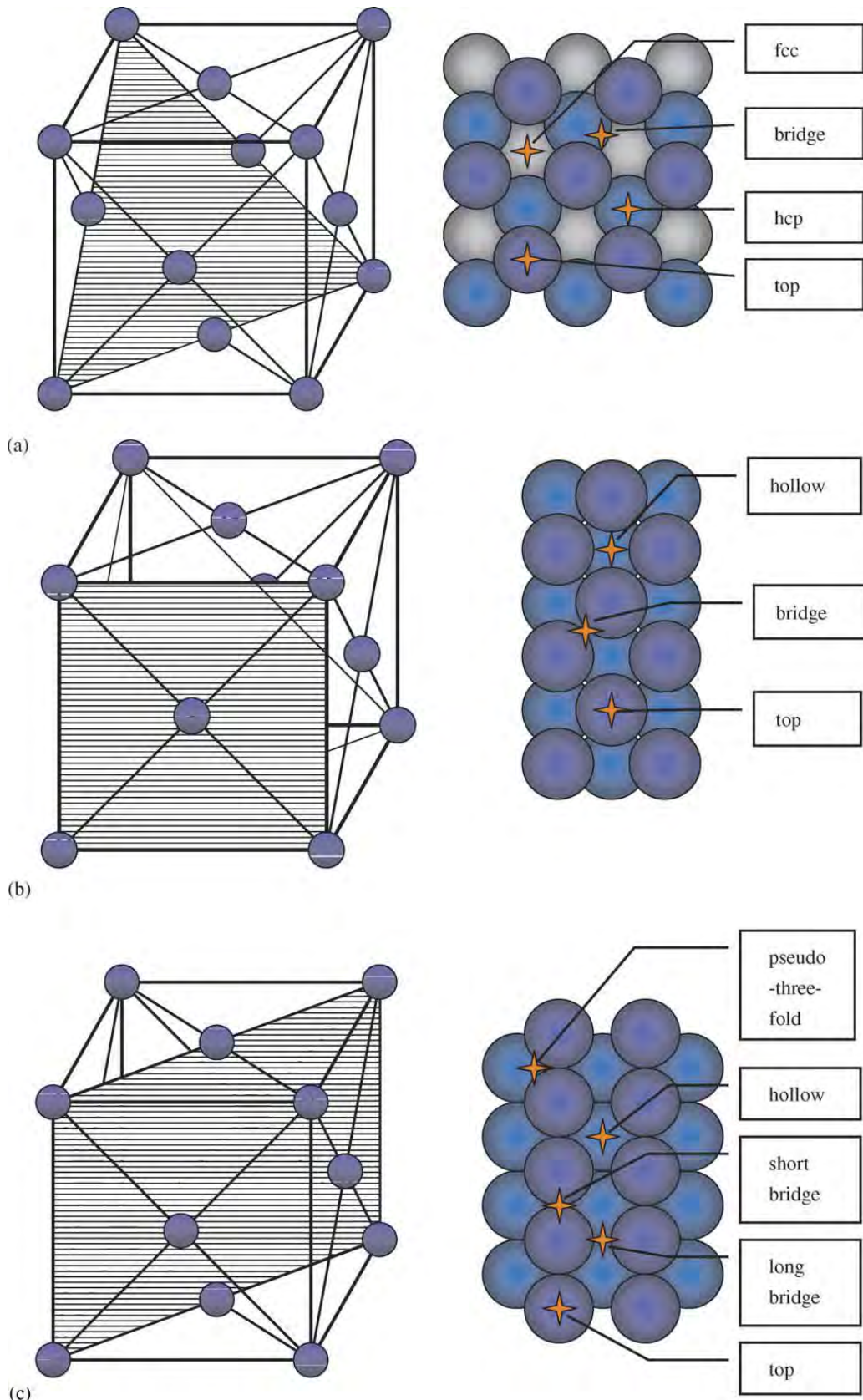


Figura 3.1 (a) cella unitaria del palladio, faccia (111), rappresentazione schematica dei siti attivi disponibili (fcc, bridge, hcp e top); (b) cella unitaria del palladio, faccia (100), rappresentazione schematica dei siti attivi disponibili (hollow, bridge e top); cella unitaria del palladio, faccia (110), rappresentazione schematica dei siti attivi disponibili (pseudo-three-fold, hollow, short bridge, long bridge e top).

In altre parole su una superficie (111) si considerano solo i siti fcc, preferenziali per l'adsorbimento (trascurando bridge, top e hcp); quando tutti i siti fcc sono occupati ci sarà un atomo di idrogeno adsorbito per ogni atomo di Pd superficiale.

Quando l'idrogeno dissolve nel Pd metallico, gli atomi di idrogeno occupano siti interstiziali ottaedrici della sottomatrice metallica fcc, Figura 3.2 (Jewell et al, 2006). In questi siti ottaedrici gli atomi di idrogeno occupano una posizione molto simile alla posizione occupata dall'idrogeno adsorbito nei siti fcc della superficie di palladio (111).

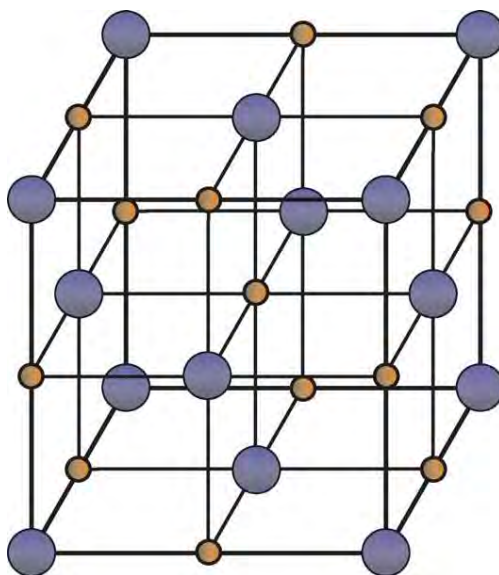


Figura 3.2. Cella unitaria di Pd metallico che mostra i siti ottaedrici che possono essere occupati dall'idrogeno nella formazione di β -idruri, per il rapporto stechiometrico H/Pd 1:1. Gli stessi siti sono occupati dall'idrogeno nella fase α -idruri, ma a H/Pd notevolmente inferiore.

Come verrà dettagliatamente spiegato in seguito, il sistema idrogeno/palladio si viene a creare mediante due fasi successive, *fase α* e *fase β* . Il processo di formazione di idruri prosegue per fasi successive come è tipico di quasi tutte le matrici metalliche (Co, Mg), ma generalmente la struttura del lattice metallico si modifica nel passaggio tra fasi. Nel caso del palladio (simile comportamento riscontrabile anche per il cromo) la fase idruri α e la fase β hanno la stessa struttura costituita da atomi di idrogeno posizionati in siti ottaedrici; per altri idruri metallici invece vengono colmati prima i siti tetraedrici (che corrispondono alle posizioni hcp sulla superficie), e solo in seguito quelli di forma ottaedrica^[51]

⁵¹ (36) L. L. Jewell et al, 2006.

3.2 L' immagazzinamento di H₂ in Pd

3.2.1 Le fasi di immagazzinamento

Il processo di immagazzinamento di H₂ nella matrice di Pd metallico può essere brevemente riassunto nella sequenza di fenomeni: rapida dissociazione della molecola H₂ sulla superficie di palladio, diffusione degli atomi di idrogeno nello strato sub-superficiale del metallo, possibilità di formazione di diverse fasi successive di idruri di palladio. Dissociazione e diffusione sono i concetti chiave che regolano l'immagazzinamento e gli equilibri coinvolti nel processo sono sia quello tra le molecole di idrogeno gassose e gli atomi adsorbiti superficialmente, che l'equilibrio tra questi ultimi e gli atomi ormai penetrati e assorbiti nella matrice metallica.

Fornendo una spiegazione dal punto di vista elettronico la dissociazione della molecola di H₂ sul palladio, vede la saturazione della vacanza elettronica dell'orbitale metallico d mediante il σ elettrone dell'idrogeno; successivamente il legame viene stabilizzato da una retro donazione di elettroni dall'orbitale d saturato di Pd all'orbitale di anti-legame σ^* di H₂. All'aumentare della retro donazione all'orbitale di antilegame, si facilita la rottura del legame H-H, e la formazione del legame H-Pd.

Una volta adsorbiti superficialmente gli atomi di idrogeno diffondono quindi all'interno della matrice; l'assorbimento di idrogeno nel bulk di palladio passa attraverso tre regioni cristallografiche, al crescere della frazione di idrogeno presente^[52]: *fase α* , *fase α - β* e *fase β* . Considerando una matrice di puro Pd non supportato e indicando con PdH_x una generica forma di idruro che si forma (dove x è la frazione di idrogeno che varia), per x = 0 si ha puro Pd metallico, per 0 < x < 0.03 si ha una fase α , per 0.03 < x < 0.58 una fase intermedia tra α e β e infine per x > 0.58 una fase β .

Nella fase α i parametri del reticolo sono simili a quelli del palladio metallico, a temperatura ambiente il rapporto H/Pd è di 0.03^[53]. Aumentando la quantità di idrogeno disciolto nel metallo, le costanti del reticolo aumentano linearmente con la pressione di idrogeno fornita, allontanandosi dai parametri della matrice metallica pura. Si procede in questa direzione fino alla formazione dell'idruro β , raggiunto per un rapporto H/Pd approssimabile a 0.6, a temperatura ambiente^[54]. Il passaggio da una fase idruro all'altra dipende dalla pressione e dalla temperatura alle quali si trova il sistema.

⁵² (37) A. Rose et al, 2003

^{53, 53} (36) L. L. Jewell et al, 2006.

Nella ricerca effettuata da Jewell vengono riassunti i risultati di diverse indagini sperimentali riguardanti l'esistenza delle specie idruro di Pd in funzione di pressione di idrogeno e temperatura del sistema. Il grafico in Figura 3.3 rappresenta il diagramma di fase pressione contro temperatura per il sistema H:Pd. Si evidenzia la presenza di un punto critico (19.8 atm e 295°C) oltre il quale esiste un'unica fase idruro non più distinguibile in α o β .

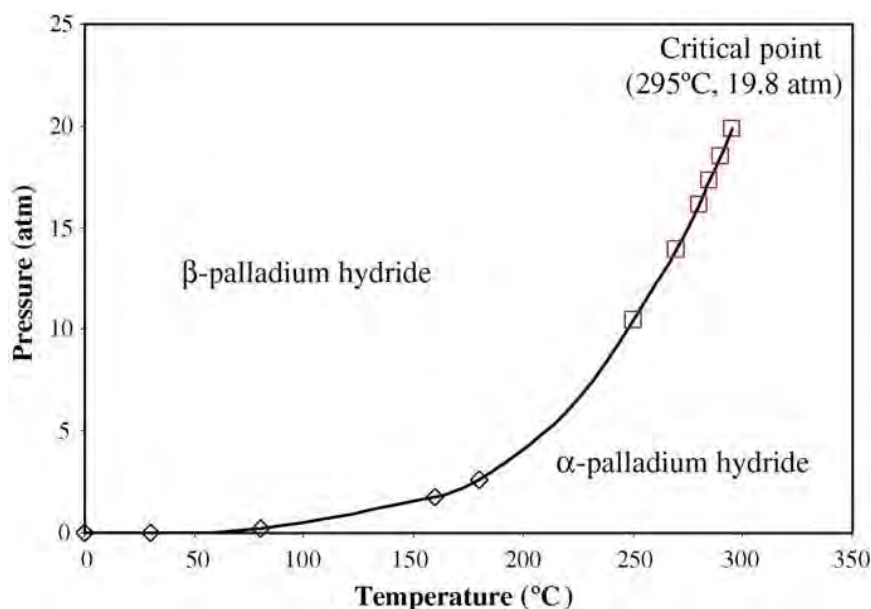


Figura 3.3. Diagramma di fase Pressione-temperatura per il sistema H:Pd, riportato da Jewell^[55] ottenuto mediante dati sperimentali di Gillespie e Hall (◇) e dati di Gillespie e Galstaun (□).

Si pensa che durante il processo descritto, ogni volta che tutte le vacanze presenti nella matrice metallica vengono colmate, la matrice si espanda, contribuendo a sua volta alla creazione di nuovi siti vacanti che possono accogliere nuovo idrogeno. In altre parole il numero di siti disponibili per l'immagazzinamento di idrogeno cresce continuamente con l'espansione della matrice, oltrepassando i limiti che definiscono e identificano l'esistenza di fasi idruri α e β ^[56]

La modificazione della struttura interna della matrice di palladio durante il passaggio di fase tra le strutture idruro, e rappresentata in Figura 3.4. Il reticolo di palladio, in viola, è gradualmente saturato da specie atomiche di idrogeno, in giallo. Nei primi step di immagazzinamento (fase α e seguente fase β) gli atomi di idrogeno occupano in modo random i piccoli interstizi del reticolo. Al punto critico il reticolo si espande permettendo all'idrogeno di raggrupparsi in grappoli ad alta densità, come visibile in Figura 3.4^[57].

⁵⁵ (36) L. L. Jewell et al, 2006

⁵⁶ (44) J.R. Lacher, 1937

⁵⁷ (45) M. Stefani, tesi di Laurea Ingegneria dei Materiali, 2006.

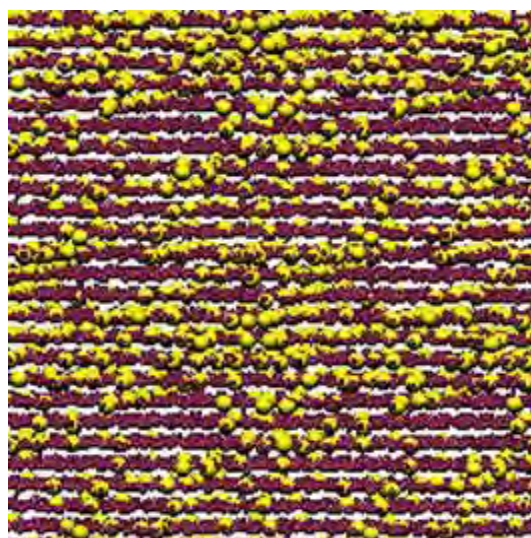


Figura 3.4. Rappresentazione della matrice di palladio metallica, in viola, e delle specie atomiche di idrogeno che la saturano progressivamente. L'immagine mostra il reticolo nella direzione (001).

Palladio ed idrogeno, in intimo contatto nel bulk, danno vita a forme di idruri PdH_x che espandono infatti la matrice, tale dilatazione/distorsione è strettamente legata alla stechiometria di PdH_x , maggiore è il rapporto H/Pd più consistente la modifica volumetrica percentuale. Jewell e i suoi collaboratori^[58] citano espansioni percentuali riportate in letteratura, differenti a seconda dei siti coinvolti nell'adsorbimento (1.9% per fcc, 3.3% per hcp, 2.3% per bridge, 2.7% per top e 7% per subsurface), e forniscono valori calcolati sperimentalmente variabili tra i 5 e 6 punti percentuali d'espansione.

Dimostrano inoltre come, nell'immagazzinare idrogeno, non solo il reticolo interno subisce delle distorsioni, ma anche la superficie del palladio si rilassa verso l'esterno. La percentuale di rilassamento dipende dalle condizioni (pressione e temperatura) alle quali si espone il campione di Pd in atmosfera di idrogeno, dalla tipologia di Pd a disposizione (supportato o meno, ed eventualmente su quale supporto) e dai siti disponibili all'immagazzinamento.

3.2.2 I limiti di immagazzinamento

Nel precedente paragrafo si è accennato ad una serie di valori limite per H/Pd che permettono di identificare diverse fasi per gli idruri che si formano. Si tratta di parametri validi nel caso di un campione di Pd metallico non supportato esposto in atmosfera di idrogeno.

⁵⁸ (36) L.L. Jewell et al, 2006

Indicando con PdH_x un generico idruro, il limite massimo quantitativo x, di idrogeno presente, dipende dal sistema di Pd che si considera. Rose [⁵⁹] evidenzia come diverse tipologie di campioni di Pd, sottoposte alla stessa atmosfera riducente di 100 kPa di idrogeno a temperatura ambiente, mostrino valori limite per x differenti. In Tabella 3.1 sono riportate tali differenze di rapporto H/Pd per Pd bulk, polvere di Pd, Pd su supporto grafite (contenente particelle di 4.5 nm) e particelle di Pd supportate su zeoliti Na Y.

Tabella 3.1. Valori sperimentali di H/Pd per diverse tipologie di Pd, sottoposte a trattamento in medesima atmosfera a 100kPa di idrogeno a temperatura ambiente (Rose et al, 2003).

Sistema di Pd	X = H/Pd, in PdH_x
Pd bulk	0.76
Polvere di Pd	1
Pd su grafite (1%wt) (dimensioni particelle 4.5 nm)	0.79
Pd su NaY zeoliti (1% wt)	>1

Si sottolinea come nel caso di particelle di Pd supportate (su grafite o zeoliti) il rapporto H/Pd dipende dal quantitativo di Pd caricato (1% wt in Tabella 3.1).

L'esistenza di un rapporto iperstechiometrico, nel caso di particelle 1 wt % di Pd su NaY zeoliti come nel caso appena citato, è probabilmente dovuto alla penetrazione di idrogeno anche nel supporto zeolitico e nell'intrappolamento in tale matrice. Gli stessi autori, mediante uno studio potenziometrico dell'andamento di H/Pd in elettrodi di Pd supportato su carbone, testimoniano il possibile immagazzinamento di dosi oltre i limiti stechiometrici citati nel caso di particolari supporti. Studi di assorbimento di idrogeno, su elettrodi di palladio supportato su carbone, ammettono che l'idrogeno penetrato nella matrice metallica di Pd possa proseguire nella superficie del sostegno (spillover di idrogeno) o addirittura al suo interno (trapping di idrogeno nella struttura dell'elettrodo), facendo risultare (come nel caso del supporto NaY zeoliti) una dose iperstechiometrica di H₂ immagazzinato.

Altri studi [⁶⁰] condotti su particelle di Pd (dimensioni nell'ordine dei nm) supportate su carbone dimostrano come il contenuto di idrogeno (H/Pd) delle fasi idruro cresce linearmente in funzione delle dimensioni delle particelle di Pd.

3.2.3 Fattori energetici e condizioni di immagazzinamento.

Diversi studi hanno valutato gli aspetti energetici dei passaggi coinvolti in questa complicata interazione di idrogeno e palladio.

⁵⁹ (37) A. Rose et al, 2003.

⁶⁰ (35) Nabin K et al, 2001.

Nel complesso il fenomeno mostra un carattere esotermico, favorito a basse temperature: l'immagazzinamento di H_2 nella matrice metallica si verifica anche a temperature prossime a quella ambiente.

Il fattore energeticamente dominante nel processo di immagazzinamento è la dissociazione delle molecole di H_2 che vengono a contatto con la superficie di Pd. Se l'adsorbimento superficiale iniziale è esotermico, quello sub-superficiale con cui l'idrogeno si fa spazio nel bulk metallico è meno esotermico in confronto. La spiegazione risiede nella presunta espansione che la matrice di palladio subisce per fare spazio all'idrogeno. Lo step di espansione richiede lavoro, e quindi energia, per essere svolto, comportando una riduzione dell'esotermicità. Energia di adsorbimento sub-superficiale e successivo calore di assorbimento (energia di formazione dell'idruro) risultano funzione della composizione del reticolo idrogeno/palladio e quindi della quantità di H immagazzinato^[61].

Studi cinetici ^[62] riscontrano come una cinetica semplice, del primo ordine, possa descrivere in modo accettabile il fenomeno di assorbimento complessivo. Se da un lato le basse temperature massimizzano l'assorbimento in termini quantitativi, dall'altro incrementi di temperatura sembrano accelerare il processo, stabilizzandolo però a quantità d'assorbimento minori. Negli studi compiuti da Liu per assorbire il 53% in peso di H_2 su nano particelle di Pd è necessario un minuto a 300 K, mentre pochi secondi a 373 K, a conferma di una velocità di immagazzinamento crescente con la temperatura.

I fattori energetici sono strettamente legati al grado di copertura di idrogeno, rapporto tra i siti reticolari di Pd occupati da H e quelli complessivamente disponibili, a cui il campione di Pd è esposto. Quando il campione di Pd è sottoposto ad una limitata copertura di idrogeno, l'adsorbimento di tale molecola stabilizza la superficie di Pd abbassandone l'energia superficiale. Al crescere della copertura l'energia di adsorbimento diventa più negativa (esotermica). Quando la copertura sale sopra ad un livello di soglia (surface coverage > 0.7) la repulsione tra atomi adsorbiti adiacenti provoca un aumento dell'energia superficiale per ogni atomo di idrogeno che si aggiunge. A questo punto l'energia di adsorbimento cresce in positivo, il processo diventa endotermico, richiedendo uno sforzo energetico maggiore per proseguire.

Per quanto riguarda l'effetto della pressione nel processo di adsorbimento e seguente assorbimento di H_2 , si introduce una caratteristica della struttura PdH_x , che verrà ampiamente sviluppata nel prossimo paragrafo, la sua reversibilità. In quanto processo reversibile esiste una pressione di H_2 di equilibrio per la formazione di idruri, alla temperatura di 298K $P_{eq} \sim 1$ kPa.

⁶¹ (36) L. L. Jewell et al, 2006.

⁶² (34)T. Li et al, 2013.

Ogni sistema la cui atmosfera supera questa P_{eq} limite andrà a favorire la penetrazione di H_2 nella matrice metallica del Pd e la formazione di specie PdH_x [63]. Di conseguenza, esponendo PdH_x ad un gas privo d'idrogeno ci si aspetta un rilascio.

3.3 La reversibilità della struttura PdH_x

La caratteristica più interessante a livello industriale dell'interazione tra idrogeno e palladio e della complessa struttura di idruri che si viene a formare, sta nella reversibilità del processo. Se sottoponendo la matrice di Pd a flusso di idrogeno si ha una penetrazione progressiva di idrogeno nel reticolo, come descritto nei precedenti paragrafi, modificando l'atmosfera si può ottenere un desorbimento della molecola di idrogeno prima immagazzinata. La potenzialità del palladio come riserva di idrogeno risiede in questo doppio meccanismo.

3.3.1 Condizioni per il desorbimento di idrogeno

A temperatura ambiente (298 K) la pressione di idrogeno di equilibrio per la formazione della specie idruro è $P_{eq} \sim 1$ kPa; per decomporre la struttura PdH_x o si lavora al di sotto di tale pressione o è necessario modificare debitamente la temperatura del sistema.

Gli idruri ottenuti sottoponendo un campione di palladio ad atmosfera di solo idrogeno possono venire decomposti modificando l'atmosfera con gas inerte o con ossigeno, come dimostrano gli studi di Nowarowski [64].

Le informazioni presenti in letteratura in merito alle temperature necessarie per formare e decomporre le strutture PdH_x sono molte, e differiscono a seconda dei sistemi Pd/supporto usati. Sono concordi riguardo alla possibilità di formazione di strutture PdH_x a temperature inferiori o pari a temperatura ambiente, mentre forniscono diversi possibili valori termici adatti per decomporre e liberare l'idrogeno immagazzinato.

Studi di adsorbimento e desorbimento di idrogeno da nanoparticelle di Pd e loro aggregazioni [65] sono stati effettuati al variare della pressione parziale di H_2 e della temperatura di esercizio (da 300 a 373 K). I test, condotti pressurizzando fino a 0.3 MPa per l'adsorbimento e depressurizzando fino a 1 Pa per il desorbimento, confermano la reversibilità del meccanismo. La velocità di desorbimento, studiata a temperature tra i 323 e i 373 K, è notevole in tutti i casi, leggermente maggiore ad alte temperature; in pochi secondi il rilascio di H_2 da $PdH_{0.6}$ è completo. Diversi sono i casi di analisi di

⁶³ (38) R. Dus et al, 2005

⁶⁴ (39) R. Nowakowski et al, 2003.

⁶⁵ (34) T. Li et al, 2013.

desorbimento condotte mediante tecniche TPR, per esempio il lavoro di Nabin K. Nag [66] che identifica 330K come la temperatura alla quale avviene la decomposizione dei β -idruri in particelle micrometriche Pd/C.

3.3.2 Le modifiche alla struttura di Pd

L'immagazzinamento di idrogeno nella matrice metallica di Pd modifica inevitabilmente la struttura reticolare, gli atomi di idrogeno facendosi spazio nel lattice metallico inducono tensionamenti e distorsioni. L'analisi superficiale di sistemi sottoposti a cicli di formazione e decomposizione di idruri da informazioni interessanti sul complesso meccanismo che si nasconde nell'interazione idrogeno/palladio.

Gli studi condotti da Dus, Nowakowski e Nowicka [67] interpretano i fenomeni superficiali che intervengono durante la penetrazione di H_2 in una matrice metallica di Pd su diversi supporti, confrontando le variazioni potenziometriche superficiali registrate con immagini topografiche AFM. Tre distinti campioni composti da un sottile deposito di palladio (rispettivamente di 60, 40 e 20 nm) su vetro una volta sottoposti ad un'atmosfera di idrogeno (T 298K e P 101 kPa) vedono la comparsa di una rete di protrusioni, tanto più pronunciate, da oltre i 2 μm a 0.5 μm , più spesso è il deposito metallico. I cambiamenti maggiori coinvolgono quindi il film più spesso (Figura 3.5a) dove l'altezza delle protrusioni risulta 20-40 volte lo spessore del film originale di Pd).

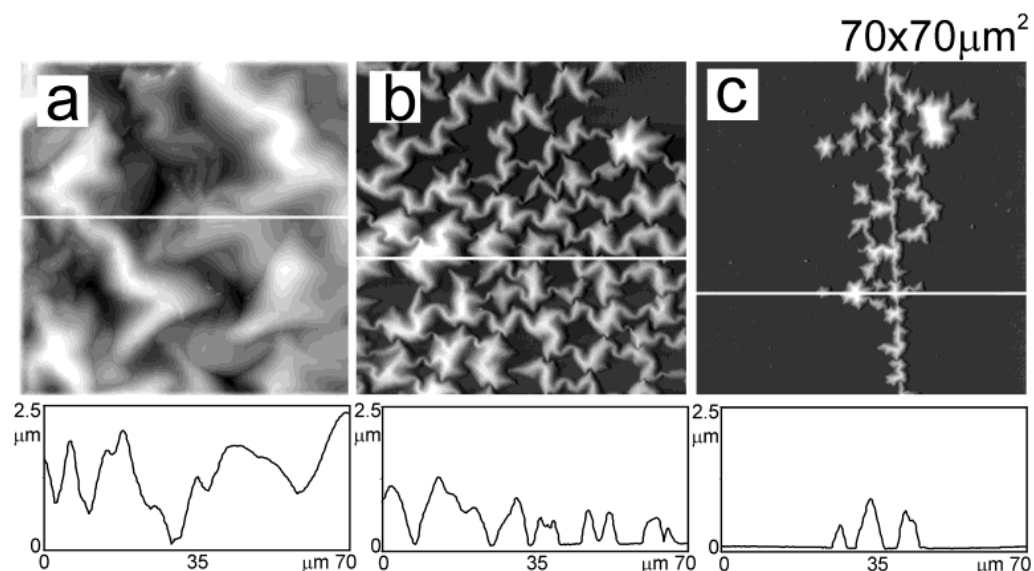


Figura 3.5. Immagini AFM di tre campioni costituiti da un film di palladio depositato su vetro, osservato dopo un ciclo in atmosfera di idrogeno. Le immagini differiscono per lo spessore del film depositato, a) 60 nm, b) 40 nm, c) 20 nm.

⁶⁶ (35) N. K Nag et al, 2001.

⁶⁷ (38) R. Dus et al, 2005.

Tale serie di protuberanze scompare completamente quando l'atmosfera di idrogeno viene sostituita con inerte, come argon, o con ossigeno. Le sporgenze che crescono sul layer di Pd su vetro sono causate dallo stress che accompagna il materiale durante la formazione di idruri (i parametri cristallografici, costanti della matrice, dell'idruro di palladio sono molto maggiori rispetto alle medesime per Pd metallico). Le forze adesive che legano lo strato metallico di Pd al supporto vetroso non sono tali da compensare le sollecitazioni causate dalla crescita degli idruri. Per questa ragione in alcuni punti il film di Pd perde addirittura contatto con il supporto.

Essendo la formazione di PdH_x reversibile, una volta bloccato l'apporto di idrogeno e sostituito con inerte, gli idruri formati decompongono e le sporgenze irregolari in superficie scompaiono quasi totalmente. Simile risultato si ha sostituendo il flusso di idrogeno con ossigeno; in questo caso l'ossigeno si adsorbe sulla superficie, reagisce con l'idrogeno presente nel reticolo PdH_x producendo H_2O che si desorbe spontaneamente alla temperatura di 298 K.

Come visibile nella Figura 3.6, nel caso c dopo un notevole numero di cicli di formazione e decomposizione di idruri, sottoponendo il campione a cicli alterni di H_2 e O_2 , le strutture a stella tipiche dei tensionamenti superficiali indotti non scompaiono del tutto. La deformazione residua che permane è dell'ordine dei 20 nm, molto meno sporgente delle protrusioni in presenza di idrogeno, e infatti meno evidente in Figura 4.6c rispetto alle altre immagini in sequenza. Un successivo trattamento in idrogeno permette la ricostruzione della struttura stellata più marcata, partendo dalle rugosità residue (Figura 4.6d) ed espandendosi ulteriormente nella matrice metallica (Figura 4.6e).

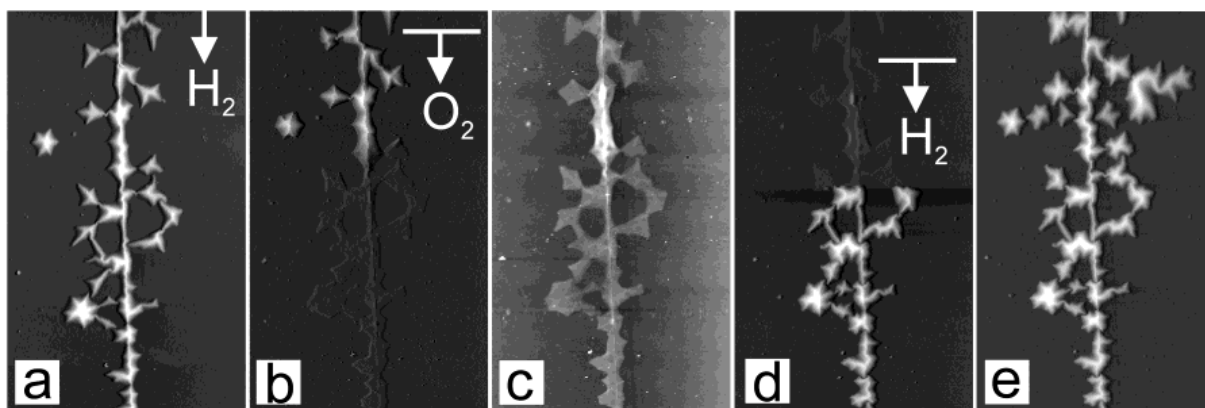


Figura 3.6. Immagini AFM della stessa struttura superficiale di un film di palladio (spessore $20\mu\text{m}$) depositato su vetro, osservato durante una serie di cicli alterni in idrogeno e ossigeno. a) La struttura in atmosfera di H_2 ; b) disintegrazione della struttura dopo il passaggio ad ossigeno; c) traccia della struttura disintegrata dal passaggio d'ossigeno; d) riformazione della struttura dopo il ripristino di atmosfera di idrogeno; e) struttura stabile ricostruita in idrogeno al termine dell'intero ciclo.

E' stato osservato [68] in esperimenti di formazione di PdH_x con flusso di H₂ e di distruzione in mancanza di esso, una permanenza di distorsione residua del lattice metallico. La posizione del reticolo sembra tornare la stessa solo dopo un trattamento termico di annealing a 450 °C.

La formazione di PdH_x in seguito all'esposizione in atmosfera di idrogeno è differente a seconda dell'ambiente gassoso in cui è stato conservato il campione di Pd.

Se prima è stato sottoposto a flusso di ossigeno quest'ultimo si adsorbe in superficie, stabilizza il reticolo e rende più difficile nel seguito la formazione di idruri. L'idrogeno flussato a seguire andrà prima a reagire con O₂ adsorbito producendo H₂O, che si desorbe spontaneamente a temperatura atmosferica, e solo dopo potrà in parte penetrare per formare idruri. Se la sequenza di gas che lambiscono la superficie metallica è invece inerte e poi idrogeno, non si ha alcun ostacolo alla formazione di idruri e tutto il flusso di H₂ sarà impiegato per PdH_x.

3.3.3 Il ruolo del supporto

Le modifiche superficiali descritte nel paragrafo precedente assumono caratteri differenti a seconda della tipologia di supporto al palladio presente.

La formazione degli idruri e l'evoluzione della matrice metallica che li ospita dipendono fortemente anche dalla difettosità del supporto. E' stato dimostrato come l'influenza principale non è data dalle difettosità macroscopiche, ma bensì dai difetti microscopici che interferiscono nella dislocazione dei siti attivi superficiali.

Ovviamente maggiore è lo spessore del film metallico depositato minore sarà l'effetto delle difettosità del substrato.

In letteratura sono riportati studi comparativi tra l'uso di un supporto con distribuzione random di difetti locali, come il vetro e un substrato più ordinato come la mica[69].

Se il sistema Pd/vetro dopo un trattamento in atmosfera estremamente riducente ha una superficie costellata di protuberanze, lo stesso trattamento su un sistema Pd/mica provoca un reticolo regolare di difettosità collegate. La prima tipologia di protrusioni interconnesse si dimostra reversibile post trattamento con inerte, la seconda invece irreversibile. Su un supporto lineare e meno difettoso, come la mica, la deformazione superficiale può essere descritta in due step successivi: inizialmente la creazione di una struttura *a stella* irreversibile in prossimità degli scalini tra stati di supporto, da questa la nascita di una struttura a rete di *dark spots* reversibile modificando l'atmosfera d'esposizione.

⁶⁸ (36) Linda L. Jewell et al, 2006.

⁶⁹ (39) R. Nowakowski et al, 2003.

La penetrazione di idrogeno fino alla formazione di idruri crea dei tensionamenti che vengono rilassati durante la fase di decomposizione di PdH_x , cicli successivi possono provocare un accumulo di stress residui nel reticolo. Le tensioni in supporti meno difettosi, come la mica, sono maggiori rispetto a quelli che si generano su superfici dense di microdifetti, come il vetro; il rilassamento tende, nella mica e in materiali affini, ad eccedere il campo elastico e a provocare in deformazioni plastiche irreversibili.

Come citato precedentemente è frequente la possibilità che lo stress generato nella matrice metallica che ospita l'idrogeno sia talmente alto da non essere compensato dalla forza con la quale il supporto mantiene Pd ancorato a sé, rischiando il distacco del deposito dal supporto stesso. Se tra il supporto e il film di palladio viene inserito un'ulteriore strato di un metallo differente (esempio Pt), che ha una forte coesione con il palladio, la resistenza alle sollecitazioni cresce e il trattamento nella medesima atmosfera riducente non provoca la formazione di protuberanze. In Figura 3.7 (R. Dus et al, 2005) è riportata la topografia AFM della situazione che si verifica nel caso di Pd/vetro e di Pd/Pt/vetro.

Molte applicazioni sperimentali, tra le quali la sintesi diretta di perossido di idrogeno, adoperano specie catalitiche di Pd/C, dove appunto il carbone fa da supporto al catalizzatore metallico. Tale configurazione complica lo studio della formazione di fasi idruro PdH_x , come riporta Nabin K Nag nel suo studio^[70].

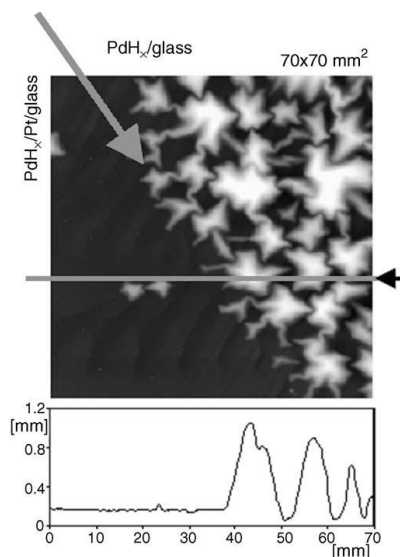


Figura 3.7 ^[71]. Immagine Topografia AFM e profilo di PdH_x formato a 298K, all'interno di un sottile strato di Pd depositato su vetro e su vetro pre-ricoperto da un ulteriore film di Pt. Le protrusioni che si creano nel caso di Pd/glass sono visibili (in chiaro), così come la loro assenza in Pd/Pt/glass

⁷⁰ (35) N. K. Nag et al, 2001

⁷¹ (38) R. Dus et al, 2005. Fig 3, p 286.

Gli atomi di carbonio possono penetrare nel lattice di palladio e formare specie carburi; questi non solo provocano un'espansione della matrice metallica, ma sopprimono la capacità di assorbimento di idrogeno e la conseguente formazione di specie β idruri. In letteratura la maggior parte degli esempi, riportati da Nag, per casi di atomi di C penetrati nel reticolo di Pd in forma di carburi, identificano la sorgente di carbonio in molecole organiche usate nella preparazione del catalizzatore e nei successivi test di attività. Non è smentita sperimentalmente la possibilità che anche il carbonio del supporto, nel caso di un catalizzatore Pd/C, si possa comportare nello stesso modo, formando PdC e compromettendo le capacità di immagazzinamento di idrogeno.

Capitolo 4

I catalizzatori impiegati

Per le prove sperimentali si è fatto uso di due tipologie di catalizzatori, una serie di campioni di palladio depositato su supporto di rame e un disco interamente di palladio (policristallino).

L'obiettivo principale è quello di poter valutare il diverso effetto di immagazzinamento e rilascio di idrogeno in due sistemi di palladio con rapporto superficie esposta/volume differenti: il disco, in cui superficie e supporto sono indistinguibili, composti entrambi di Pd metallico e i campioni Pd su Cu distinguibili tra loro per il diverso spessore del deposito metallico a copertura del rame.

In questo capitolo si descriveranno separatamente i due tipi di catalizzatori, partendo dai campioni di Pd depositato su Cu, dalle scelte tecniche di realizzazione ai procedimenti di deposizione adottati. Si passerà poi alla presentazione del disco di palladio e delle sue caratteristiche specifiche.

4.1 Campioni di Pd depositato su rame

Per la realizzazione di catalizzatori dotati di uno strato di palladio si è scelto, dopo un'accurata selezione, di adoperare fogli di rame come materiale di sostegno.



Figura 4.1. Catalizzatore di Pd su Cu, tipologia fascia, collocato esternamente al reattore batch (destra), e internamente ad esso (sinistra).

Il rame non catalizza le reazioni di sintesi dell'acqua ossigenata né di acqua. È un materiale facilmente reperibile, dotato di una buona consistenza e allo stesso tempo una sufficiente duttilità, caratteristiche importanti che hanno consentito di adattare la forma del supporto del catalizzatore in base alla prospettiva di collocazione nell'autoclave.

Si sono adoperate due geometrie per il catalizzatore supportato, una fascia cilindrica di diametro leggermente inferiore a 3 cm e altezza 9 cm, e delle lamine sottili di 1 cm x 8 cm ciascuna.

La scelta primaria delle fasce e delle loro dimensioni è stata effettuata appositamente per consentire l'inserimento nel reattore batch trifasico, come visibile in Figura 4.1.

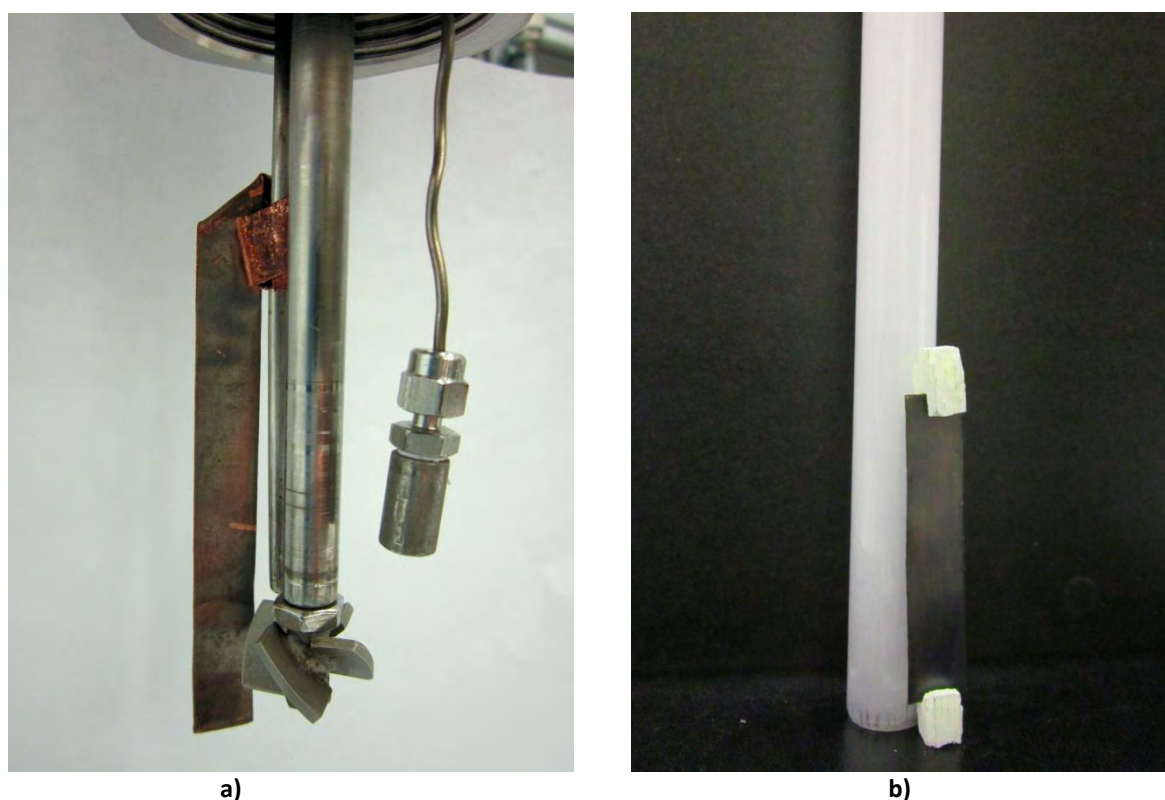


Figura 4.2. Catalizzatore di Pd su Cu, tipologia lamina, collocato a) in autoclave, sostenuta dalla termocoppia, b) nel reattore a tubo di quarzo dell'impianto in fase gas.

Il passaggio alla geometria a lamina è maturato dalla necessità di produrre numerosi campioni in diverse condizioni di deposizione, auspicabilmente producendo spessori di palladio diversi. Questa geometria si presta anche a misure di attività sullo stesso campione di catalizzatore sia nell'autoclave che nel reattore in flusso in fase gas. In Figura 4.2 è raffigurato il posizionamento di una lamina (a) in autoclave, sostenuta dalla termocoppia e (b) nel reattore a tubo in quarzo dell'impianto in fase gas.

Per ottenere dei catalizzatori dotati di uno strato più o meno spesso di palladio depositato su rame due sono le strade intraprese, la deposizione chimica e la deposizione elettrochimica in cella galvanica.

4.1.1 Deposizione chimica

La deposizione chimica, conosciuta come *electroless plating*, è una procedura di deposizione molto semplice che sfrutta la capacità di determinati metalli di depositarsi spontaneamente, in bagni opportunamente formulati, su superfici metalliche meno nobili.

La realizzazione del deposito avviene per semplice immersione del campione nel bagno di deposizione, senza la necessità di passaggio di corrente.

Il palladio è un metallo nobile dotato di attività catalitica per le ossidazioni anodiche di molti agenti riducenti utilizzati nella *electroless plating*; si deposita spontaneamente, riducendosi da soluzioni contenenti suoi cationi, con una buona velocità su metalli meno nobili e loro leghe, dal rame al ferro all'ottone [⁷²], che vengono ossidati passando in soluzione.

Come visto nei capitoli iniziali il perossido di idrogeno sembra essere molto suscettibile a metalli come il ferro o sue leghe. Per queste ragioni si è scartata la scelta di questi come supporti orientandosi sul rame, esente da attività di decomposizione nei confronti del perossido.

4.1.1.1 La preparazione dei campioni

L'operazione primaria è stata quella di ottenere dal foglio di rame i supporti delle dimensioni corrette per i campioni scelti. Per le lamine è stato sufficiente sezionare delle strisce (1 cm x 8 cm); per le fasce si sono preparati dei fogli rettangolari (9 cm x 9 cm) successivamente curvati e modellati a forma cilindrica.

Per entrambe le tipologie di supporti un piccolo forellino nella parte superiore ha consentito di sostenere i campioni sia durante le operazioni preliminari di pretrattamento sia durante la deposizione nel bagno al palladio.

Una volta preparato il supporto, è essenziale operare un'accurata pulizia delle superfici rimuovendo ossidi superficiali e residui oleosi che facilmente possono inquinare il bagno di deposizione.

Le fasi di pulizia e sgrassatura prevedono il risciacquo dei campioni in acqua deionizzata, l'immersione in soda, un ulteriore risciacquo in acqua deionizzata e una breve sosta in acido solforico (attuata solo nel caso di bagni di PdSO₄). In Tabella 4.1 sono riportate in successione le fasi descritte, precisando la funzione svolta, i tempi necessari e le

⁷² (43) I. Ohno

composizioni delle soluzioni adoperate. In casi in cui la superficie di rame risultasse visibilmente macchiata si è operato un delicato sfregamento in isopropanolo prima di proseguire nei trattamenti elencati.

Il tempo che intercorre tra l'attivazione acida in H_2SO_4 e l'immersione nel bagno di palliatura deve essere minimo, per massimizzare l'effetto attivante. Bagni di sgrassatura e attivazione sono pertanto disposti in prossimità del bagno di deposizione, e il tempo che intercorre è dell'ordine dei secondi.

Tabella 4.1. Fasi di trattamento preliminare dei campioni pre deposizione chimica di Pd.

N° fase	FUNZIONE	COMPOSIZIONE	TEMPO (s)
1	Pulizia superficiale	H_2O deionizzata	10
2	Sgrassatura	NaOH 40 %wt	60
3	Eliminazione residui NaOH	H_2O deionizzata	10
4	Attivazione acida	H_2SO_4 1%wt	20

Si sottolinea come il passaggio di attivazione acida in H_2SO_4 è stato omesso nel caso di palliatura in bagni a base di nitrato di palladio, scelta adottata al fine di non inserire troppe specie chimiche differenti nello stesso bagno, come sarà più chiaro dal prossimo paragrafo.

4.1.1.2 Bagni di deposizione chimica

La deposizione chimica di palladio è stata effettuata con due diverse tipologie di bagno, un bagno al solfato di palladio e uno al nitrato di palladio.

Le prime tipologie di bagno impiegate sono state a base di $PdSO_4$ 98% wt sciolto in acqua e acido solforico concentrato, in Tabella 4.2 si riporta la composizione precisa del bagno. Un ostacolo notevole è stato incontrato nella difficoltà di solubilizzazione del sale compensata solo dall'acidificazione estrema del bagno ($pH < 1$).

Nonostante i risultati di deposizione fossero soddisfacenti, le difficoltà tecniche e tempistiche legate alla soluzione al solfato hanno fatto sì che solo una prima serie di campioni a fascia sia stata sottoposta a deposizione in questo tipo di bagno. Si è scelto successivamente di cambiare composizione dell'ambiente di palliatura usando sali nitrati invece che solfati.

Il bagno al nitrato di palladio disciolto in acqua è risultato di preparazione molto più rapida e agevole, la solubilizzazione di $Pd(NO_3)_2$ è quasi istantanea in agitazione, e richiede

un'acidificazione nettamente minore con HNO_3 . Si riportano nella medesima Tabella 4.2 i valori di composizione del bagno al nitrato adoperato.

Tabella 4.2. Composizione dei bagni di deposizione chimica a base di Pd: PdSO_4 e $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$.

COMPONENTE	QUANTITÀ
Bagno al PdSO_4	
PdSO_4 (98%wt)	4mM
Volume di soluzione	200 ml
H_2SO_4 98%wt	0,4 M
Bagno al $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	
$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	0,3 g
ml soluzione	600 ml
HNO_3	5 ml

Entrambe le tipologie di bagno sono state tenute in agitazione, mediante ancoretta magnetica, durante la fase di deposizione dei campioni.

4.1.1.3 Procedura di deposizione

Un sostegno esterno ha permesso di immergere i campioni di rame senza raggiungere il fondo del baker, sfruttando in tal modo al meglio l'agitazione dell'ancoretta magnetica senza il rischio di contatto con l'agitatore.

I campioni di geometria a fascia hanno subito deposizione immersi singolarmente nel rispettivo bagno, immersi per 6 cm della loro altezza totale. Si è scelto di escludere l'esposizione della superficie esterna di ciascuna fascia mediante nastro in teflon, per consentire la deposizione solo nella zona interna, unica parte del campione, una volta inserito in autoclave, esposta alla reazione. Per le lamine si è adottata invece la strategia di immersione contemporanea di molteplici campioni; in questo caso entrambi i lati di ciascun campione sono stati lasciati esposti all'attacco di palladiatura.

In Figura 4.3 è riportata un'immagine del processo di palladiatura chimica di una fascia, (Figura 4.3a) e di quattro lamine (Figura 4.3b).

La deposizione chimica avviene per spontanea migrazione delle particelle metalliche di palladio disciolte nel bagno sul supporto di rame, metallo meno nobile, che favorisce l'andamento del processo in tale direzione. La quantità di palladio metallico che viene a depositarsi sulla superficie di rame è funzione del tempo e della dose di metallo a disposizione nel bagno.

Essendo le fasce inserite sequenzialmente nello stesso bagno, fasce successive sono state via via esposte a concentrazioni minori di palladio disciolto. La differenziazione della

quantità di deposito su ciascuna fascia è stata un riflesso automatico di questa metodologia sperimentale; I tempi di immersione sono stati mantenuti costanti (70 minuti), il parametro variabile è stata la concentrazione di metallo in soluzione decrescente in deposizioni successive.

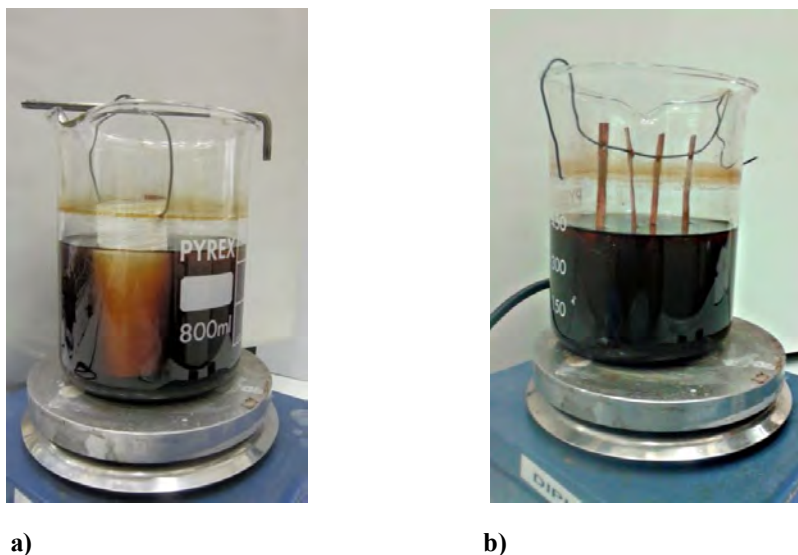


Figura 4.3 Fase di deposizione chimica di palladio su campioni di Cu, ,a) campione a fascia, b) quattro campioni a lamina.

Per quanto riguarda le lamine invece, la scelta di caricamento simultanea ha fatto sì che l'unico strumento di controllo nella differenziazione dei campioni fosse il tempo di permanenza nel bagno (variabile dai 5 ai 60 minuti).

4.1.1.4 Analisi dei campioni Pd/Cu

A seguito della deposizione, è stata effettuata un'analisi dettagliata della superficie dei campioni. Analisi mediante X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) hanno rivelato per tutti i campioni una non trascurabile presenza di carbonio e ossigeno, giustificabile per l'esposizione all'atmosfera, una buona presenza di palladio accompagnato da un segnale notevole di rame.

Come attesta lo spettro in Figura 4.4, relativo ad un campione a fascia, la specie palladio è presente prevalentemente come palladio elementare Pd⁰, piuttosto che ossido PdO.

Per quanto riguarda il segnale del rame, la spettrografia XPS segnala come tra $\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuO e CuSO_4 sembra prevalere il segnale dell'idrossido, Figura 4.5.

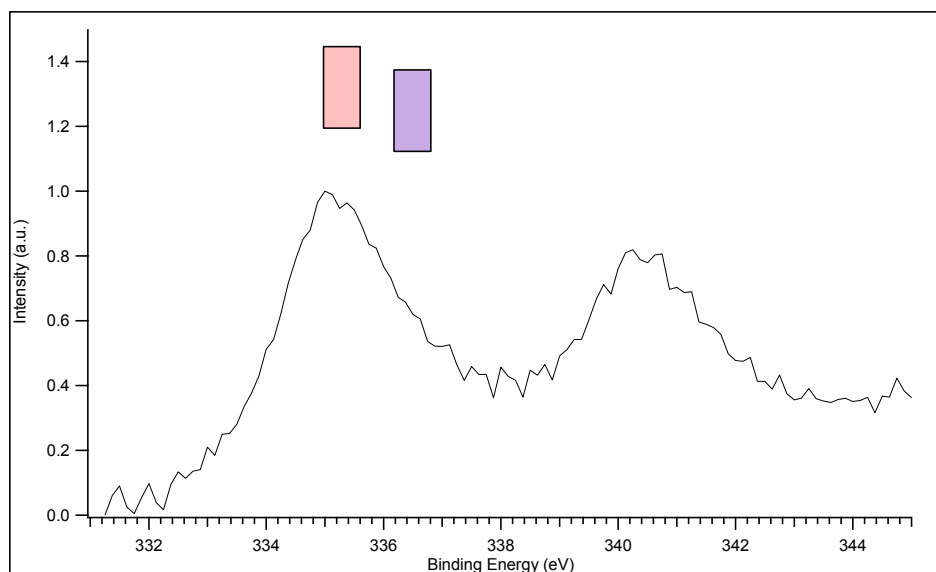


Figura 4.4. Spettro XPS di Pd 3d per un campione a fascia di Cu con deposito di Pd ottenuto per via chimica in bagno al solfato. Nel riquadro rosa: posizioni di letteratura per il Pd elementare; riquadro viola: posizioni di letteratura per il PdO.

Un ulteriore approfondimento quali-quantitativo della struttura superficiale dei campioni sottoposti a deposizione chimica è stato ottenuto mediante analisi al SEM (Scanning Electron Microscope). Immagini superficiali di campioni, differenti tra loro per i rispettivi tempi di residenza nei bagni di palladiatura, mostrano un diverso grado di copertura ottenuto.

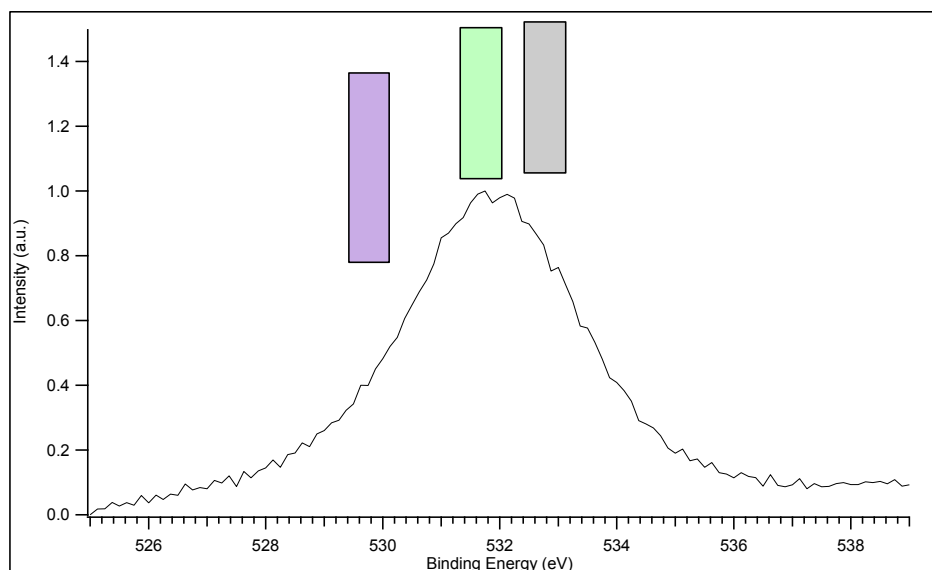
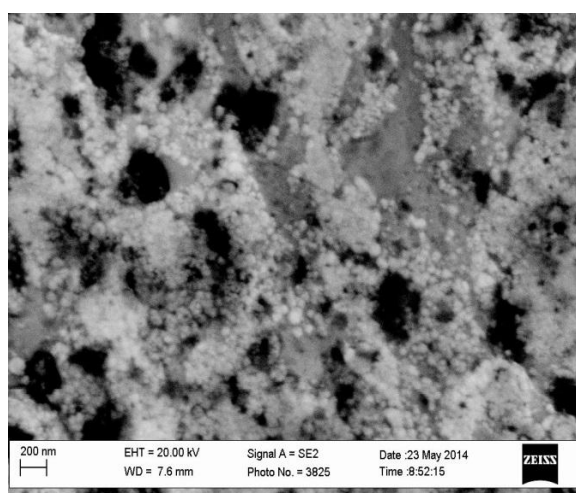


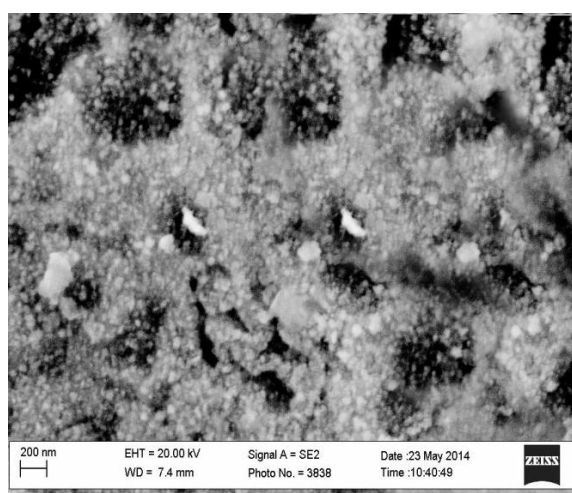
Figura 4.5. Spettro XPS di Cu 2p per un campione a fascia di Cu con deposito di Pd ottenuto per via chimica in bagno al solfato. Nel riquadro viola: posizioni di letteratura per l'ossigeno nell'ossido di rame; riquadro verde: posizioni di letteratura per l'ossigeno negli idrossidi; riquadro grigio: posizioni di letteratura ossigeno di contaminazione.

In Figura 4.6 sono presentati i risultati delle analisi al microscopio a scansione elettronica di tre campioni a lamina immersi nel bagno al nitrato rispettivamente per 5 minuti, 10 minuti e 40 minuti. Il grado di copertura superficiale di palladio sembra crescere progressivamente all'aumentare del tempo concesso alla deposizione. Nella Figura 4.6a sono visibili particelle di palladio chiare dell'ordine dei 50-60 nm che crescono e coagulano in cluster, probabilmente in prossimità di difettosità del supporto. Queste si alternano a numerose zone nere che corrispondono a parti del supporto di rame non ricoperte dal deposito metallico di palladio.

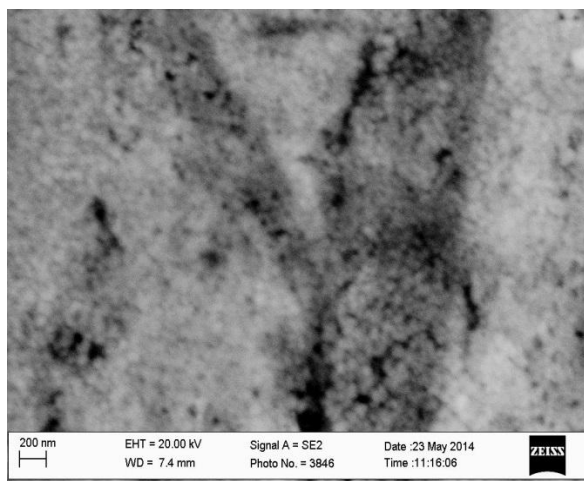
Nel campione rimasto più a lungo nel bagno (Figura 4.6b) le zone prive di copertura sono ancora visibili ma è evidente come particelle chiare di palladio, di dimensioni e forma simili al caso precedente, stanno progressivamente saturando gli avvallamenti neri.



a)



b)



c)

Figura 4.6. Immagini SEM (Scanning Electron Microscope) di tre campioni a lamina di Cu con deposito di Pd ottenuti per via chimica in bagno al nitrato con differenti tempi di deposizione. a) tempo di deposizione 5 minuti; b) tempo di deposizione 10 minuti; c) tempo di deposizione 40 minuti.

Si nota come tra i due campioni sia avvenuta una crescita di particelle in numero ma non in dimensioni, rimaste prossime ai 50-60 nm. Il campione sottoposto a deposizione più

prolungata, ben 40 minuti, Figura 4.6c, denota chiaramente una copertura quasi completa del supporto di rame, totalmente nascosto dalle particelle chiare. Le figure riportate denotano una notevole rugosità superficiale dei campioni, le particelle di palladio sembrano depositarsi inizialmente in prossimità dei difetti del supporto di rame per poi crescere, in numero, aggregandosi fino ad occupare quasi l'intera superficie.

La deposizione non può essere, alla luce di queste analisi, considerata del tutto omogenea e dipende fortemente dalla regolarità del supporto adoperato.

Solo nel caso di un'esposizione prolungata al bagno di palladiatura si avrà la certezza di aver ricoperto tutto il supporto e di non aver lasciare zone di rame nudo, possibile sede di ossidazione atmosferica.

Purtroppo questa tipologia di crescita del deposito ha costretto ad abbandonare l'ipotesi di poter costituire dei film di palladio il più possibile omogenei in spessore e di poter modellare agevolmente gli strati di deposito ottenuti, monitorando semplicemente le concentrazioni dei bagni e i tempi di deposizione.

Proprio in virtù di queste considerazioni finali, che hanno fatto emergere i limiti della deposizione chimica, si è scelto di adottare, per i successivi campioni di palladio supportato su rame, la tecnica di deposizione elettrochimica in cella galvanica, oggetto della trattazione nel prossimo paragrafo.

4.1.2 Deposizione elettrochimica

Questa tipologia di deposizione è stata adottata per ottenere campioni di palladio depositato su matrice di rame della sola tipologia a lamina. La scelta è stata maturata vista la versatilità della geometria bidimensionale (1 cm x 8 cm) sfruttabile sia per i test in autoclave che nel reattore in flusso in fase gas.

4.1.2.1 La preparazione dei campioni

Come nel caso descritto precedentemente per la deposizione chimica, è necessario pulire e pretrattare i supporti di rame al fine di ottimizzare il risultato di palladiatura.

In casi in cui la superficie di rame risultasse visibilmente macchiata si è operato un delicato sfregamento in isopropanolo prima di proseguire nei successivi trattamenti. Le prime fasi di pulizia e sgrassatura sono simili a quelle elencate nel paragrafo precedente, prevedono il risciacquo dei campioni in acqua deionizzata, l'immersione in soda (40% wt) e un ulteriore risciacquo in acqua deionizzata.

Tabella 4.3. Condizioni sperimentali adottate nel pretrattamento di disossidazione in cella elettrochimica per le lamine di rame destinate alla palladiatura.

Composizione del bagno	NaHCO ₃ 3g in H ₂ O
Volume della soluzione nella cella	50 ml
Polo positivo (+)	C (grafite)
Polo negativo (-)	Cu (rame)
Temperatura (°C)	25
Tensione di corrente (V)	4.5
Tempo (s)	10

Segue una procedura di disossidazione in una cella elettrochimica appositamente creata, costituita da un bagno di bicarbonato di sodio, un elettrodo di grafite collegato al polo positivo e la lamina di rame, oggetto del trattamento, al polo negativo.

In Tabella 4.3 sono riportate le condizioni sperimentali adottate nel trattamento di disossidazione nella cella appena descritta .

Per evitare un processo di rapida riossidazione del supporto di rame è essenziale, una volta terminato il processo di disossidazione elettrochimica, immergere il campione nel bagno di deposizione senza togliere la tensione applicatagli. Questa accortezza è stata resa possibile realizzando nello stesso recipiente prima il pretrattamento e poi la deposizione.

4.1.2.2 Bagni di deposizione elettrochimica

Per la formulazione precisa del bagno di deposizione elettrochimica di palladio sui supporti di rame ci si è affidati, dopo ricerche bibliografiche e i consigli dei docenti Durante, Rizzi e Giallongo (Dipartimento di Chimica, Università di Padova).., ad una ricetta galvanica riportata nel dettaglio in Tabella 4.4.

Tabella 4.4. Composizione dei bagni a base di Pd(NO₃)₂ e condizioni sperimentali adottate nella deposizione elettrochimica di Pd su campioni di Cu.

Pd(NO₃)₂	0,1 g
Volume di soluzione	50 ml
H₂SO₄ 98%wt	2.7ml
(doppio) Polo positivo (+)	C (grafite)
Polo negativo (-)	Cu (rame)
Temperatura (°C)	25
Intensità di corrente (A/dm²)	0.5
Tempo (s)	10

Si è scelto di impiegare come sale il nitrato di palladio, in quanto nelle precedenti esperienze di deposizione aveva mostrato solubilità maggiore senza la necessità di un'eccessiva acidificazione dell'ambiente.

4.1.2.3 Procedura di deposizione

In Figura 4.7 è riportato il set sperimentale di deposizione chimica adottato in laboratorio e qui di seguito illustrato nel dettaglio.

La cella realizzata è molto piccola, di soli 50 ml totali, scelta che ottimizza il quantitativo di nitrato di palladio impiegato in funzione delle ridotte superfici delle lamine sulle quali depositare.

La geometria di cella illustrata in Figura 4.8 prevede il collegamento della lamina, supporto di deposizione, al polo negativo in posizione centrale nel recipiente; a destra e sinistra di questa sono disposti due elettrodi entrambi di grafite, connessi al polo positivo del generatore di tensione.

Adottando questa disposizione entrambe le facce della lamina di rame risultano di fronte al rispettivo contro-elettrodo; la simmetria dei campi interni è migliore e questo si riflette in un deposito finale con proprietà più omogenee.

Una volta collegati gli elettrodi, la scarica generata permette al metallo nobile di depositarsi rapidamente sul rame creando una copertura ad uniformità crescente in funzione del tempo di permanenza in soluzione.

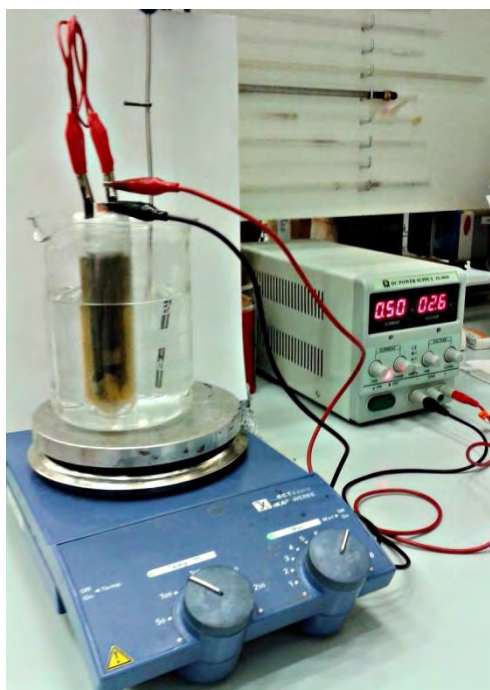


Figura 4.7. Set sperimentale utilizzato per gli esperimenti di deposizione elettrochimica di palladio su supporti bidimensionali (1cm x 1 cm) di rame.

A differenza della deposizione spontanea per via chimica, che richiede un tempo relativamente lungo al palladio per ricoprire la superficie del supporto, nel caso della tecnica elettrochimica il periodo di deposizione è dell'ordine dei secondi.

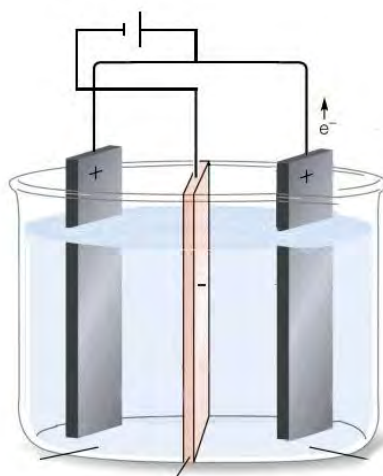


Figura 4.8. Geometria schematizzata della cella elettrochimica adoperata per deposizioni di palladio su supporti bidimensionali (1cm x 8 cm) di rame.

Al fine di ottenere una gamma di campioni catalitici, di palladio supportato su rame in forma di lamine, con differenti spessori di deposito metallico, i tempi di deposizione rispettivamente adottati sono stati: 10, 30 e 60 secondi. Già dopo intervalli temporali così brevi il deposito grigio più o meno lucido è evidente.

In aggiunta alla serie di campioni citati si è voluto realizzare un campione lasciandolo collegato, in ambiente di reazione, per un tempo notevolmente più lungo, dell'ordine dei 30 minuti. Il risultato è stata una copertura molto più opaca, polverulenta e scura della quale verrà data ampia spiegazione nel paragrafo seguente, dedicato all'analisi superficiale dei campioni.

4.1.2.4 Analisi dei campioni Pd/Cu

Le lamine di rame con deposito di palladio ottenute mediante tecnica elettrochimica ad una prima analisi visiva mostrano, Figura 4.9, una superficie grigia metallica di omogeneità crescente all'aumentare del tempo di permanenza nel bagno.

Al di sopra di tale primario deposito è presente una patina scura e polverosa, facilmente rimovibile al semplice passaggio di un panno. Analizzando i campioni depositati per 10, 30 e 60 secondi non è intuibile una netta differenza nelle dosi di questa anomala copertura, ma confrontando questi con la lamina depositata per 30 minuti la differenza è netta. Lo strato più scuro è maggiore e permanente in quest'ultima rispetto ai precedenti.

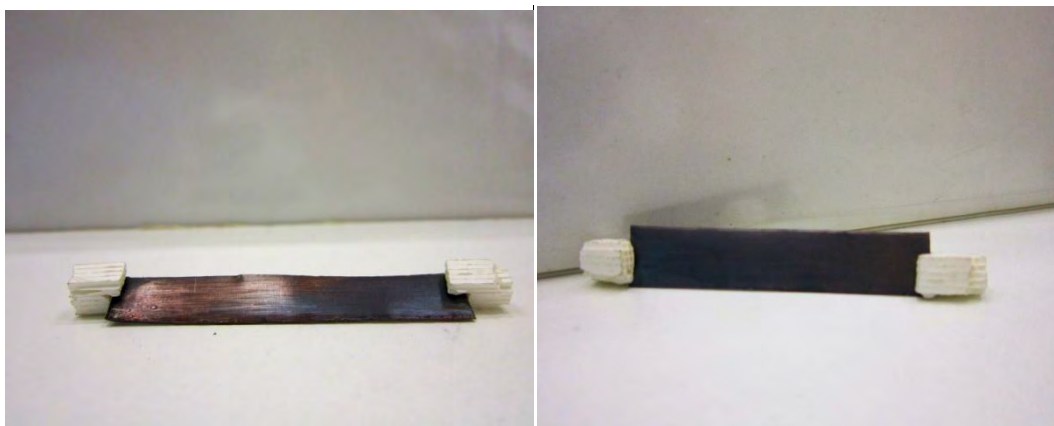


Figura 4.9. Catalizzatore di Pd su Cu, tipologia lamina ottenuto mediante deposizione elettrochimica, con tempo di permanenza nel bagno di deposizione a) 10 secondi, b) 60 secondi.

L'analisi superficiale dei pezzi è stata condotta mediante X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) e Scanning Electron Microscope (SEM, Figura 4.10).

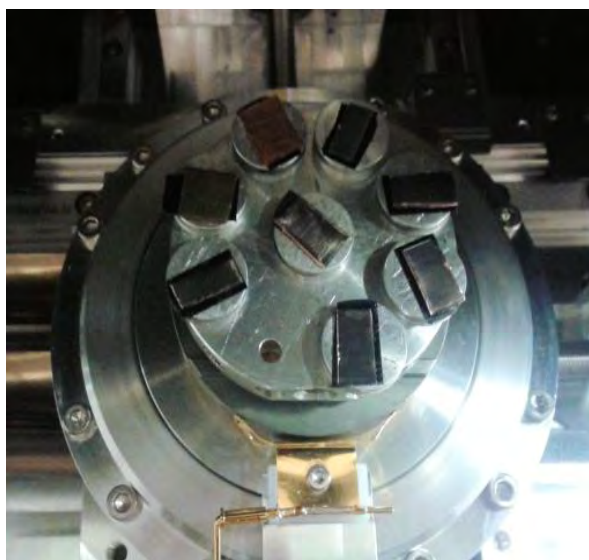


Figura 4.10. Analisi mediante Scanning Electron Microscope (SEM) dei campioni di rame con deposito elettrochimico di palladio. Per ciascun campione sono stati prelevati dei ritagli da 1 cm x 0,5 cm, misure scelte in funzione adatte massime del porta campione dello strumento.

Per le lamine di rame con palladio ottenute con 10, 30 e 60 secondi di deposizione, si è deciso di asportare due parti dal medesimo campione, di lasciare una nelle originali condizioni post deposizione, con la patina nera superficiale, e di rimuovere invece quest'ultima dal secondo pezzo. Pur consapevoli che la rimozione, nel pezzo ripulito, non è stata totale ci si aspetta che le analisi superficiali rivelino delle diversità.

Per i campioni considerati (tempi di deposizione 10, 30, 60 secondi) l'analisi XPS fornisce risultati molto simili, in termini di specie presenti e loro formulazione chimica; lo strumento rileva la presenza di quattro principali specie chimiche Cu, Pd, C ed O. Il quantitativo di ossigeno e carbonio stimato è notevole in entrambe le tipologie di campioni, si tratta in ogni caso di percentuali tipiche in campioni rimasti esposti all'aria, e quindi contaminati dall'atmosfera. Le abbondanze percentuali di rame e palladio non si discostano eccessivamente nel confronto tra le due parti analizzate di ciascun campione, rispettivamente 58% e 42%, nei campioni con patina scura superficiale, 61% e 39% , nei campioni privi di patina nera superficiale. Si sottolinea che le percentuali riportate sono dei valori medi dei campioni osservati.

Il rame presente in percentuali non trascurabili su tutti i campioni considerati sembra essere presente in molteplici forme ossidate, sia come Cu(I) in CuO sia come Cu(II) Cu₂O e Cu(OH)₂. La prevalenza di rame in forma ossidata piuttosto che metallica inizialmente non è

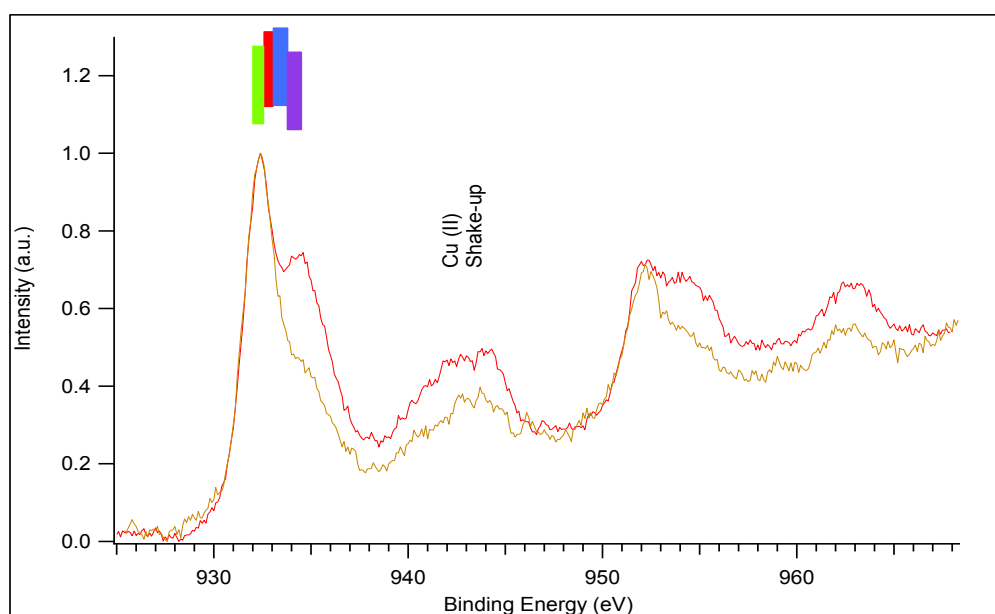


Figura 4.11. Spettro XPS di Cu 2p per una lamina di Cu con deposito di Pd ottenuto per via elettrochimica con tempo di deposizione 60 secondi. Il profilo rosso identifica la parte del campione analizzata tale e quale uscita dal bagno di deposizione, il profilo marrone la parte alla quale è stata rimossa la patina nera superficiale. Nel riquadro rosso: posizioni di letteratura per il Cu elementare; riquadro verde: posizioni di letteratura per il Cu₂O; riquadro blu: posizioni di letteratura per CuO; riquadro viola: posizioni di letteratura per Cu(OH)₂.

apparsa eccessivamente sospetta, si è ipotizzato che, non avendo il deposito perfettamente ricoperto l'intera superficie del supporto, parte del rame rimasto scoperto avesse subito l'attacco atmosferico mutando in ossidi. Interpretando gli spettri XPS sovrapposti di Cu 2p dello stesso campione, con e senza patina superficiale (Figura 4.11), la differenza principale sembra essere data dalla presenza di idrossido di rame nel campione con patina, specie quasi completamente assente nell'altro caso. A seguito della lettura del grafico, la probabilità quindi è che il deposito superficiale rimovibile sia costituito da $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

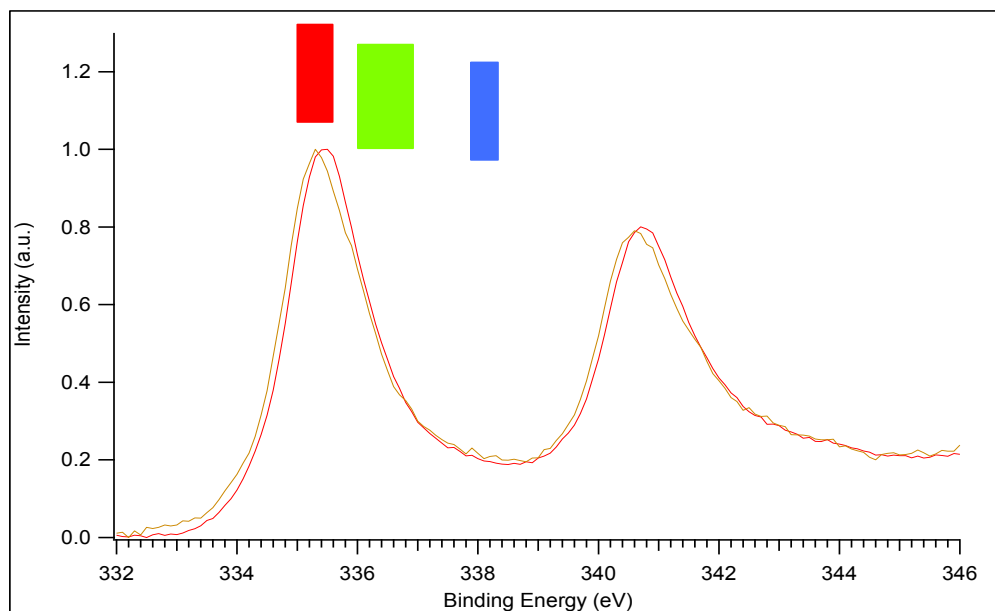


Figura 4.12. Spettro XPS di Pd 3d per una lamina di Cu con deposito di Pd ottenuto per via elettrochimica con tempo di deposizione 60 secondi. Il profilo rosso identifica la parte del campione analizzata tale e quale uscita dal bagno di deposizione, il profilo marrone la parte alla quale è stata rimossa la patina nera superficiale. Nel riquadro rosso: posizioni di letteratura per il Pd elementare; riquadro verde: posizioni di letteratura per il PdO; riquadro blu: posizioni di letteratura per PdO₂.

Per quanto riguarda il palladio, lo spettro riportato in Figura 4.12, distingue in maniera piuttosto netta la principale presenza, in entrambi i casi analizzati per ciascun campione, di palladio metallico Pd⁰, escludendo ossidi PdO e PdO₂ superficiali.

I risultati dell'analisi al microscopio a scansione elettronica (Figura 4.13) evidenziano una fitta deposizione di particelle dai contorni non ben definiti, che tendono ad aggregarsi crescendo come macchie sul supporto. La Figura 4.13a riporta il caso del campione con annessa patina superficiale scura, mentre in Figura 4.13b la porzione dello stesso campione esente da tale patina. L'unico elemento di distinzione, visibile in modo migliore mediante un ingrandimento maggiore del campione a 5 μm, sono dei corpuscoli di forma allungata sede di nucleazione di nuove particelle, identificabili solo in Figura 4.13b e assenti in Figura 4.13a.

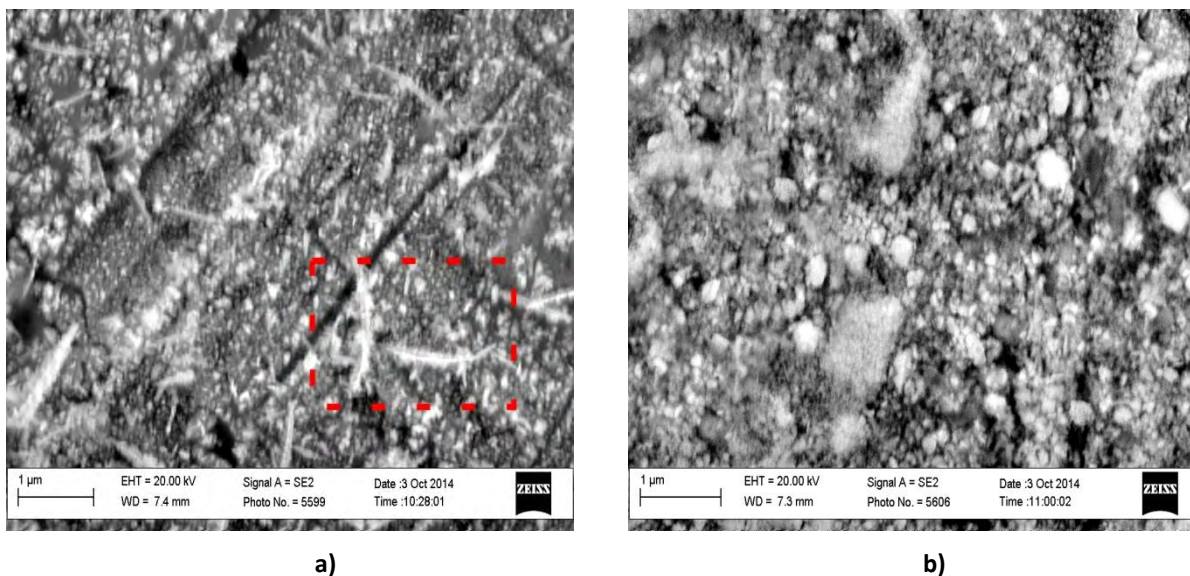


Figura 4.13. Immagini SEM (Scanning Electron Microscope) di una lamina di Cu con deposito di Pd ottenuto per via elettrochimica con tempo di deposizione 60 secondi. a) parte del campione analizzata tale e quale uscita dal bagno di deposizione, con patina nera superficiale; nel riquadro tratteggiato rosso esempio di corpuscolo di forma allungata, sede di nucleazione di nuove particelle. b) Parte del medesimo campione alla quale è stata rimossa la patina nera superficiale.

Si è analizzato nello stesso modo anche il campione ottenuto con tempo di esposizione in cella elettrochimica più prolungato.

Come citato in precedenza la lamina estratta dalla cella è apparsa visibilmente più scura, con un deposito superficiale più grezzo dei precedenti, e molto più ancorato rispetto alla patina descritta per gli altri esemplari.

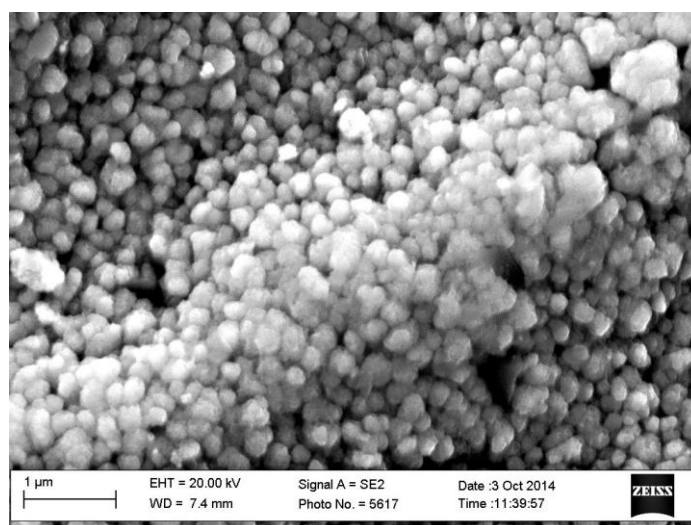


Figura 4.14. Immagini SEM (Scanning Electron Microscope) di un campione a lamina di Cu con deposito di Pd ottenuto per via elettrochimica con tempo di deposizione 30 minuti.

La Figura 4.14 mostra l'immagine, ottenuta mediante SEM, di una porzione di tale lamina; il deposito granulare è molto abbondante e ricopre tutto il substrato di rame.

Un confronto con immagini dello stesso tipo, dei campioni a lamina precedentemente descritti, mette in luce una crescita delle particelle depositate sia in numero che in dimensione.

Sorprendente è stato il risultato fornito dall'analisi XPS, che ha rivelato la totale assenza di specie palladio contro una crescente percentuale di rame. Come appare negli spettri di Figura 4.15, il picco del rame è quasi unicamente centrato nella posizione di letteratura per il $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Per quanto riguarda la quantità relativa di ossigeno e carbone, questa non si è particolarmente modificata, rimanendo entro le proporzioni riconducibili all'inquinamento da esposizione atmosferica.

La misurazione, compiuta dalla spettroscopia a raggi X, esamina uno strato superficiale del campione, la cui profondità è funzione dell'angolo del raggio incidente. Nel caso riportato ad un'inclinazione di 45° del fascio corrisponde una profondità di analisi di circa 72 \AA . La profondità di campionamento sfruttata è la medesima per ogni porzione di lamina sottoposta ad indagine ottica. Il fatto che i test sul campione, caratterizzato da una permanenza del bagno maggiore e da un deposito più marcato e scuro, non evidenzino alcuna traccia di palladio è unicamente spiegabile mediante l'esistenza di uno

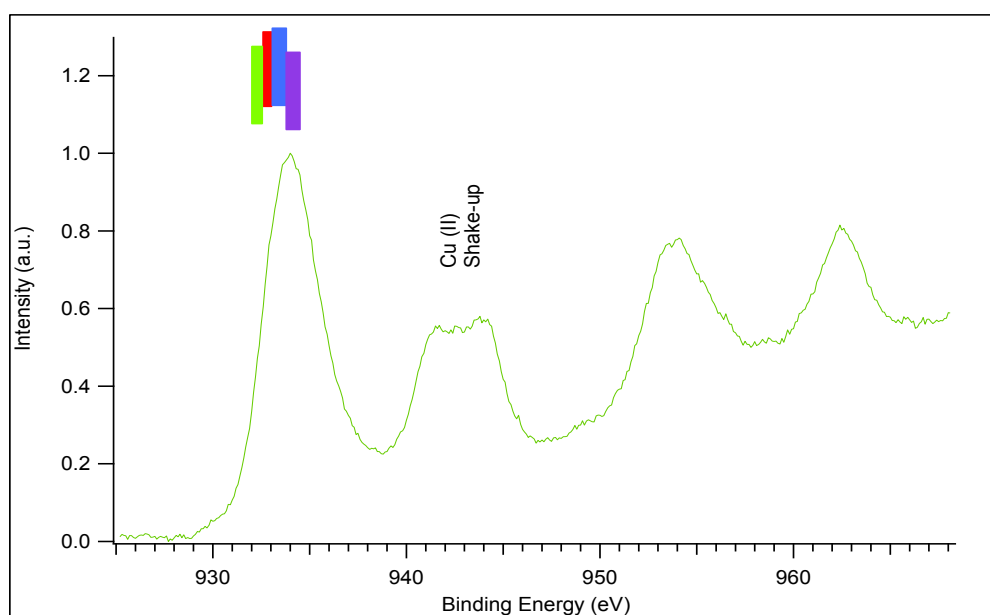


Figura 4.15. Spettro XPS di $\text{Cu } 2p$ per una lamina di Cu con deposito di Pd ottenuto per via elettrochimica con tempo di deposizione 30 minuti. Nel riquadro rosso: posizioni di letteratura per il Cu elementare; riquadro verde: posizioni di letteratura per il Cu_2O ; riquadro blu: posizioni di letteratura per CuO ; riquadro viola: posizioni di letteratura per $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

strato di copertura schermante. Tale deposito è sufficientemente spesso da ostacolare l'individuazione del palladio sottostante, da parte dello strumento.

Verosimilmente, alla luce di questi risultati, è possibile affermare che, nonostante la deposizione elettrochimica goda di un controllo maggiore in particolare in termini di dosi di palladio depositato, la tecnica non si è dimostrata del tutto soddisfacente e adatta allo scopo prefissato.

Sebbene la scarica elettrica fosse controllata e le dosi nel bagno precise, si presume che sia avvenuto, in contemporanea al processo di deposizione elettrochimica di palladio, il passaggio in soluzione di rame. Presumibilmente nei primissimi istanti di immersione ioni di rame, provenienti dal supporto, sono passati in soluzione nel bagno galvanico, successivamente la tensione applicata ha provocato la deposizione del palladio sulla superficie di metallica di rame. In un secondo tempo però gli ioni Cu^{2+} , solubilizzati in piccola dose, si sono ristabiliti sopra al deposito sotto forma di idrossidi della specie.

Un'altra ipotesi plausibile risiede nell'estrema mobilità delle particelle di rame del supporto, in grado di farsi spazio tra il reticolo depositato di palladio, riaffiorando in superficie. Il contatto con l'atmosfera e con l'ambiente liquido acido genera poi le rispettive specie ossido e idrossido riscontrate.

Come verrà descritto nel Capitolo 7, dedicato ai risultati sperimentali, questa presenza di rame e palladio intimamente connessi e interfacciati tra loro, non secondo una disposizione stratificata rigorosa, ha pesantemente influenzato le reazioni condotte sia in ambiente liquido che in flusso di gas.

4.2 Disco di palladio

Un'altra tipologia di catalizzatore impiegato è un semplice disco di puro palladio policristallino, di diametro 10 mm e spessore 0.5 mm.

La superficie effettivamente esposta ai processi reattivi è differente nel caso di applicazioni nel reattore in flusso di gas, dove un'intera faccia del catalizzatore subisce l'effetto dei reagenti, o nell'autoclave batch trifasico, dove l'area affacciata all'ambiente di reazione è, in proporzione, ridotta dal supporto al disco stesso.

In Figura 4.16 si riporta una raffigurazione del disco e del relativo supporto, per l'impiego nel reattore a tubo di quarzo (a) e nell'autoclave (b).

Il disco, in dotazione del laboratorio da tempo, è stato precedentemente impiegato in altri procedimenti di sintesi in fase sia liquida che in flusso di gas, è stato sottoposto indiscriminatamente ad ambienti ossidanti e riducenti.

Come discusso nel Capitolo 3, il palladio, pur essendo un metallo nobile, è molto sensibile, in termini di modificazioni superficiali, a seconda dell'atmosfera a cui è esposto, sia questa ossidante o riducente. Per tale ragione si può affermare che la caratterizzazione della superficie del disco e le sue prestazioni catalitiche non possono essere del tutto svincolate dalla sua storia pregressa.

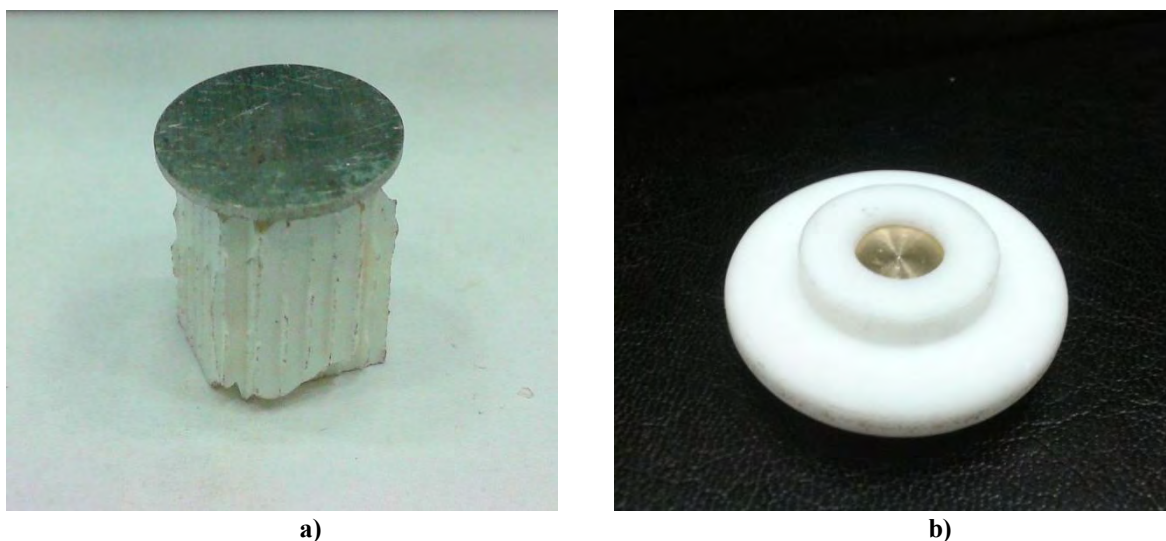
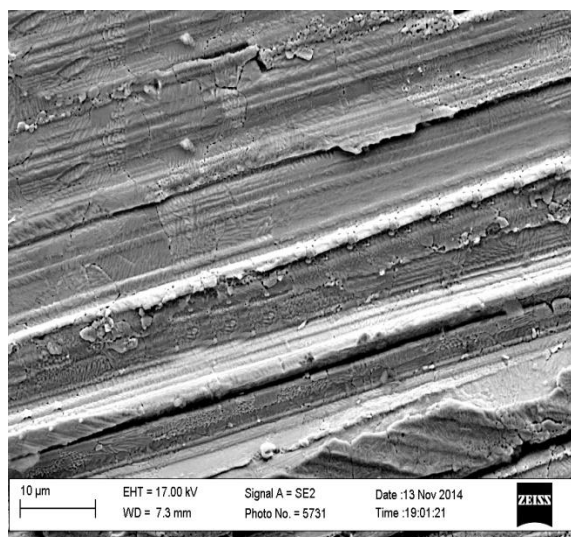


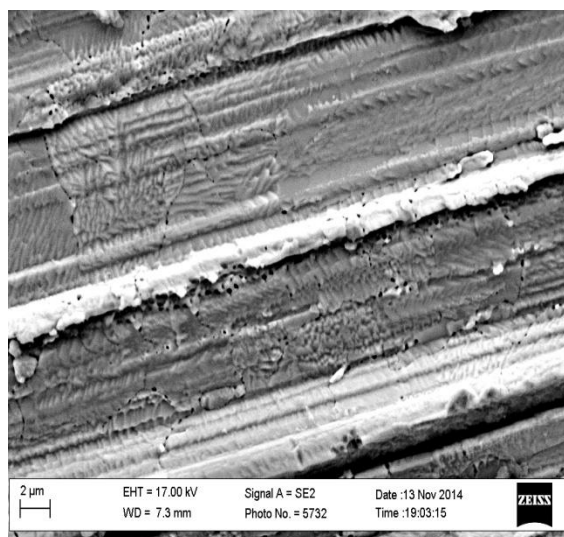
Figura 4.16. Disco di palladio policristallino con porta campione impiegato a) nei test in fase gas all'interno del reattore a tubo in quarzo, b) nei test in fase liquida nell'autoclave batch.

Prima di procedere alla fase sperimentale si è analizzato il campione, identificato successivamente con l'appellativo *disco zero*, con il microscopio a scansione elettronica (SEM) e con spettroscopia a raggi X (XPS). In Figura 4.17 si riporta l'immagine del disco al microscopio, seguita in Figura 4.18 dallo spettro per Pd 3d fornito dall'analisi XPS del medesimo disco.

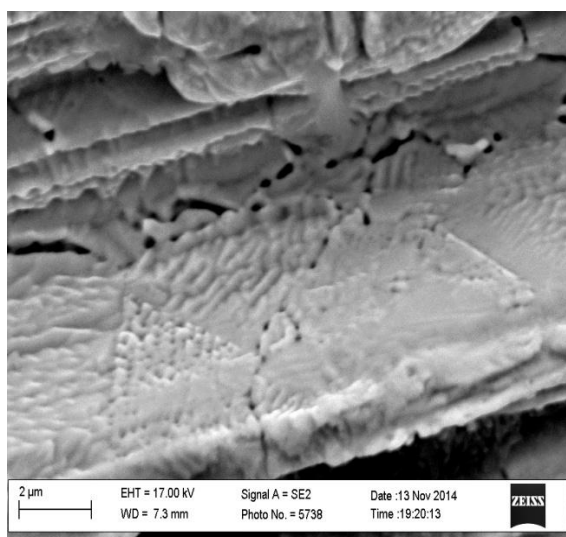
Le immagini SEM, fornite a tre ingrandimenti differenti, mostrano una superficie fortemente striata in una direzione costante, dovuta alla metodologia di produzione industriale del campione. L'ingrandimento maggiore (Figura 4.17c) permette di apprezzare delle increspature orientate della superficie, identificate con i differenti piani del reticolo policristallino del disco. L'aspetto, rugoso ma regolare, riconoscibile in Figura 4.17 è il punto di partenza del catalizzatore usato, considerato come riferimento nelle successive analisi.



a)



b)



c)

Figura 4.17. Immagini SEM (Scanning Electron Microscope) del disco di palladio policristallino nella condizione base iniziale, prima di trattamenti catalitici. Sono stati adoperati tre ingrandimenti differenti: a) 60 μm ; b) 30 μm ; c) 12 μm .

L'analisi XPS è stata effettuata con una sorgente monocromatica (Al) indirizzando il fascio luminoso a 20° nella prima osservazione, a 45° durante la seconda. La profondità di campionamento dello strumento è funzione dell'angolo di incidenza della sorgente secondo la legge (4.1) di seguito riportata.

$$d = 3 \cdot \sqrt{1486.6 - 335} \cdot \text{sen}(\theta) \quad (4.1)$$

Dove d è lo spessore del campione analizzato espresso in Å .

L'angolo di 20° , il minore adoperato per queste misure, permette di vedere anche limitati strati superficiali (fino ai primi 20 Å). Tale scelta è stata adottata in quanto si vuole escludere la possibile presenza di ossidi di palladio (PdO) in sottilissimi layer, che a profondità di campionamento superiori della macchina, potrebbero essere oscurati dagli altri segnali.

Si riporta, in Figura 4.18, il solo spettro del palladio, ottenuto con l'inclinazione minore citata del fascio a 20° (linea nera) e con l'angolazione di 45° (linea rossa). L'andamento è analogo nei due casi, con un leggero shift di solo 1eV verso sinistra della misura a 45°, valore attribuibile all'effetto della riproducibilità strumentale.

E' evidente la presenza del palladio come Pd⁰ metallico, visibile nel picco a 334.4 eV, piuttosto che in altre specie ossidate (PdO o PdO₂).

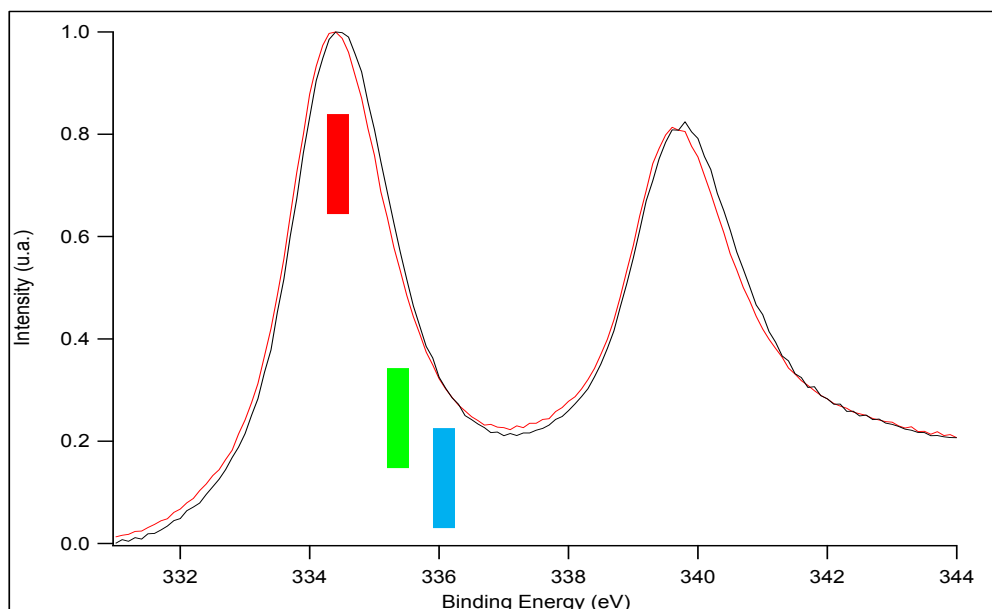


Figura 4.18. Spettro XPS di Pd 3d del disco policristallino di Pd. Il profilo rosso identifica la faccia superiore del campione, in seguito esposta ai trattamenti reattivi, analizzata con un angolo di inclinazione del raggio incidente di 45°; il profilo nero la medesima faccia, ma osservata con un'angolazione di 20°. Nel riquadro rosso: posizioni di letteratura per il Pd elementare; riquadro verde: posizioni di letteratura per il PdO; riquadro blu: posizioni di letteratura per PdO₂.

In Tabella 4.5 si riporta la terminologia usata nei successivi capitoli, in particolare nel Capitolo 7 dedicato ai risultati sperimentali, per indicare i differenti campioni di catalizzatori adoperati, le principali caratteristiche e i reattori nei quali sono stati testati.

Tabella 4.5. Terminologia adoperata per identificare i campioni di catalizzatori adoperati e le loro principali caratteristiche.

Nome identificativo	Caratteristiche
Catalizzatori Pd/Cu	
Pd/Cu Fascia 1	9x9cm ² supporto, 6x9cm ² deposito, Deposizione chimica, 70 minuti. ordine di deposizione 1
Pd/Cu Fascia 2	9x9cm ² supporto, 6x9cm ² deposito, Deposizione chimica, 70 minuti. ordine di deposizione 2
Pd/Cu Fascia 3	9x9cm ² supporto, 6x9cm ² deposito, Deposizione chimica, 70 minuti. ordine di deposizione 3
Pd/Cu Lamina C	1x8cm ² x 2 (doppia faccia), deposizione chimica, 60 minuti
Pd/Cu Lamina E1	1x8cm ² x 2 (doppia faccia), deposizione elettrochimica, 10 secondi
Pd/Cu Lamina E2	1x8cm ² x 2 (doppia faccia), deposizione elettrochimica, 30 secondi
Pd/Cu Lamina E3	1x8cm ² x 2 (doppia faccia), deposizione elettrochimica, 60 secondi
Pd/Cu Lamina E4	1x8cm ² x 2 (doppia faccia), deposizione elettrochimica, 30 minuti

Catalizzatore Pd DISCO - REATTORE IN FLUSSO IN FASE GAS

Disco zero	Condizione base
Disco att.1	Disco zero dopo loop di attivazione a 200°C/200°C/300°C/300°C/300°C in atmosfera di H ₂ (3%) in aria (200ml/min totali).
Disco att.2	Disco att.1 dopo test di reazione in condizioni standard e più giorni di sosta inserito nel porta campione a contatto con l'aria atmosferica.
Disco att.3	Disco att.2 dopo test di reazione in due step, prima fino a 200°C (<i>Disco att 2a</i> , condizioni standard) e poi fino a 300°C(<i>Disco att 2b</i>).
Disco PdH_x1	Disco att.3 dopo test in condizioni standard, e fase di assorbimento controllata di idrogeno: flusso di 30 ml/min di H ₂ (20%, 6 ml/min) in N ₂ per 9 ore a 50°C.
Disco att.4	Disco PdH _x 1 dopo test di reazione in condizioni standard e fase controllata di desorbimento di idrogeno prolungata a 25 °C e 120°C.
Disco PdH_x2	Disco att.4 dopo test di reazione in condizioni standard e fase di assorbimento controllata di idrogeno: flusso di 190 ml/min di H ₂ (3%, 6 ml/min) in N ₂ per 90 minuti a 50°C.
Disco trattato	Disco sottoposto ad accidentale trattamento in ambiente acido
Disco PdH_x3	Disco post nuova fase di assorbimento controllata di idrogeno: flusso di 190 ml/min di H ₂ (3%, 6 ml/min) in N ₂ per 6 ore a 50°C.

Catalizzatore a disco - REATTORE BATCH TRIFASICO

Disco zero	Condizione base
Disco att.1	Disco zero dopo serie di trattamenti in fase gas, reattività testata in condizioni standard in fase gas approssimabile a conversione del 70% a 200°C.
Disco att.2	Disco att.1 dopo test di sintesi in condizioni standard in batch e tempo di sosta di più giorni nel porta campione a contatto con l'aria atmosferica.

Capitolo 5

L'impianto in fase gas

In questa sezione del lavoro di tesi si vuole descrivere l'apparato sperimentale adoperato per i trattamenti preliminari del catalizzatore e per i test d'attività catalitica in fase gas.

Come verrà descritto nel capitolo dedicato alla descrizione delle procedure sperimentali e dei risultati ottenuti (Capitolo 7), le prove condotte in questo impianto sono mirate allo studio della reattività del sistema idrogeno e ossigeno gassosi sulla superficie di palladio catalizzatore in fase solida.

Si procederà descrivendo in ordine l'impianto utilizzato nei suoi singoli componenti, la procedura di caricamento del catalizzatore e la strumentazione analitica adoperata.

5.1 Descrizione dell'impianto in fase gas

Lo schema d'impianto utilizzato è raffigurato in Figura 5.1.

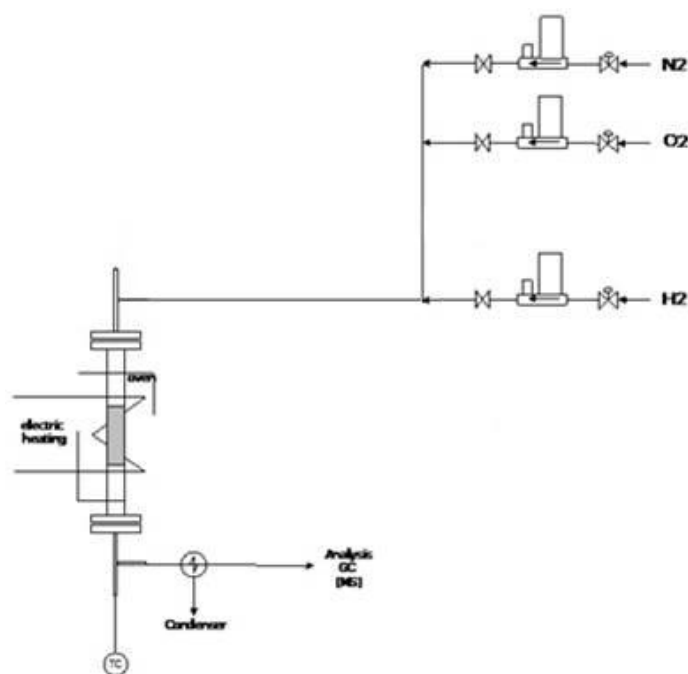


Figura 5.1. Schema dell'impianto in flusso in fase gas per il pretrattamento dei catalizzatori.

Come reattore si è utilizzato un tubo in quarzo, del diametro interno di 8 mm e della lunghezza di circa 60 cm, inserito all'interno di un forno (Figura 5.2). Quest'ultimo (diametro interno 19 mm e lunghezza 30 cm) è stato realizzato in laboratorio con un modulo *Watlow*, ovvero un riscaldatore in fibra di ceramica in grado di raggiungere anche i

1200°C, avvolto in uno strato di lana di roccia e compresso all'interno di una struttura cilindrica in alluminio.

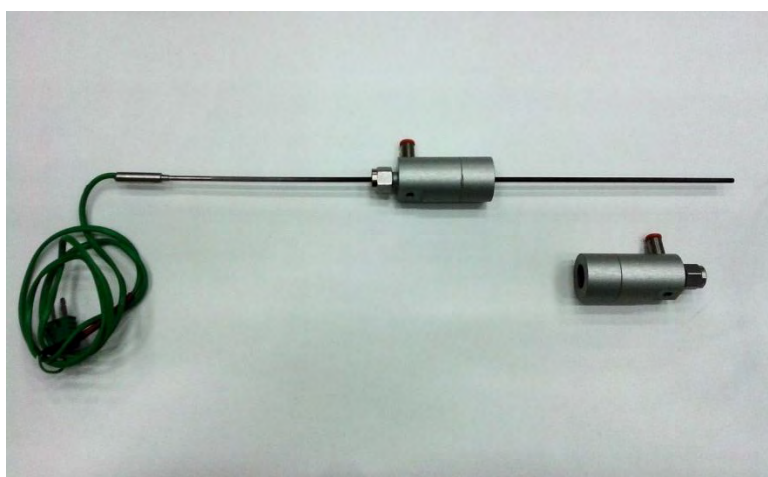


Figura 5.2. Reattore in flusso in fase gas. Tubo di quarzo interno ad un forno in fibra di ceramica in struttura cilindrica d'alluminio.

Il controllo termico è effettuato con un regolatore *Omron EC5N-H* (Figura 5.3a), ossia un controllore PID operante con una tecnologia *on/off* tramite relè.



a)



b)

Figura 5.3 a) Controllore di temperatura Omron EC5N-H; b) Raccordi metallici per l'entrata e l'uscita dal tubo in quarzo.

Il profilo termico è stato seguito mediante l'utilizzo di due termocoppie: una d'acquisizione inserita dal basso fino all'altezza di 20 cm internamente al tubo di quarzo,

l'altra esterna, di controllo, nell'intercapedine tra il tubo di quarzo e la parete interna del forno.

I raccordi adoperati per permettere ai gas di entrare ed uscire attraverso il reattore in quarzo (Figura 5.3b) sono entrambi costituiti da un corpo in acciaio con attacco rapido.

La termocoppia di acquisizione è installata sul raccordo montato in fondo, in corrispondenza dell'uscita dal reattore.

Per la regolazione delle portate dei gas da inviare al reattore sono stati utilizzati dei flussimetri massivi. Questi non sono altro che delle valvole di regolazione accoppiate ad un misuratore di portata e ad una logica di regolazione. Il loro principio di funzionamento è calorimetrico (Figura 5.4): viene misurata la temperatura prima e dopo una resistenza elettrica nota. Quest'ultima è attraversata dal flusso di gas, il quale di conseguenza si scalda. La portata è data dalla differenza di temperatura tra le due sonde e può essere calcolata come segue, secondo l'equazione

$$\dot{V} = \frac{\beta \cdot \dot{Q}}{c_p \cdot \Delta T} + \gamma \quad (5.1)$$

dove β e γ sono dei coefficienti empirici che dipendono dal flussimetro adottato. Se si trascura l'intercetta, che generalmente è molto piccola, si perviene all'equazione semplificata

$$S = \alpha \cdot V \quad (5.2)$$

nella quale S, ovvero il segnale, può essere espresso come % di output o in volt a seconda che il flussimetro sia analogico o digitale, mentre α è un coefficiente empirico che necessita di essere calibrato per ciascun flussimetro.

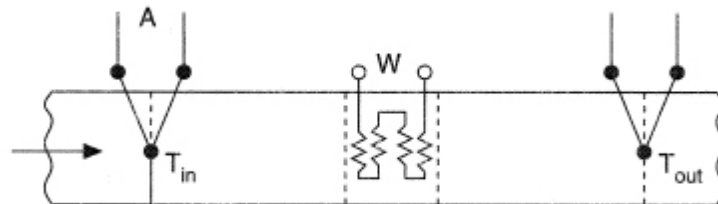


Figura 5.4. Flussimetro calorimetrico.

Essendo questi regolatori basati su un semplice bilancio di energia, è sufficiente calibrarli con un singolo gas, generalmente azoto, e successivamente, per impiegarli con altri gas, dividere α per una costante C determinata tramite l'equazione

$$C = \frac{c_p^{rif} \cdot \rho^{rif}}{c_p \cdot \rho} \quad (5.3)$$

dove l'indicazione *rif* indica le proprietà dell'azoto.

Al fine di salvaguardare la strumentazione posta a valle del reattore, molto sensibile all'umidità e alle condense, la linea di uscita dal reattore è collegata ad un condensatore.

Se la reazione condotta raggiunge conversioni non trascurabili è inevitabile la formazione di vapor d'acqua durante gli esperimenti, l'uso del condensatore è quindi raccomandato. Il condensatore adoperato (Figura 5.5 a,b) funziona grazie all'utilizzo di un fluido frigorifero (una miscela di acqua e glicole) termostato con un *chiller* alla temperatura di 10°C (Figura 5.5 c), entrante dal basso per ottimizzare la fluidodinamica. Il sistema di condensazione è costituito da un blocco in alluminio all'interno del quale è stata inserita una provetta in vetro di diametro 40 mm e altezza 115 mm.



a)



b)



c)

Figura 5.5 a) Blocco in alluminio cavo con gli attacchi per il fluido refrigerante e provetta in vetro con tappo; **b)** condensatore montato; **c)** Chiller LabTech utilizzato per termostatare il condensatore a 10°.

Quest'ultima è chiusa da un tappo particolare, con due aperture, una per l'ingresso dei gas e l'altra per l'uscita degli stessi: l'ingresso è forzato tramite un tubo metallico a liberare i

gas nella parte bassa vicino alle pareti, mentre l'uscita è un semplice foro nella parte superiore (entrambe le parti si compongono di attacchi rapidi). L'intercapedine tra il blocco metallico e il recipiente in vetro presenta due attacchi per il fluido refrigerante.

5.2 Caricamento del catalizzatore

L'impianto in flusso in fase gas è stato utilizzato, come verrà descritto nel capitolo dedicato alle prove sperimentali (Capitolo 7), per testare sia le lamine di Pd supportato su Cu sia il disco policristallino di Pd.

Il posizionamento delle lamine nel tubo di quarzo è stato ottenuto mediante due supporti di cordierite, uno superiore uno inferiore, incisi di pochi mm per fissare la lamina. Per evitare che eventuali polveri di ossidi proseguano con il flusso in uscita arrivando agli strumenti di analisi si è scelto di inserire un batuffolo di lana di quarzo prima e dopo il monolita di supporto.

In Figura 5.6 è illustrata la direzione di caricamento per le lamine di Pd supportato su Cu.

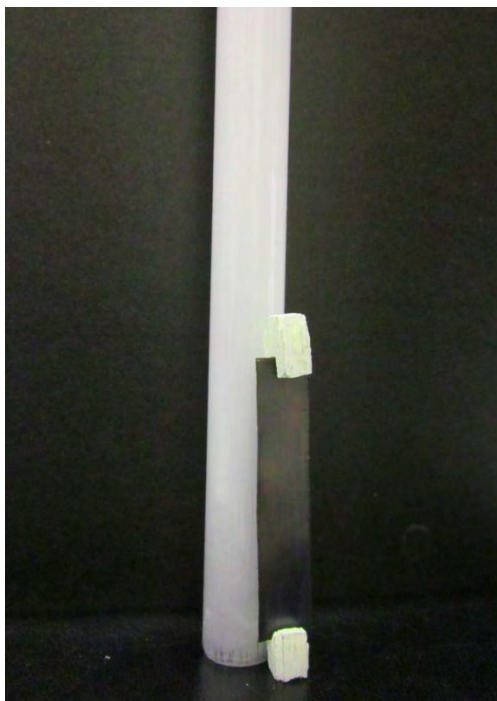


Figura 5.6 *Orientazione geometrica nel metodo di caricamento delle lamine di Pd su Cu all'interno del tubo in quarzo.*

Gli elementi descritti ed illustrati nella sequenza di caricamento sono stati inseriti dal fondo del reattore ad un'altezza di 20 cm, sostenuti nel corso delle prove dalla termocoppia di acquisizione.

Per quanto riguarda la seconda tipologia di catalizzatore testato, il disco policristallino di Pd, il metodo di caricamento è simile.

Il disco è disposto orizzontalmente all'interno del tubo di quarzo, con una faccia esposta al flusso di gas reagenti mentre la seconda poggia su un supporto di cordierite.

In questo caso si è fatto uso di un batuffolo di lana di quarzo solo al di sotto del monolita. Lana di quarzo, cordierite e disco sono stati inseriti, come nel caso precedente, dalla parte inferiore del reattore e mantenuti ad una distanza di 20 cm dal fondo mediante la termocoppia di lettura. In Figura 5.7 è raffigurato il sistema disco/monolita in posizione di caricamento nel tubo di quarzo, presente alle spalle.

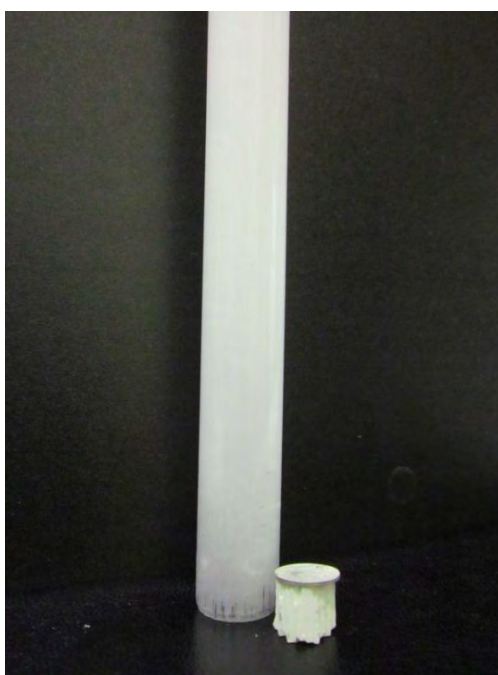


Figura 5.7 sequenza di caricamento del disco policristallino di Pd all'interno del tubo in quarzo.

5.3 Strumentazione d'analisi- Spettrometro di massa

Il flusso di gas in uscita dal tubo di quarzo viene indirizzato, dopo il passaggio nel condensatore, ad uno spettrometro di massa per l'analisi quali-quantitativa delle specie uscenti.



Figura 5.8. Spettrometro di massa utilizzato, *HIDEN HPR 20*.

Lo spettrometro di massa è uno strumento in grado di analizzare le molecole frammentandole e quantificandone i frammenti per ogni massa atomica. La frammentazione viene effettuata attraverso un fascio di elettroni accelerato, a energia nota, che colpisce il gas in esame in condizioni di alto vuoto, ovvero con pressioni inferiori ai 10^{-5} bar. I frammenti carichi così prodotti sono deviati all'interno del quadrupolo, un generatore di onde elettromagnetiche in sequenza in grado di deviare alternativamente tutte le masse fuorchè quelle di interesse; queste ultime vengono poi focalizzate su di un apposito trasduttore che genera impulsi elettrici rilevati dal computer in termini di pressioni parziali.

Lo spettrometro di massa adoperato in laboratorio, *HIDEN HPR 20* (Figura 5.8) è stato impostato in modo da scansionare unicamente le masse d'interesse per il processo seguito, riportate in Tabella 5.1.

Tabella 5.1. Masse di interesse e relative molecole seguite con lo spettrometro di massa.

Massa scansionata (u.m.a.)	Gas corrispondente
2	H ₂
18	H ₂ O
28	N ₂
32	O ₂

Mediante il programma di acquisizione presente nel computer connesso allo strumento è possibile seguire, con scansioni frequenti nel tempo (1 scansione/2min), l'andamento delle pressioni parziali dei composti citati e in contemporanea il profilo termico della prova.

Capitolo 6

L'impianto batch trifasico

Nel presente capitolo ci si pone come obiettivo la descrizione dell'impianto adoperato per i test catalitici in fase liquida.

Come verrà descritto nel capitolo dedicato alla descrizione delle procedure sperimentali e dei risultati ottenuti (Capitolo 7), le prove condotte in questo impianto sono mirate allo studio contemporaneo sia della reattività del sistema idrogeno e ossigeno gassosi in ambiente di reazione liquido sia della selettività dei medesimi reagenti alla reazione di sintesi diretta di perossido di idrogeno.

Verrà fornita una dettagliata descrizione della configurazione del sistema reattivo e delle sue caratteristiche, del sistema di alimentazione e di campionamento. Si passerà poi all'analisi del sistema di controllo di pressione e temperatura adoperato e della regolazione dell'agitazione interna.

Infine verranno approfondite le tecniche analitiche impiegate per l'identificazione dei prodotti e dei sottoprodotti nei campioni di reazione.

6.1 Descrizione dell'apparato sperimentale

I test catalitici di sintesi diretta di perossido di idrogeno sono stati condotti in un'autoclave prodotto da Autoclave Engineers, raffigurato in Figura 6.1.

Questo è costituito di acciaio inossidabile AISI 316 dotato di uno strato di ossido di cromo che funge da barriera protettiva per il metallo. Nel caso della reazione in questione tale rivestimento si dimostra doppiamente efficace, minimizzando il contatto tra il prodotto H_2O_2 e il ferro, agente di decomposizione. Esiste la possibilità che usi successivi del reattore, e manipolazioni interne, necessarie all'inserimento del catalizzatore, generino graffi e rovinino la superficie protettiva di ossido. Un trattamento in ambiente ossidante (come quello reattivo adoperato) e una passivazione del reattore con acido nitrico e sonicazione permettono la rigenerazione dell'ossido di cromo.

Il bicchiere cilindrico, sede della reazione, viene avvitato al resto del reattore. La tenuta in testa è garantita da una guarnizione in teflon, che va sostituita periodicamente per evitare perdite incontrollate di pressione.

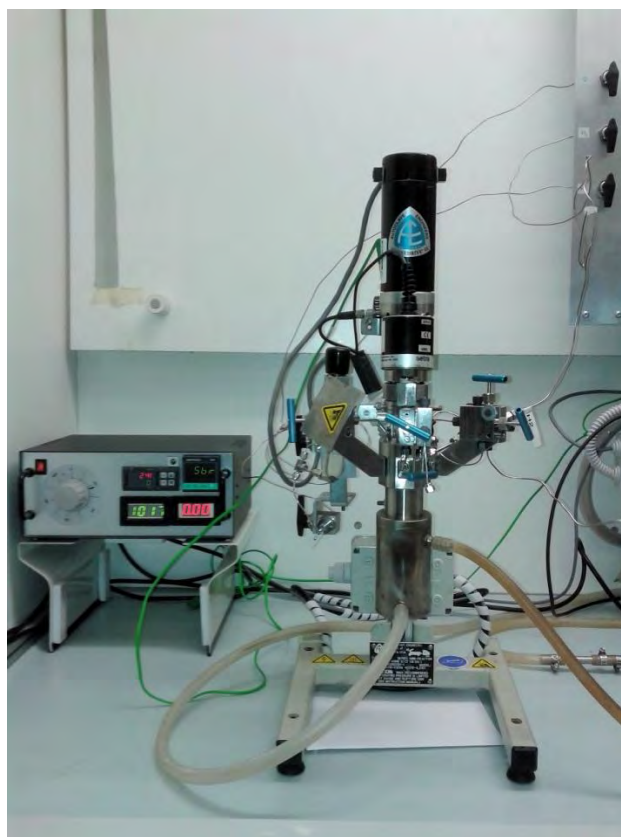


Figura 6.1. Autoclave Engineers adoperato per la sintesi diretta di perossido di idrogeno.

In Figura 6.2 è illustrato lo schema dell'apparato sperimentale in questione, affiancato dalla descrizione in Tabella 6.1 delle apparecchiature coinvolte.

La reazione di sintesi diretta di perossido di idrogeno avviene in sistema trifasico.

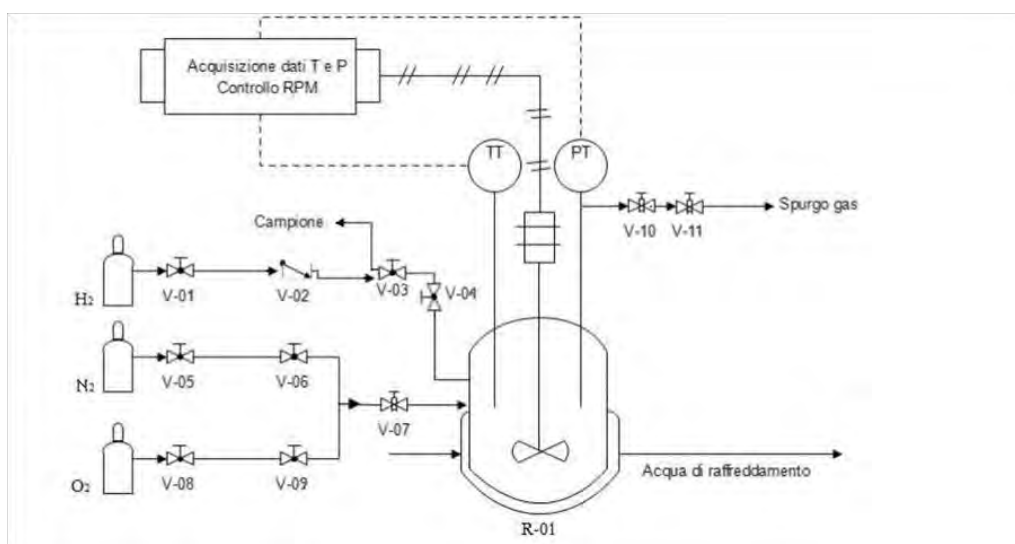


Figura 6.2. Rappresentazione schematica dell'apparato sperimentale batch trifasico.

I reagenti, ossigeno e idrogeno, sono caricati in forma gassosa, così come l'inerte diluente, azoto nel nostro caso (sostituibile con CO₂), l'ambiente di reazione è metanolo liquido, e il catalizzatore metallico adoperato è in fase solida. Tale peculiarità si riflette nella configurazione dell'impianto adoperato, e nel caricamento consecutivo delle diverse fasi coinvolte.

L'ambiente di reazione liquido è costituito da 60 ml di metanolo. Il caricamento, in passato svolto mediante pompa HPLC, è stato semplificato, svincolandosi dall'uso della pompa, spesso soggetta ad interruzioni e anomalie.

Tabella 6.1 Descrizione delle apparecchiature coinvolte.

Nome apparecchiatura	Tipologia	Funzione
V-01	Sfera, on/off	Linea H ₂
V-02	back mixing	Linea H ₂ , anti reflusso
V-03	Spillo, intercettazione	Linea H ₂ / Prelievo liquido
V-04	Spillo, regolazione	Linea H ₂ / Prelievo liquido
V-05	Sfera, on/off	Linea N ₂
V-06	Sfera, on/off	Linea N ₂
V-07	Spillo, regolazione	Linea N ₂ / Linea O ₂
V-08	Sfera, on/off	Linea O ₂
V-09	Sfera, on/off	Linea O ₂
V-10	Spillo, intercettazione	Prelievo gas
V-11	Spillo, regolazione	Prelievo gas

Si è scelto di alimentare il volume di metanolo direttamente nel recipiente di reazione, pesandolo su bilancia analitica (60 ml equivalenti a 47.4 g). Essendo il metanolo molto igroscopico, prima di prescegliere tale metodo di caricamento, sono stati effettuati una serie di test per assicurarsi che il quantitativo di umidità assorbita dal mezzo liquido non fosse eccessivo e compromettente per la reazione di sintesi stessa.

In Figura 6.3 si può vedere il profilo di acqua titolata (con dispositivo Karl Fisher) al passare del tempo in un volume noto di metanolo.

Le prove dimostrano come la capacità di assorbimento di H₂O diventi significativa solo dopo un periodo superiore ai 20 minuti. Si è scelto di validare la procedura di semplice caricamento descritta ma di standardizzare il tempo di travaso di metanolo, pesata e chiusura del reattore a 15 secondi per ciascuna fase.

I gas di reazione provengono da tre distinte bombole, situate all'esterno del laboratorio per motivi di sicurezza. Le linee giungono singolarmente al pannello allestito sotto cappa, dove sono presenti, per ciascuna alimentazione gassosa delle valvole a sfera on/off (V01, V-05, V-08). Si tratta di una misura cautelativa di controllo che separa la zona di approvvigionamento dalle bombole dalla zona più prossima alla sezione di reazione.

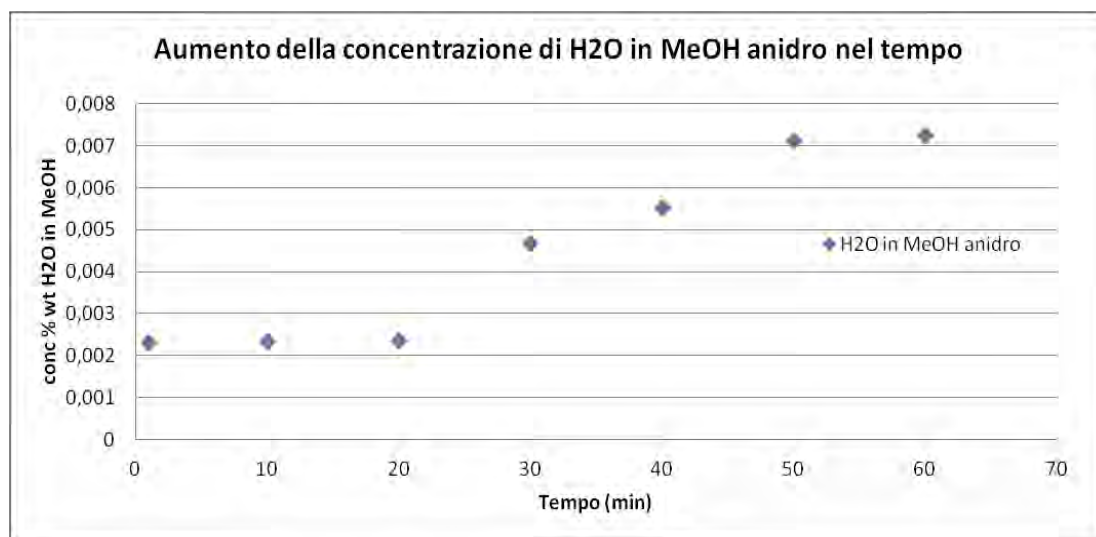


Figura 6.3. Assorbimento progressivo di H₂O in MeOH seguito con titolazioni KF successive nel tempo.

Ossigeno ed azoto seguono due linee di alimentazione con la medesima configurazione (V-08/V-09 O₂, V-05/V-06 N₂, a sfera on/off) che convogliano in un singolo capillare. Segue una valvola a spillo di regolazione (V-07) prima dell'entrata all'autoclave, che consente di dosare più precisamente i gas nell'ambiente di reazione.

La linea dell'idrogeno è articolata in modo più complesso; l'accuratezza nel caricamento del reagente limitante è essenziale e diverso tempo è stato speso al fine di ottimizzare questo aspetto.

Dopo V-01, sul pannello a muro, è inserita una valvola a senso unico V-02, di back mixing/non ritorno, misura precauzionale che impedisce un accidentale reflusso di idrogeno dall'ambiente di reazione, in pressione, alle tubazioni di alimentazione. Seguono due valvole a spillo, V-03 e V-04, rispettivamente di intercettazione e di regolazione, mediante le quali è più agevole misurare il quantitativo di reagente immesso.

Tutti i capillari di collegamento tra le valvole citate, e in entrata all'autoclave sono costituiti da acciaio inossidabile con diametro 1/16". La raccorderia usata è di tipo Swagelok per le connessioni alle valvole a sfera, Hamlet per le connessioni alle valvole a spillo; per i collegamenti alla testa del reattore sono stati utilizzati raccordi appositi Autoclave Engineers.

Il capillare per l'immissione di N₂ e O₂ si connette alla testa del reattore senza entrare in profondità, mentre la linea dedicata ad H₂ raggiunge scende di 9 cm circa internamente al reattore. Considerando che l'altezza interna totale del bicchiere cilindrico è di 12.6 cm e che l'ambiente di reazione liquido occupa un volume di altezza 9 cm, risulta che solo la seconda delle due linee descritte è alimentata sotto il battente di liquido.

E' stata, nel corso dei test, presa in considerazione la possibilità di prolungare anche il capillare di ossigeno e azoto per consentire ai gas di entrare miscelandosi più facilmente con l'ambiente liquido. Purtroppo complicazioni sopraggiunte dovute a continui fenomeni di perdite di pressione hanno costretto ad abbandonare il progetto.

Per quanto riguarda la linea di campionamento è stata apportata una modifica sostanziale. Si è deciso di adoperare come circuito di prelievo la sezione finale della linea di alimentazione di idrogeno. Una volta alimentati i reagenti e avviata la reazione, a valvole completamente chiuse, la linea di H₂ viene aperta in prossimità delle due valvole a spillo antecedenti il reattore. In questo modo dal tubo capillare sotto battente il campione viene convogliato a V-04 poi a V-03, e raccolto in eppendorf.

Il capillare entrante nel reattore, impiegato sia per il caricamento di H₂ che per il prelievo dei campioni, è dotato di un filtro da 0.5 µm, che evita l'accidentale intasamento della linea, soprattutto nel caso si vogliano svolgere test con un diverso catalizzatore in forma di polvere.

Per sfiatare i gas dall'ambiente di reazione, al termine della reazione o nelle fasi preliminari di avvinaggio, si utilizza una coppia di valvole a spillo V-10 e V-11; il capillare che unisce quest'ultima alla testa del reattore è più corto, e appositamente non raggiunge la zona liquida dell'ambiente di reazione, rimanendo così dedicato alla fase gassosa.

6.2 Caricamento del catalizzatore

L'impianto batch è stato utilizzato, come verrà descritto nel capitolo dedicato alle prove sperimentali (Capitolo 7), per testare sia le fasce e le lamine di Pd supportato su Cu sia il disco policristallino di Pd.

La geometria delle fasce è stata appositamente studiata in previsione del collocamento in autoclave, il diametro di queste è di qualche millimetro inferiore rispetto al diametro del bicchiere cilindrico, sede della reazione. L'inserimento delle fasce avviene agilmente spingendole con cautela nel bicchiere e regolandone l'apertura grazie alla fessura appositamente lasciata (Figura 4.1, Capitolo 4, Catalizzatori usati)

Per il caricamento delle lamine si è sfruttata la posizione della termocoppia interna all'autoclave. Come già illustrato in Figura 4.2, nel Capitolo 4 dedicato ai catalizzatori impiegati, la lamina è stata agganciata saldamente alla parte metallica della termocoppia, ad un'altezza tale da rimanere per tutto il tempo di reazione immersa nel metanolo liquido. Particolare attenzione bisogna prestare alla distanza minima indispensabile tra la parte terminale della lamina e la girante interna all'autoclave per evitare il contatto tra le due.

Per il disco policristallino di Pd è stato costruito un porta campione su misura in teflon, la cui geometria si adatta perfettamente al fondo del reattore. La parte superiore circolare

accoglie il disco di Pd, lasciandone esposta solo una faccia; il disco è immobilizzato da una vite filettata, anch'essa in teflon, avvitata dal lato inferiore del porta campione. Si sottolinea come la geometria del sostegno in teflon sia stondata sul fondo in modo da combaciare il più possibile con l'estremità del bicchiere di acciaio, minimizzando la quantità di liquido tra i due.

6.3 Controllo e regolazione condizioni d'esercizio

La *temperatura* del reattore viene misurata per mezzo di una termocoppia con precisione al decimo di grado centigrado. Il collegamento del sistema di acquisizione al computer permette di monitorare il profilo termico della reazione e di registrarne i valori durante l'intera durata dell'esperimento.

Per mantenere termostato l'ambiente reattivo, e consentire lo svolgimento della reazione a temperatura prossima a quella ambiente (T operativa media 24°C), si adoperava una camicia di raffreddamento percorsa da acqua corrente.

La *pressione* interna è costantemente monitorata attraverso un trasduttore di pressione, montato direttamente sopra la valvola a spillo V-10, con la quale si comanda l'uscita della fase gassosa. Tale trasduttore ha la potenzialità di registrare pressioni dallo 0 ai 300 bar (P assolute), limiti d'esercizio dell'autoclave. Questo lo rende molto poco sensibile a piccole variazioni di pressioni, dell'ordine dell'unità di bar, essenziali per la reazione che si intende seguire. È stato necessario ricalibrare il segnale elettrico uscente dal trasduttore in modo da poter lavorare con sufficiente accuratezza in un range di pressioni più adeguate alle condizioni d'esercizio ($P_{\text{atm}} - P_{40 \text{ bar}}$).

Il segnale di intensità di corrente uscente dal trasduttore è di 4-20 mA. In base alla legge di Ohm (6.1) questo è convertito in un intervallo di voltaggio diverso a seconda della resistenza usata.

$$V = R * i \quad \text{con} \quad \begin{array}{l} V = \text{tensione (volt)} \\ R = \text{resistenza } (\Omega) \\ i = \text{intensità corrente elettrica (Ampere)}. \end{array} \quad (6.1)$$

Inizialmente la resistenza adoperata era di 600 Ω , si è scelto poi di testare 1000 Ω e 2000 Ω , al fine di amplificare il segnale in uscita. In questo modo la precisione, interpretata come incremento di voltaggio per incremento di pressione, passava dai 32 mV/bar (con 600 Ω) a 53 mV/bar e 106 mV/bar (rispettivamente con 1000 Ω e 2000 Ω). All'aumentare del range di voltaggio corrispondente ad un salto di un bar aumenta però anche il valore del segnale minimo in uscita, che non essendo azzerato passa da 2.4 V a 4V e 8V per i casi considerati. Il modulo di acquisizione dei segnali in dotazione, interfacciato in modalità

usb con il computer, ha il valore massimo di lettura a 10V. Segnali uscenti relativi a pressioni elevate (20 bar) non possono essere letti da questa configurazione sensore-resistenza-modulo di acquisizione. Si è reso necessario l'utilizzo di un modulo elettronico, che precede l'acquisitore usb, con il quale il segnale minimo viene portato a zero.

La configurazione definitiva per il controllo di pressione vede quindi il segnale di uscita dal trasduttore amplificato da una resistenza di 600 Ω (2.4-12V), riscaldato al segnale minimo nullo da un modulo elettronico, e acquisito da un modulo d'acquisizione usb 0-10 V.

Il modulo di acquisizione collegato al computer permette di monitorare sullo schermo l'andamento della pressione e di registrarne i valori durante il corso della prova, mediante il programma Metrobar.

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

L'*agitazione* dell'ambiente interno di reazione è garantita mediante un sistema a trascinamento magnetico Autoclave Engineers MagneDrive. La rotazione di magneti esterni, data da un motore elettrico, induce al movimento i magneti interni collegati all'albero di una turbina. L'albero, d'acciaio inossidabile, si estende in direzione longitudinale per l'intera altezza del reattore, terminando con una girante intercambiabile, radiale o assiale.



Figura 6.4. Giranti radiali e assiali, disponibili in teflon e in acciaio.

La girante, disponibile in acciaio o in teflon (in Figura 6.4 riportati degli esemplari), è dotata di appositi fori che permettono il riflusso di gas reagenti dal suo interno, aumentando la turbolenza.

La regolazione dell'agitazione è effettuata mediante una manopola su un dispositivo esterno, posizionato sotto cappa, e monitorata in un display presente sul medesimo dispositivo.

Test qualitativi per verificare l'adeguatezza di diversi livelli di agitazione sono stati condotti mediante l'utilizzo di un reattore sostitutivo in vetro avente le stesse dimensioni e forma dell'autoclave adoperata per i test catalitici.

Il reattore in vetro, visibile in Figura 6.5b, non permette di operare in pressione ma consente la verifica del grado di mescolamento dato dalla girante a pressione ambiente. Si è scelto di lavorare ad una velocità della turbina radiale di 1000 rpm, valore sufficiente per miscelare la soluzione e permettere la rigenerazione continua del contatto gas-liquido-solido.

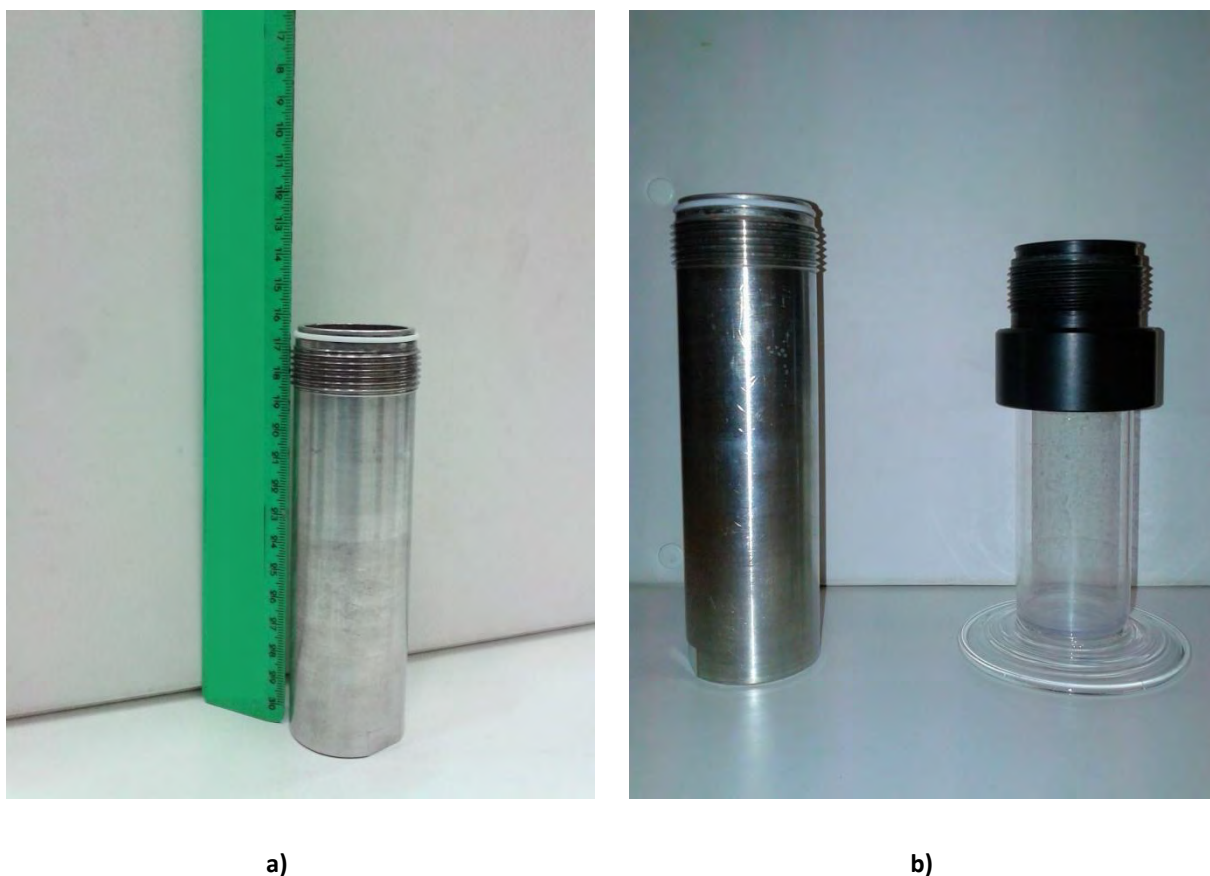


Figura 6.5 a) Autoclave Engineering in acciaio inox; **b)** Reattore cilindrico in acciaio (sinistra) affiancato dal reattore sostitutivo in vetro per lo studio dell'agitazione interna (destra).

6.4 Procedura sperimentale

Di descrive schematicamente la procedura sperimentale adottata nelle varie prove di sintesi diretta nel reattore batch.

1. Assicurarsi che le valvole esterne sulle bombole siano aperte e che la pressione dei rispettivi manometri sia adeguata alla prova che si vuole condurre.
2. Inserire il catalizzatore nel reattore. La procedura di caricamento sarà differente a seconda del catalizzatore adoperato. Per la descrizione specifica si rimanda al capitolo dedicato ai catalizzatori (Capitolo 4)
3. Collocare il bicchiere d'acciaio sulla bilancia elettronica, tarare e caricare il quantitativo prestabilito di metanolo (60 ml, 47.4 g). La procedura deve essere sufficientemente rapida per evitare che il solvente molto igroscopico resti per eccessivo tempo a contatto con l'umidità dell'ambiente esterno. Si sceglie di standardizzare il tempo di caricamento a 15".
4. Avvitare il cilindro metallico al resto del reattore assicurandosi di stringere a sufficienza perché il sistema sia in tenuta. Se necessario fare uso dell'apposita chiave.
5. Avvinare il reattore con azoto. Caricare 5 bar di N₂ (apertura totale valvole V-05 e V-06, regolazione apertura minima V-07), lasciare stabilizzare e sfiatare; ripetere il procedimento 3 volte. In questo modo le eventuali tracce d'aria presenti all'interno dell'ambiente reattivo vengono eliminate.
6. Accendere il dispositivo elettronico posto sotto cappa alla sinistra dell'impianto. Assicurarsi che siano visibili i segnali di temperatura, sul dispositivo stesso, e di pressione dall'apposito programma sul computer.
7. Infilare la camicia esterna di raffreddamento al reattore e aprire il rubinetto d'acqua corrente.
8. Caricare il quantitativo di N₂ in accordo con la tipologia di test, sintesi standard 24 bar. (apertura totale valvole V-05 e V-06, regolazione apertura minima V-07).
9. Avviare l'agitazione a 1000 rpm, e attendere la stabilizzazione del segnale di pressione e di temperatura per 20 minuti. Registrare i rispettivi valori dei parametri citati.

Prestare attenzione in questa fase preliminare alla stabilità del segnale e all'eventuale individuazione di perdite. Se si registra un calo della pressione, nell'arco di tempo indicato, è necessario individuare la causa e il luogo di uscita accidentale di gas. Utilizzare schiuma di sapone per identificare i raccordi interessati al problema e stringerli con cautela. Se tale soluzione si dimostra sufficiente proseguire con la prova, altrimenti interromperla. In step successivi dell'esperimento si lavora a pressioni maggiori e l'effetto delle perdite cresce di pari passo, inoltre l'utilizzo delle valvole per i frequenti campionamenti rischia di amplificarne ancor più gli effetti.

10. Spegnerne momentaneamente l'agitazione e caricare il quantitativo di O₂ in accordo con la tipologia di test, sintesi standard 6 bar. (apertura totale valvole V-08 e V-09, regolazione apertura minima V-07).
11. Accendere l'agitazione a 1000 rpm ed attendere la stabilizzazione dei segnali di pressione e temperatura. Registrare i rispettivi valori.
12. Prelevare un campione d'analisi (posizionare una eppendorf in corrispondenza della linea in uscita dalla valvola V-04, aprire V-04 e V-03 fino a riempimento 0,5 ml della eppendorf) e quantificare l'acqua presente. Il campionamento del bianco pre-reazione è necessario per stabilire la linea base dell'acqua già interna al reattore prima della partenza della reazione.
13. Chiudere la valvola V-03 e sfiatare, aprendo V-04, i residui di liquido di campionamento presenti nel loop V-03/V-04. Raccordare la linea di alimentazione dell'idrogeno al capillare in uscita da V-04.
14. Fermare nuovamente l'agitazione e caricare con precisione il quantitativo di H₂ in accordo con la tipologia di test (sintesi standard: 1bar). Si tratta di una fase critica essendo minimo il quantitativo da dosare. Le modifiche apportate alla lettura del segnale di pressione permettono di seguire con accuratezza l'incremento di pressione. Aprire di pochi gradi V-04 con V-03 chiusa, chiudere V-04 e aprire V-03. In tal modo la quantità effettiva di H₂ immessa nel reattore è quella intrappolata tra le due valvole. Ripetere il procedimento fino a raggiungere l'incremento di pressione cercato.
15. Avviare l'agitazione a 1000 rpm, azione che definisce il tempo "zero" della prova. Registrare pressione e temperatura di inizio reazione.
16. Sganciare la linea di alimentazione dell'idrogeno, rendendo operativa la linea di campionamento.

Si riporta infine il procedimento da adottare al termine di ciascuna prova.

1. Spegnerne l'agitazione dal dispositivo elettronico sotto cappa e annotare temperatura, pressione e tempo di fine reazione.
2. Arrestare il flusso di acqua di raffreddamento che scorre nella camicia ed estrarre quest'ultima dal reattore.
3. Accendere l'aspirazione sotto cappa ed aprire la V-10 e V-11 per permettere la fuoriuscita dei gas dal reattore.
4. Svitare il recipiente cilindrico, sede della reazione, dal resto dell'autoclave e svuotare il metanolo nell'apposita tanica di smaltimento rifiuti chimici.

5. Estrarre il catalizzatore. Il metodo sarà diverso a seconda del catalizzatore impiegato, per i dettagli specifici si rimanda al capitolo dedicato al catalizzatore (Capitolo 4)

6.5 Perdite di pressione

All'inizio della campagna sperimentale ci si è scontrati con un problema di fondamentale importanza, la progressiva perdita di pressione dell'impianto nel tempo.

Un calo di pressione e l'impossibilità di stabilire la quantità relativa di ogni specie gassosa che abbandona il sistema di reazione hanno come conseguenza una modifica ignota della composizione interna. Inoltre non è possibile prevedere una riproducibilità nel calo della pressurizzazione, prove successive hanno visto diminuzioni diverse di pressione nel tempo, senza una logica fissa.

Perdite all'apparenza impercettibili si fanno sentire in modo consistente lavorando a pressioni dell'ordine delle decine di bar, come in questo caso.

Diverso tempo è stato speso per il controllo minuzioso di ogni raccordo e di ogni possibile luogo di fuoriuscita di gas. Per identificare le zone soggette a fughe di gas si è operato pressurizzando l'autoclave con inerte, azoto circa 30 bar, e spruzzando schiuma di sapone sulle giunzioni delle linee di alimentazione; la presenza di gas in uscita è chiaramente visibile dalla generazione di bolle nella schiuma.

Le giunzioni delle alimentazioni alla testa del reattore si sono dimostrate essere le più critiche. Soprattutto la linea dedicata all'idrogeno, più lunga e articolata dalla presenza della valvola di non ritorno, è stata oggetto di sostituzioni e controlli periodici. Per essere certi che il problema non si presentasse anche nella sede filettata dove il bicchiere d'acciaio viene agganciato al resto dell'autoclave, si è preventivamente sostituita anche la guarnizione in teflon. Sul lungo periodo il profilo di pressione subisce in ogni caso un lento e minimo decremento.

6.6 Tecniche analitiche

6.6.1 *Titolazione H_2O_2*

Esistono diverse tecniche sperimentali di analisi che permettono la determinazione del quantitativo di perossido di idrogeno presente in una soluzione, ciascuna più o meno precisa a seconda dell'intervallo di concentrazioni che si intende misurare.

Il grafico in Figura 6.6 compara le diverse metodologie, mettendo in luce, per ogni intervallo di concentrazione del perossido in acqua stimato, quale sia preferibile impiegare.

La sezione evidenziata in giallo nella Figura 6.6 comprende gli ordini di grandezza tipici (1.E+01-1.E+2) riscontrati nelle sintesi condotte in questo studio.

Si è scelto di adoperare la tecnica di titolazione iodometrica, meno precisa rispetto ad altre tecniche, come ad esempio la permanganometria, ma meno suscettibile all'interferenza di sostanze organiche.

Consiste nella titolazione indiretta dello iodio molecolare prodotto dalla reazione di ossidazione tra perossido di idrogeno e ioduro di potassio (KI) in ambiente acido (H₂SO₄) e catalizzata da molibdeno (Mo), Reazione (6.2).

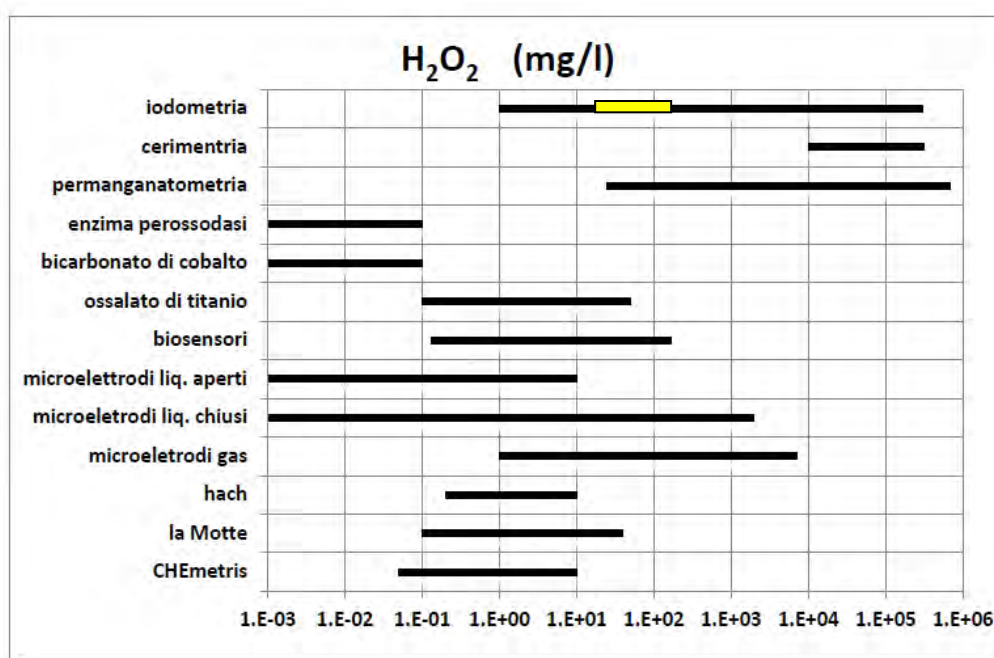
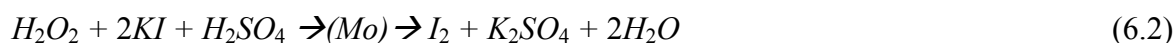


Figura 6.6. Diverse tecniche analitiche in relazione alla concentrazione di H₂O₂ in soluzione.

Lo iodio molecolare viene titolato mediante tiosolfato di sodio (Na₂S₂O₃), che riduce lo iodio molecolare a ioduro, come illustrato nella Reazione (6.3). In questo passaggio si fa uso dell'indicatore salda d'amido per rendere più evidente il viraggio.



Una volta nota la quantità di tiosolfato, utilizzata per titolare tutto lo iodio, indirettamente si risale alla concentrazione di partenza di perossido di idrogeno presente nel campione, mediante la formula (6.4)

$$M_{H_2O_2} = \frac{1}{2} \frac{M_{Na_2S_2O_3} \cdot V_{Na_2S_2O_3}}{V_{H_2O_2}} \quad (6.4)$$

La scelta del sodio tiosolfato piuttosto che un altro titolante è data dal fatto che questo, combinato allo iodio, genera una sola reazione



Producendo lo ione $S_4O_6^{2-}$ invece che il più comune SO_4^{2-} .

Inoltre è opportuno lavorare con una dose di KI in eccesso, per evitare la perdita di iodio molecolare facilmente volatile. Lavorando oltre la quantità stechiometrica si sposta la Reazione (6.5) verso destra, aumentando la quantità di ioni tri-ioduro

6.6.1.1 Preparazione delle soluzioni titolanti

- Tiosolfato di sodio: 0,25 g di tiosolfato pentaidrato ($Na_2S_2O_3 \cdot 5 H_2O$) in un recipiente con 500 ml di H_2O deionizzata.
Titolante secondario che titola la concentrazione di iodio molecolare rilasciato dalla reazione tra H_2O_2 e KI.
La soluzione va preparata fresca ogni giorno. Nel recipiente di titolante viene inserito il tubo di aspirazione del titolatore semiautomatico adoperato per dosare la soluzione di tiosolfato goccia a goccia.
- Salda d'amido: 1,5 g di salda d'amido (circa un cucchiaino da caffè) in una beuta con 50 ml di acqua deionizzata. Portare a $100^\circ C$ su una piastra riscaldante e mantenere agitata la soluzione con un'ancoretta magnetica.
E' un indicatore che facilita l'individuazione cromatica del viraggio al trasparente conferendo alla soluzione di partenza un colore violaceo intenso. Una volta preparato deve essere conservata tappata e può essere adoperato per 7 giorni. Se il deposito sul fondo è evidente riscaldare nuovamente per risolubilizzare la salda.
- Ioduro di potassio (KI): 10 g di KI all'interno di una beuta con 100 ml di acqua deionizzata. Il reagente è sensibilissimo alla luce, per questo viene preparato all'interno di una beuta oscurata con dell'alluminio. La soluzione viene preparata fresca ogni giorno.
- Molibdato: 0,125 g di sale di molibdeno in 100 ml di acqua deionizzata, con l'aggiunta di 2,4 ml di H_2SO_4 concentrato (98% wt). Il pH acido è essenziale per permettere il passaggio di $S_2O_3^{2-}$ a $S_4O_5^{2-}$. Funge da catalizzatore-velocizzatore della reazione.
Una volta preparato deve essere conservato tappato e può essere adoperato per 7 giorni.

6.6.1.2 Procedimento d'analisi

- Preparare le soluzioni: tiosolfato, molibdato, ioduro di potassio e salda d'amido.
- Preparare una beuta piccola (100 o 50 ml) con un'ancoretta magnetica da 1 cm all'interno e con una base di 20 ml di H₂O deionizzata. In tal modo anche se il volume di campione fosse piccolo si ha la certezza resti nella zona agitata della beuta e non alle pareti.
- Preparare una piastra con agitazione magnetica, pipette graduate da 1 ml e da 5 o 10 ml.
- Prelevare, con una siringa da insulina da 3ml, 0,5 ml di campione dalla eppendorf.
- Pesare la siringa e annotare il peso
- Iniettare il quantitativo prelevato (0,5 ml) nella beuta di titolazione.
- Pesare la siringa e annotare il peso.

In alternativa si può adoperare una siringa di precisione da 500 µl. Si pesa l'eppendorf contenente il campione sulla bilancia di precisione, si tara il peso rilevato, si prelevano 500 µl, si ripesa l'eppendorf annotando il peso (in negativo corrisponde al quantitativo prelevato e analizzato).

- Inserire 5 ml di KI. Il tempo di prelievo e apertura del contenitore deve essere minimo, visto il facile deterioramento di KI se a contatto con aria e luce.
- Inserire 1 ml di molibdato.

Giunti a questo punto la soluzione da titolare assume una colorazione giallognola.

- Posizionare la beuta sulla piastra sotto il titolatore semiautomatico titrino Metrom, attivare l'agitazione magnetica e iniziare a dosare goccia a goccia il tiosolfato. Per vedere più agevolmente il colore, senza lasciarsi ingannare dal fondo grigio della piastra, si consiglia di mettere tra beuta e piastra un foglio di carta bianca.
- Una volta giunto circa il 90 % del titolante stimato aggiungere due gocce di salda d'amido mediante una pipetta usa e getta da 3 ml. La colorazione della soluzione assume un colore viola intenso.
- Proseguire con l'inserimento di tiosolfato fino a completo viraggio al trasparente
- Annotare il volume di titolante usato in ml che compare sul display del titrino manuale e trasformarlo mediante la formula (6.4) in concentrazione di H₂O₂.

$$M H_2O_2 = \frac{1}{2} \frac{M Na_2S_2O_3 \cdot V Na_2S_2O_3}{V H_2O_2} \quad (6.6)$$

Dove

$M H_2O_2$ è la molarità della soluzione di perossido di idrogeno, [mol/ml].

$M Na_2S_2O_3$ è la molarità della soluzione titolante di tiosolfato di sodio, [mol/ml].

$V Na_2S_2O_3$ è il volume della soluzione titolante di tiosolfato di sodio impiegata [ml].

$V H_2O_2$ è il volume della soluzione di perossido di idrogeno analizzata, [ml].

6.6.1.3 Attenzioni particolari

- Un eccesso di I_2 decompone la salda d'amido, per questo l'indicatore è bene sia inserito solo all'ultimo, quando si è in prossimità del punto di viraggio.
- L'intero procedimento di titolazione, dall'aggiunta del KI al viraggio al trasparente ad opera del tiosolfato, non deve superare 1 minuto. L'esposizione all'ossigeno atmosferico provoca l'ossidazione dello ioduro a iodio e può causare la sovrastima del contenuto di H_2O_2 nel campione.

Per minimizzare il contatto con l'ossigeno atmosfera non bisogna eccedere con la velocità di agitazione. La creazione di vortici superficiali è sconsigliata, sia per la qualità del mescolamento sia per la quantità di ossigeno che può più facilmente reagire.

- Il viraggio è da considerarsi stabile se passa almeno mezzora prima che la soluzione titolata riassuma le sfumature del viola. Se non dovesse, anche a distanza di molto più tempo, cambiare tonalità e si mantenesse trasparente, sarebbe indice di un eccessivo dosaggio di titolante.
- La pulizia dei recipienti e degli strumenti adoperati è essenziale. La presenza di residui metallici, ad esempio di Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Mg^{2+} , Mg^{3+} , decompone in tempi rapidissimi il perossido di idrogeno presente. Si consiglia di utilizzare vetreria dedicata solo al progetto di sintesi/titolazione H_2O_2 per minimizzare la possibilità di contaminazione da agenti esterni decompositori.

Sciogliere la beuta usata per la procedura di titolazione con acqua di deionizzata, trattenendo all'interno l'ancoretta magnetica. Ripetere tale pulizia 3 volte consecutive. E' dimostrato che tre lavaggi riducono la concentrazione residua di H_2O_2 rendendola prossima allo zero assoluto.

L'acqua deionizzata deve essere il più pura possibile, $< 2 \mu S/cm$.

- Il tiosolfato è un titolante piuttosto delicato; fino a che è conservato come sale pentaidrato ($Na_2S_2O_3 \cdot 5 H_2O$) è già saturo di H_2O e non decompone facilmente. Una volta sciolto nell'acqua diventa molto più instabile. Si consiglia di conservarlo al buio, in un recipiente oscurato e di aspirarlo, nei tubi trasparenti del titolatore, solo pochi istanti prima di adoperarlo.

- La titolazione iodometrica possiede sempre almeno il 5% di errore sperimentale. La preparazione delle soluzioni titolanti e la maggior parte dei dosaggi dei titolanti stessi sono eseguiti a mano, inevitabilmente l'errore sperimentale è alto. L'inserimento del tiosolfato è eseguito con il titrino semiautomatico, qui l'errore di una goccia corrisponde a 0,3-0,4 ml di titolante. Il viraggio è individuato solo dall'occhio dell'operatore ed è inevitabilmente poco oggettivo.
- Per migliorare la precisione del dosaggio di titolante si cerca di avere una concentrazione di titolante non troppo piccola per la stima delle concentrazioni nei campioni da misurare (esempio $2,5 \cdot 10^{-6}$ M). Maggiore è la dose di tiosolfato da inserire, meno peso avrà la singola goccia sul risultato generale.

6.6.2 Titolazione sottoprodotto H_2O

Per poter avere una stima della selettività del processo risulta necessario titolare non solo il perossido di idrogeno, prodotto dalla sintesi ma anche l'acqua presente nei campioni estratti. Il titolo d'acqua che si rileva è rapportato ad un valore base che corrisponde al quantitativo presente nel metanolo, ambiente di reazione, prima dell'inizio della sintesi. L'incremento della concentrazione d'acqua deriva dalle reazioni secondarie e competitive di idrogenazione e decomposizione.



Figura 6.7. Titolatore automatico 784 KFP Titrino Metrohm Karl Fisher per l'analisi quantitativa del sottoprodotto di reazione acqua.

La titolazione Karl Fisher è eseguita mediante un titolatore 784 KFP Titrino Metrohm (Figura 6.7) in ambiente di reazione metanolo anidro. Come base titolante si è scelta la soluzione Hydranal-Composite @2 (reagente a un componente), con titolo nominale di 2 mg H₂O/ml adatta alla titolazione di campioni con tracce di acqua dell'ordine delle poche parti per milione; contiene imidazoli, diossidi di zolfo and iodio in distile glicole moneti etere (DEGEE) e risulta stabile nel tempo se adeguatamente isolato da fonti d'umidità.

La presenza d'acqua nel campione analizzato provoca l'ossidazione dell'anidride solforosa ad opera dello iodio, Reazione (6.7). L'acido solforico che si libera nella reazione viene neutralizzato da una base, dietanolamina, creando una soluzione tampone che stabilizza il pH a valori compresi tra 5 e 7, Reazione (6.8) e (6.9), (con B = dietanolamina).



Immerso nell'ambiente di reazione anodico è presente un doppio elettrodo di Pt. Ad inizio della procedura la maggiore presenza di ioni I⁻ fa registrare un valore costante di tensione, a reazione avvenuta la presenza di iodio in forma molecolare, I₂, supera la concentrazione degli ioni, facendo registrare per via biamperometrica, un notevole carico di tensione. Questo coincide con il punto di viraggio.

6.6.2.1 Procedura d'analisi

- Svuotare il quantitativo di titolante rimasto nella siringa di immissione e nei tubi adibiti al trasferimento di titolante dal recipiente di stoccaggio al vessel sede della titolazione. La permanenza prolungata del titolante in queste parti può provocarne il progressivo decadimento di titolo e compromettere la misura.
- Svuotare il vessel (cella di misura in vetro da 90 mL) e sciacquarlo più volte con metanolo, facendo attenzione a non perdere l'ancoretta magnetica posta all'interno. Per tali residui liquidi fare uso del recipiente per il recupero delle soluzioni esauste.
- Ogni 3 settimane sostituire i setacci molecolari comunicanti con il recipiente di stoccaggio del titolante e la cella di misura.
- Ogni 3 settimane (in caso di usura precoce anche più frequentemente) sostituire il setto posto sulla parte superiore della cella di misura, attraverso il quale viene immesso il campione.

- Riempire il vessel con 5 mL di metanolo anidro apposito per Karl Fisher, Hydranal-Methanol dry (quantitativo ragionevole per far sì che il doppio elettrodo sia completamente immerso nell'ambiente di reazione).
- Avviare l'agitazione (velocità 6). Assicurarsi che l'ancoretta (ancoretta 0,5 cm) sia sufficientemente vicina al tubo di caricamento del titolante e che quest'ultimo venga miscelato adeguatamente al metanolo base. Il titolante ha una colorazione rossa intenso, in caso di buon mescolamento la soluzione nel vessel assume le tonalità del giallo senza lasciare visibile il flusso rosso.
- Selezionare il comando START sulla base dello strumento e attendere sullo schermo il segnale DRIFT OK. Tale procedimento preliminare è necessario allo strumento per registrare il quantitativo d'acqua presente nel vessel che verrà assunto come lo zero delle successive titolazioni. La stabilizzazione dello strumento richiede un intervallo di tempo variabile, generalmente mai inferiore ai 30 minuti, influenzato dall'umidità atmosferica e quindi dal grado di isolamento di ogni parte dello strumento con l'esterno.
- Calibrare lo strumento. Con una siringa di precisione (Hamilton da 10 µl) iniettare un quantitativo noto di acqua distillata (10 µl) attraverso il setto e registrare il volume di titolante necessario. Ad inizio settimana ripetere 3 volte il procedimento descritto e tabulare il risultato medio, nei giorni successivi effettuarlo un'unica volta se i valori sono affini a quest'ultimo. Si tratta di una verifica del titolo del titolante, per assicurarsi sia il più stabile possibile, che permette di calcolare (formula 6.10) un fattore di conversione di taratura giornaliera f_c [g/ml].

$$f_c = \frac{0.01 \text{ g}}{\text{media delle tarature (ml)}} \quad (6.10)$$

- Titolare l'acqua nei campioni prelevati.
 - Usare una siringa da insulina della capacità di 5 mL
 - aspirare 0.2 mL di campione
 - pesare la siringa piena in una bilancia di precisione a 4 cifre decimali.
 - Iniettare attraverso il setto il campione
 - Pesare la siringa svuotata sulla medesima bilancia
 - Attendere la reazione nel KF ed annotare il volume di titolante impiegato. Inserire tale valore nella formula (6.11) per calcolare l'effettiva concentrazione d'acqua all'istante di titolazione.

$$M_{H_2O} = \frac{1}{2} \frac{V_{\text{titolante}} \cdot f_c}{PM_{H_2O_2} \cdot V_{H_2O}} \quad (6.11)$$

Dove

M_{H_2O} è la molarità della soluzione di acqua, [mol/ml].

$V_{titolante}$ è il volume del titolante utilizzato, [mol/ml].

f_c è il fattore di conversione risultante dalla taratura giornaliera del KF, [g/ml]

$PM_{H_2O_2}$ è il peso molecolare del perossido di idrogeno [g/mol].

V_{H_2O} è il volume della soluzione di acqua analizzata, [ml].

- Ad analisi completata fermare l'agitazione e spegnere lo strumento. Svuotare il vessel, facendo attenzione a non perdere l'ancoretta, e sciacquarlo con metanolo come descritto sopra (vedi secondo punto della procedura). E' opportuno non lasciare il vessel vuoto a strumento spento, ma riempirlo con un volume minimo di metanolo anidro, in modo tale che i due elettrodi rimangano comunque immersi.

6.6.2.2 Variabilità significativa della misura

Al fine di valutare la variabilità nelle misurazioni che lo strumento compie sullo stesso campione si è preparata una soluzione 1% ponderale di H_2O in MeOH anidro.

La soluzione a concentrazione nota è stata conservata all'interno di un recipiente in vetro chiuso ermeticamente, i prelievi di campione da analizzare nel Karl Fisher sono stati prelevati dal setto presente in testa con una siringa da insulina (capacità 5 ml, ago metallico 0.9 x 40 mm).

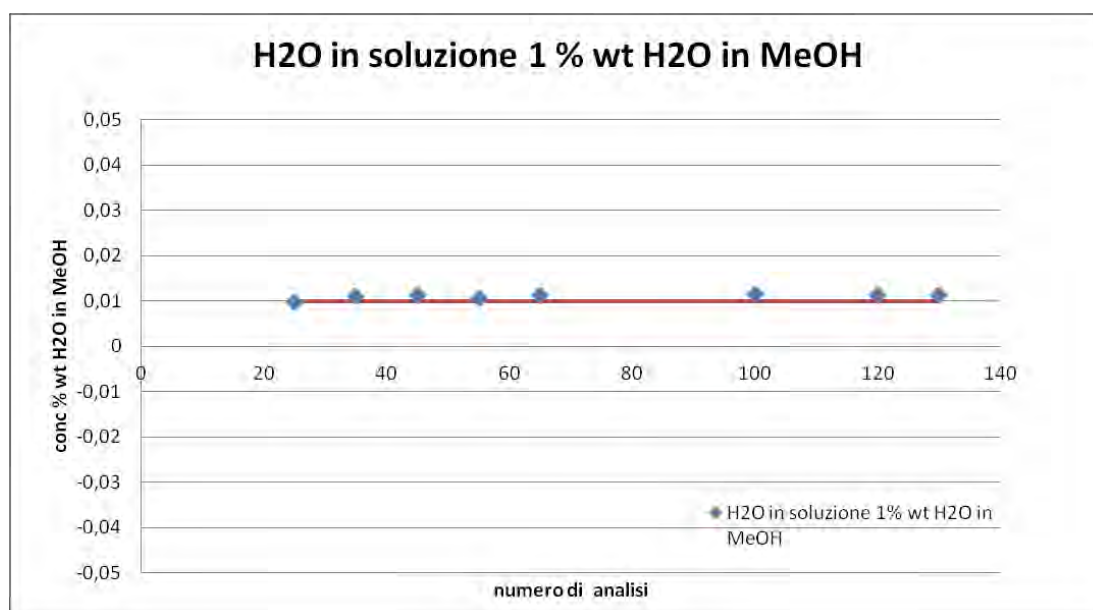


Figura 6.8. Precisione e accuratezza nella titolazione di H_2O in una soluzione 1% wt di H_2O in MeOH.

In tal modo si esclude la possibilità che la soluzione venga in contatto con l'ambiente atmosferico, causando evaporazione del solvente metanolo e contemporaneo assorbimento di umidità.

La Figura 6.8 riporta le misurazioni effettuate. Come si può vedere l'accuratezza e la precisione della misura sono buone. Un errore del +/- 10% è accettabile, considerato il valore estremamente basso di concentrazione di H₂O in soluzione che si sta titolando.

Capitolo 7

Test sperimentali

Nel presente capitolo si espongono i risultati dei test sperimentali condotti, distinguendo i tre casi di catalizzatori impiegati: 1) i catalizzatori a fascia e lamina di Pd depositato chimicamente su Cu 2) le lamine di Pd depositato su Cu elettrochimicamente e 3) il disco di palladio policristallino.

Al fine di valutare in che modo si comportano i catalizzatori di palladio trattati con idrogeno e come modificano le loro prestazioni in funzione dell'esposizione o meno a questo elemento, si è adoperato sia un sistema reattivo batch trifasico, sia un reattore in flusso in fase gassosa.

Le prove condotte in fase gas permettono di valutare e comparare la attività di ciascun catalizzatore; in queste condizioni prevale la reazione di combustione di idrogeno con produzione di acqua e non è possibile isolare H_2O_2 .

I test in fase liquida permettono di valutare e comparare l'attività degli stessi catalizzatori, anche osservando la selettività nella produzione di perossido di idrogeno.

La produzione di H_2O_2 (Capitolo 2, Stato dell'arte) avviene attraverso la generazione di specie idroperossidi precursori $HOO\bullet$, le quali hanno maggiore tendenza ad aggregarsi formando una molecola di H_2O , liberando ossigeno, piuttosto che originare una specie $HO-OH$ (perossido di idrogeno).

In fase gas il secondo di questi meccanismi genera una molecola, H_2O_2 , fortemente instabile, in particolare alle alte temperature di esercizio; la produzione di perossido di idrogeno risulta quindi impercettibile e l'unico prodotto di sintesi risulta l'acqua. In fase liquida invece monitorando l'agitazione, la temperatura e preservando l'ambiente di reazione da agenti di decomposizione, il perossido di idrogeno può essere generato e la molecola si conserva per un tempo sufficiente alla sua individuazione.

Per l'identificazione dei campioni utilizzati nei test sperimentali qui riportati si rimanda alla Tabella 4.5, in conclusione del Capitolo 4.

7.1 Test con i catalizzatori di Pd depositato su Cu

Prima di entrare nel dettaglio dei diversi risultati sperimentali, ottenuti con le varie tipologie di catalizzatori di Pd depositato su Cu, si definiscono le condizioni standard delle

prove che li vedono coinvolti, nel reattore in flusso in fase gas, Tabella 7.1, e nel sistema batch trifasico, Tabella 7.2.

I reagenti alimentati sono i medesimi: H₂, O₂ ed N₂.

Nel sistema batch le proporzioni dei reagenti vengono fornite in termini di pressioni di gas di ciascun componente introdotto in autoclave. Le condizioni standard in questo caso prevedono 24 bar di N₂, 6 bar di O₂ e 1 bar di H₂. Data la bassa solubilità di queste specie, la reazione di sintesi viene quindi condotta alla pressione totale di 31 bar.

Il tubo di quarzo in quanto reattore in flusso, richiede delle alimentazioni in termini di portate dei gas reagenti. Pur essendo consapevoli della radicale differenza dei due apparati sperimentali in questione, uno atmosferico e l'altro in pressione, uno omogeneo in fase gas, l'altro basato su reazione in fase liquida, si è cercato di calibrare le portate entranti in fase gas in maniera proporzionale ai caricamenti in pressione nel batch. Questo significa assumere che H₂ e O₂ abbiano solubilità paragonabili, ricreando nel liquido le stesse proporzioni che hanno nel gas soprastante. Si è deciso di mantenere l'idrogeno, in quanto reagente limitante, in proporzioni del 3% sul totale alimentato (reattore batch: 1bar H₂/31 bar totali), 6 ml/min di H₂ su 200 ml/min totali. Ossigeno ed azoto sono stati sostituiti da un'alimentazione d'aria (194 ml/min, 79% N₂ e 21% O₂).

Tabella 7.1. Condizioni sperimentali per reazioni catalitiche standard nel reattore continuo in flusso di gas.

H2 (ml/min)	6 (3%)
Aria (ml/min) (21% O2, 79% N2)	194
Flusso gas totale (ml/min)	200
T (°C)	250
P (bar)	1
Tempo (min)	90

La temperatura di reazione è nettamente diversa nei due casi: nel sistema batch viene mantenuta sotto un valore di soglia di 25 °C mediante l'utilizzo di una camicia di raffreddamento ad acqua corrente; nel tubo di quarzo i gas flussati raggiungono temperature medie di 250 °C, grazie all'energia termica fornita dal forno.

I tempi delle prove nei due apparati sperimentali sono in questo caso dello stesso ordine di grandezza, dagli 80 ai 90 minuti. Si sottolinea come nel caso del sistema in flusso si sia scelto il tempo arbitrario di 90 minuti, giustificato dalla stazionarietà della reazione alla temperatura fissata.

Tabella 7.2.. Condizioni sperimentali per reazioni catalitiche standard nel reattore batch trifasico in ambiente liquido.

N₂ (bar)	24
O₂(bar)	6
H₂(bar)	1 (3%)
P totale (bar)	31
T (°C)	18-25
Agitazione (RPM)	1000
Tempo (min)	80

Nel reattore batch l'intervallo temporale standard di 80 minuti è stato adottato in funzione della stabilità generalmente raggiunta nella produzione di perossido, per tale tipologia di prove.

7.1.1 Test con catalizzatori da deposizione chimica

Le prime prove sperimentali condotte in autoclave batch sono state effettuate con catalizzatore di palladio depositato su supporto di rame a fascia. Le condizioni operative sono quelle riportate in Tabella 7.2.

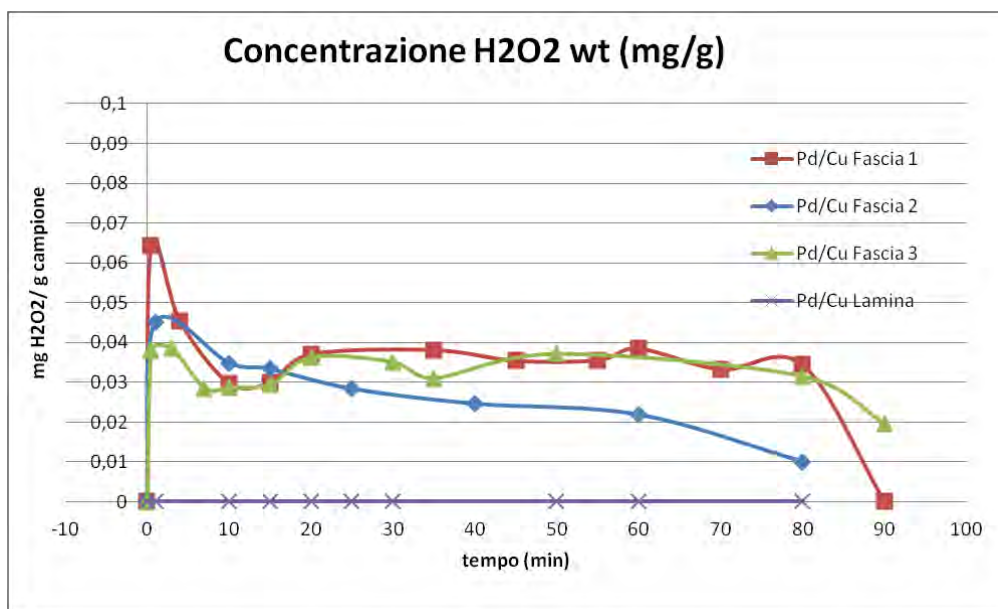


Figura 7.1. Andamento della produzione di H₂O₂ nella reazione di sintesi in autoclave batch, rapporto in pressione (bar) dei reagenti N₂:O₂:H₂, 24:6:1, T 25 °C, agitazione 1000 RPM. mg H₂O₂ / g di campione liquido prelevato. Risultati ottenuti per quattro tipologie di catalizzatore Pd depositato chimicamente su Cu: geometria a fascia Pd/Cu Fascia1, Pd/Cu Fascia2 e Pd/Cu Fascia3, in ordine decrescente di abbondanza di Pd nel deposito; geometria a lamina Pd/Cu Lamina C, con quantitativo di deposito nettamente inferiore ai precedenti.

In Figura 7.1 sono graficati gli andamenti di produzione del perossido di idrogeno ottenuti in prove distinte (con le medesime condizioni operative) con quattro tipologie di catalizzatori, che si differenziano per la quantità di deposito di Pd presente in superficie.

I campioni a fascia (Pd/ Cu fascia 1, Pd/ Cu fascia 2 e Pd/ Cu fascia 3), dei quali si riportano le prestazioni, sono stati ottenuti per deposizione chimica nello stesso bagno (Tabella 4.2, Cap 4.1.1.2), per un tempo di 70 minuti. La numerazione attribuita ai catalizzatori rispecchia l'ordine della procedura di deposizione; in virtù del fatto che ad ogni processo di palladiatura la concentrazione di Pd disponibile in soluzione diminuisce, e campioni immersi per uno stesso intervallo di tempo acquisiscono meno metallo nobile in proporzione ai precedenti, la quantità di palladio superficiale decresce da Pd/ Cu fascia 1 a Pd/ Cu fascia 2 a Pd/ Cu fascia 3. In entrambi i casi la produzione di H_2O_2 subisce un'accelerata iniziale, nei primi minuti della sintesi, per poi assestarsi su valori minori asintotici per un periodo di tempo prolungato, e infine crollare.

La mancanza di dati sperimentali relativi alla simultanea produzione di H_2O durante la reazione, dovuta al malfunzionamento del KF, non permette di confrontare reattività e selettività del processo in modo completo. I risultati sembrano identificare una maggiore attività catalitica selettiva nei confronti del perossido di idrogeno all'aumentare del quantitativo di Pd presente nel deposito. Tale fenomeno è più evidente negli istanti iniziali del processo, quando la produttività raggiunge il suo massimo, situato ad un valore sempre inferiore al decrescere della dose di metallo prezioso disponibile. Spostandosi verso tempi di sintesi maggiori si assiste ad un'oscillazione più o meno ampia di concentrazioni analizzate attorno ad un valore medio inferiore, simile per i campioni Pd/ Cu fascia 1 e Pd/ Cu fascia 3, leggermente più basso per Pd/ Cu fascia 2. Infine verso il termine della reazione si assiste ad un crollo della concentrazione di H_2O_2 , apparentemente più rapido nel caso di Pd/Cu fascia 1. In ogni caso, i quantitativi di H_2O_2 prodotta sono esigui e le incertezze sulle misure tali da mettere in dubbio che ci sia un effettivo picco iniziale di produzione. Analogamente, stupisce che la concentrazione permanga così a lungo stabile nel tempo prima di decrescere.

In Figura 7.1 è rappresentato anche l'andamento completamente nullo relativo alla prova di sintesi, nelle medesime condizioni operative standard, catalizzata da una delle lamine di Pd su Cu testate, Pd/Cu Lamina C. Si sottolinea come le lamine appartengono alla stessa famiglia di catalizzatori delle fasce, ma grazie alla forma conferitagli, possono essere testate in entrambi i reattori, trifasico e gassoso. L'assenza totale di H_2O_2 prodotta è stata attribuita alla troppa esigua dose di palladio deposto superficialmente, anche per i campioni rimasti più a lungo immersi nel bagno. Come descritto nel Capitolo 4, il massimo intervallo di tempo concesso alla deposizione, per questa geometria di catalizzatore realizzato, è stato 60 minuti, già leggermente inferiore al periodo dato alle fasce. Inoltre la

superficie disponibile per il deposito è nettamente inferiore nel caso delle lamine (doppia faccia, 16 cm² totali) piuttosto che per le fasce (superficie cilindrica, 54 cm²).

L'andamento dei dati analizzati rispetta quindi nel complesso di tutti i campioni, fasce e lamine, il crescere della produzione di perossido di idrogeno con la dose di palladio disponibile sul catalizzatore.

Le analisi superficiali condotte sui campioni realizzati con deposizione chimica, illustrati nel Capitolo 4, hanno smentito l'ipotesi di deposizioni stratificate di palladio, mostrando una crescita irregolare a cluster, assolutamente non uniforme. La produzione quindi aumenta con la quantità di Pd presente ma non è stato possibile interpretare le diverse prestazioni, come effetti di veri livelli sovrapposti di Pd su Cu. Catalizzatori più ricchi in deposito del metallo nobile catalizzano una quantità maggiore di prodotto H₂O₂; non essendo il deposito stratificato regolarmente non si è in grado di affermare se questo effetto è provocato da una superficie d'esposizione crescente con la quantità di deposito o dalla capacità del catalizzatore di interagire non solo nel layer superficiale ma anche in profondità mediante un effetto bulk.

Per questa ragione non si è ritenuto conveniente proseguire la serie di prove nel reattore in flusso in fase gas, per questa tipologia di catalizzatori, orientando la campagna sperimentale verso le lamine con deposito elettrochimico di palladio.

7.1.2 Test con catalizzatori da deposizione elettrochimica

Per i catalizzatori di palladio depositato mediante metodo elettrochimico su lamine bidimensionali di rame, si è scelto di testare prima la reattività in fase gas e, in base ai risultati ottenuti, orientare successivamente le prove di sintesi in autoclave.

Le prove in fase gas sono state condotte seguendo le condizioni operative riportate in Tabella 7.1, partendo con un test preliminare a temperatura inferiore a quella indicata, per poi spostarsi, nel loop successivo, alla temperatura di standard scelta. Lo stesso catalizzatore (Pd/Cu Lamina E3, Tabella 4.5) è stato mantenuto, all'interno del tubo in quarzo, in flusso di aria e idrogeno per un'ora a 220°C, successivamente raffreddato, riportato nuovamente in temperatura per un'ora, questa volta salendo fino a 260°C e infine ricondotto a temperatura ambiente. Le rampe termiche seguite in salita sono dell'ordine di 2°C/min mentre in discesa di 5°C/min. L'andamento della temperatura e delle conversioni dei reagenti (idrogeno e ossigeno) in funzione del tempo sono rappresentate in Figura 7.2. Il mantenimento del set point di temperatura interno inizialmente non è stato ottimale, e il valore imposto veniva raggiunto solo nell'istante iniziale di massimo riscaldamento; quando poi il forno assestava la sua temperatura internamente al reattore si rilevava un progressivo raffreddamento fino a stabilizzazione quasi una decina di gradi al di sotto. Per sopperire a questo notevole decremento termico si è cercato di coibentare in modo migliore

le estremità del forno dalle quali esce il tubo di quarzo. Uno strato maggiore di lana di quarzo ha contribuito a ridurre il gap di temperatura e a rendere più omogeneo il profilo, come visibile in Figura 7.2.

La lettura del grafico di Figura 7.2, in termini di conversioni dei reagenti, porta alla stima di una conversione dell'idrogeno molto bassa, crescente con la temperatura (e viceversa in raffreddamento). Maggiore la temperatura massima alla quale è portato il sistema reattivo, maggiore il picco di massima conversione riscontrato. Anche l'ossigeno subisce una conversione ma notevolmente ridotta.

La trasformazione dell'ossigeno, quasi impercettibile se confrontata con l'idrogeno, è giustificata dalla stechiometria dell'alimentazione flussata al reattore. L'idrogeno è presente nel flusso in entrata che lambisce entrambe le facce della lamina catalitica al 3%, contro il 20% dell'ossigeno, si è quindi in un caso abbondantemente sovra-stechiometrico. Dividendo il risultato di conversione dell'ossigeno per un fattore 0.07 (presupponendo conversione totale di H_2 , sono necessari 1.5% di O_2 per il processo di combustione, 1.5%/20% corrisponde a 0.07) si ottiene un andamento simile delle due conversioni, prova del fatto che le due specie stanno reagendo insieme seguendo la stechiometria tipica della combustione cercata.

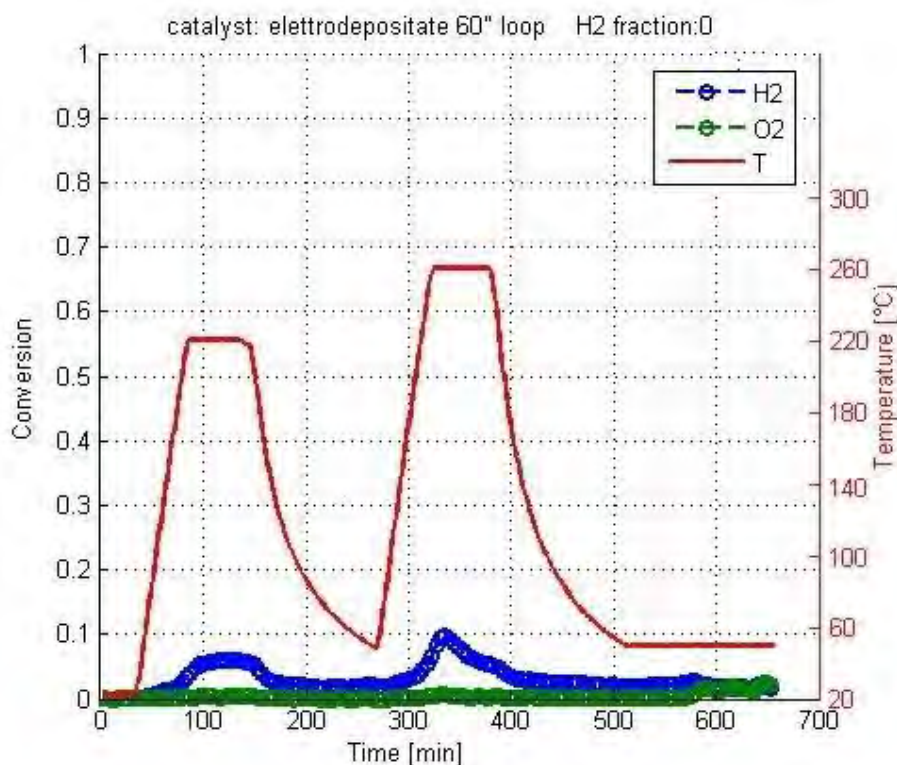


Figura 7.2. Test in reattore in flusso in fase gas con catalizzatore a lamina elettrodepositato per un tempo di 60", Pd/Cu Lamina E3 Doppio trattamento a temperature crescenti con raffreddamento intermedio. Rappresentazione di conversione e temperatura in funzione del tempo d'analisi.

Il risultato descritto è riferito ad un catalizzatore a lamina, il cui deposito di palladio è il risultato di 60 secondi nel bagno galvanico (Tabella 4.3, Cap 4.1.2.1). Con l'obiettivo di testare la reattività in flusso di gas di un catalizzatore con deposito maggiore di palladio si è passati ai test con la lamina depositata per 30 minuti, nel medesimo bagno al nitrato, Pd/Cu Lamina E4.

In questo caso si è adottato subito il procedimento reattivo identificato come standard in Tabella 7.1, raggiungendo i 260 °C, in atmosfera di idrogeno e ossigeno. La reattività del campione si è dimostrata notevole paragonata alla precedente, raggiungendo quasi il 30% di conversione per l'idrogeno, come riporta il grafico di Figura 7.3.

Purtroppo la lettura combinata dei risultati di conversione, forniti dai test in fase gas, e delle analisi (XPS e SEM), effettuate su campioni di catalizzatore pre reazione e post reazione, hanno portato ad escludere l'ipotesi che la reattività dimostrata sia relativa alla reazione di combustione di idrogeno con produzione di H₂O.

La conclusione si è tratta dalla totale assenza del segnale palladio, negli spettri XPS (Capitolo 4) per la lamina oggetto della deposizione galvanica più prolungata, le quali prestazioni in termini di conversioni di idrogeno in fase gas sono risultate massime.

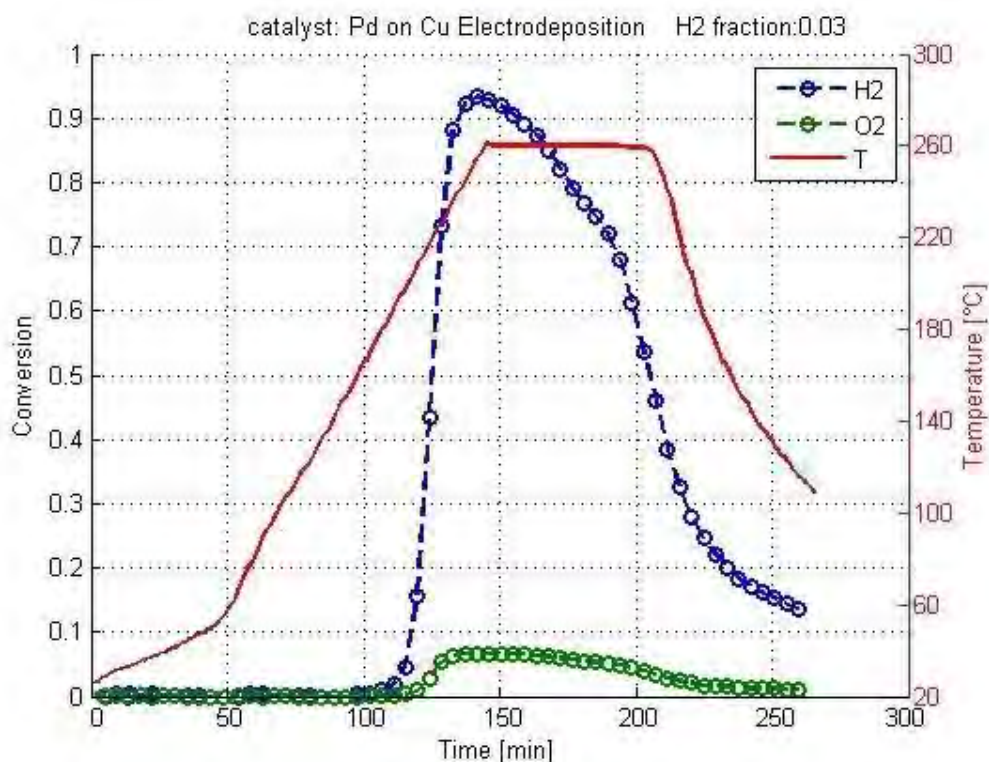


Figura 7.3. Test in reattore in flusso in fase gas con catalizzatore a lamina elettrodepositato per un tempo di 30 minuti, Pd/Cu Lamina E4i. Rappresentazione di conversione e temperatura in funzione del tempo d'analisi.

Vista l'eccessiva presenza di rame superficiale, in forma di ossido (CuO e Cu_2O) e idrossido, spiegata dettagliatamente nel Capitolo 4, il crollo del segnale di idrogeno che lambisce le lamine con deposito elettrochimico, e quindi la valutazione della sua conversione, sono il risultato di un processo di riduzione della faccia esterna e non della presunta reazione di combustione ad acqua.

A conferma di questa valutazione si riporta in Figura 7.4 lo spettro XPS del catalizzatore a lamina, con deposito ottenuto in 60 secondi in bagno galvanico, effettuato su una porzione di campione post trattamento reattivo nell'impianto in flusso gassoso.

A seguito della reazione il picco caratteristico del rame, prima preponderante in corrispondenza di energie di legame tipiche di ossidi e idrossidi, appare shiftato verso destra ad una binding energy caratteristica del rame elementare Cu^0 .

L'idrogeno convertito ha esplicato la sua azione riducente sul rame, piuttosto che combinarsi con l'ossigeno in una combustione con generazione di acqua.

La perdita di controllo dei fenomeni superficiali avvenuti sui catalizzatori ottenuti con metodo elettrochimico, illustrata dettagliatamente nel capitolo 4, ha compromesso il percorso sperimentale prefissato, costringendo ad abbandonare i test catalitici con tali campioni.

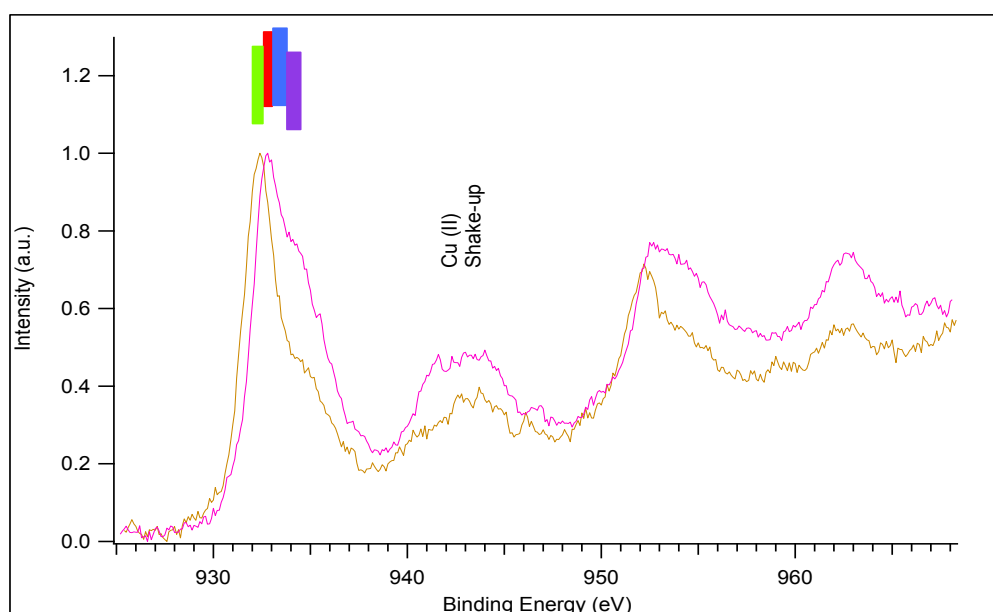


Figura 7.4. Spettro XPS di Cu 2p per una lamina di Cu con deposito di Pd ottenuto per via elettrochimica con tempo di deposizione 60 secondi, Pd/Cu Lamina E3. Il profilo marrone identifica la parte del campione analizzata prima di subire il trattamento reattivo; il profilo fuxia la parte del campione analizzata post trattamento reattivo in fase gas. Nel riquadro rosso: posizioni di letteratura per il Cu elementare; riquadro verde: posizioni di letteratura per il Cu_2O ; riquadro blu: posizioni di letteratura per CuO ; riquadro viola: posizioni di letteratura per $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

7.2 Test con disco di Pd

Misure di reattività sul disco di palladio policristallino vengono, in questa sezione del capitolo, suddivise in reazioni e trattamenti ottenuti nel reattore in flusso in fase gas e in test catalitici in autoclave batch.

Per ciascuno degli ambiti sperimentali indicati si analizza l'andamento della conversione dei reagenti e, se accessibile strumentalmente, la quantificazione di prodotti e sottoprodotti. E in parallelo si valuta l'eventuale modifica superficiale alla quale è soggetta l'area del disco esposta alle reazioni.

7.2.1 Reazioni in fase gas

Punto di partenza dei test è stata la definizione di una serie di condizioni operative standard, e di parametri di confronto sulla base dei quali paragonare in seguito le prestazioni delle varie prove. In Tabella 7.3 si specificano i valori termici, e di portate utilizzati, distinguendo i casi di operazioni abbondantemente sovrastechiometriche o appena sopra il limite stechiometrico. Le seconde sono motivate dalla necessità di meglio quantificare le variazioni di O₂, per poterle correlare a quelle di H₂ e quindi poter stimare le reazioni che avvengono.

Tabella 7.3. Tabella riassuntiva delle condizioni operative utilizzate nelle prove in fase gas con l'utilizzo del disco policristallino di Pd.

	REAZIONE MOLTO SOVRASTECHIOMETRICA	REAZIONE POCO SOVRASTECHIOMETRICA
H₂ (ml/min)	6 (3%)	6 (3%)
O₂ (ml/min)	Aria 194 ml/min)	10 (5%)
N₂ (ml/min)	21 % O ₂ , 79 % H ₂	184 (92%)
Flusso gas totale (ml/min)	200	200
T forno (°C)	200	200
P (bar)	1	1

Poiché condizioni diverse portano ad un profilo di conversione in funzione della temperatura generalmente diverso, per ragioni di sintesi sono stati identificati dei criteri di comparazione, riassunti nella Tabella 7.4: temperatura di inizio conversione e conversioni del reagente limitante idrogeno, rispettivamente a 130 e 200 °C.

Tabella 7.4. Tabella riassuntiva dei parametri di comparazione utilizzati nel confronto delle prestazioni catalitiche ottenute nei vari test in fase gas con l'utilizzo del disco policristallino di Pd.

PARAMETRO CONFRONTO	
1	<i>T attivazione</i>
2	<i>X (T 130°C)</i>
3	<i>X (T 200°C)</i>

Le prime prove catalizzate dal disco hanno rilevato una quasi totale inattività del catalizzatore (conversione d'idrogeno ~5%), nonostante la temperatura di 200 °C interna al tubo di quarzo (Figura 7.5, *Disco zero*). Tale comportamento è stato giustificato con diverse ipotesi:

1. un lungo tempo di permanenza (diversi mesi), in seguito agli ultimi utilizzi, in un contenitore chiuso ma non sigillato o isolato dall'ambiente atmosferico. Questo effetto, qui identificato con l'appellativo "effetto cassetto" presume che la permanenza in atmosfera ricca di ossigeno e azoto, permetta la liberazione di tutto l'idrogeno eventualmente accumulato durante la precedente storia del disco;
2. il lungo tempo trascorso appia permesso il rilassamento di tutte le tensioni superficiali fino ad ottenere una superficie con poche asperità e quindi scarsamente reattiva;
3. la formazione di un minimo strato ossidato superficiale, che scherma il contatto tra idrogeno e palladio metallico, e quindi impedisce l'attivarsi del meccanismo catalitico.

Nel seguito si cercherà di trovare evidenze anche a supporto dell'una o dell'altra ipotesi. Successivamente il disco è stato sottoposto a cicli consecutivi di riscaldamento raffreddamento ed esposizione ad una miscela H₂ /O₂ reattiva. I risultati sono sintetizzati in Figura 7.6, nelle medesime condizioni del test precedente (200°C, 3% H₂ in aria) per validare la quasi totale inattività riscontrata, e poi salendo a 300°C, nella stessa atmosfera reagente, nel tentativo di riattivazione.

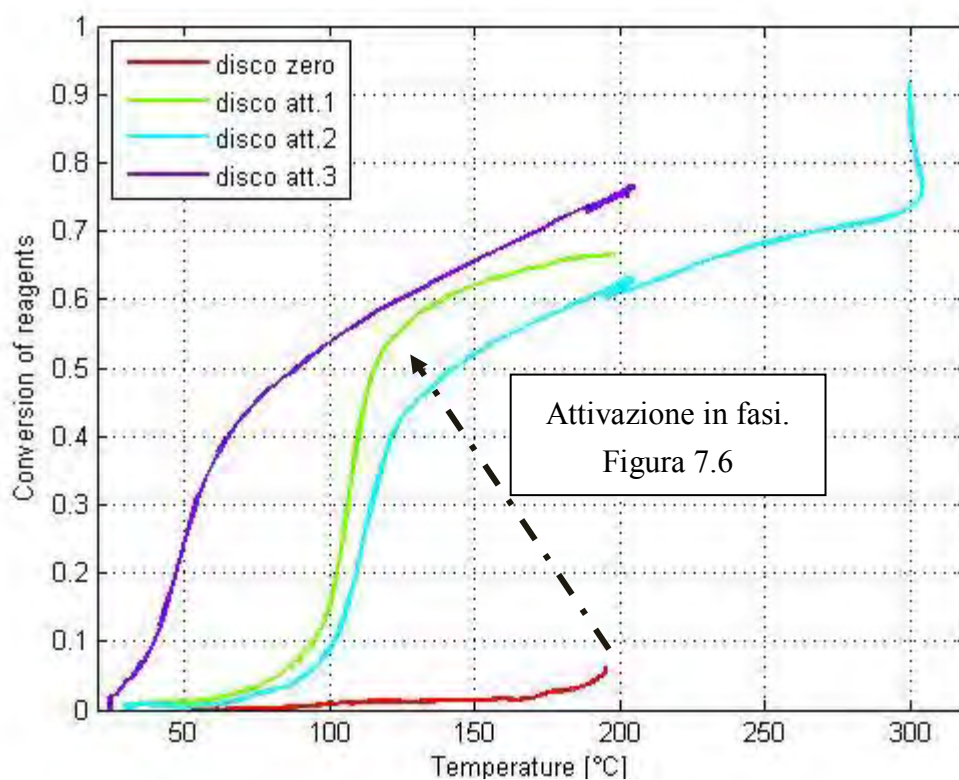


Figura 7.5. Andamento della conversione del reagente limitante idrogeno contro la temperatura, per test in fase gas in condizioni standard (molto sovra stechiometriche) su disco di palladio catalizzatore. Per l'identificazione delle condizioni del disco in legenda si rimanda alla Tabella 4.5.

La Figura 7.6a illustra l'andamento di temperatura e conversione di idrogeno, contro la linea temporale della prova descritta. La Figura 7.6b illustra l'andamento della conversione di idrogeno rispetto alla temperatura della stessa prova. I primi due cicli non rilevano alcun consumo dei reagenti, mentre i test successivi a temperatura maggiore mostrano una crescente conversione di H_2 .

In questa fase dello studio sperimentale si avanzano due ipotesi come spiegazione del fenomeno:

1. una piccola dose dell'idrogeno flussato è consumato a seguito di un processo riduttivo di ossidi superficiali, attuabile solo ad alte temperature,
2. -una parte consistente invece sta iniziando ad essere immagazzinato nella matrice del palladio metallico.

La combinazione di questi due processi provoca una riattivazione del disco, come si può apprezzare seguendo l'andamento della curva *disco att.1* in Figura 7.5, relativa ad una successiva prova alle condizioni standard.

Si riportano in grafici solo le conversioni del reagente limitante idrogeno; la conversione di O_2 non si riporta perché è sempre stechiometrica con H_2 consumato, come mostrato in Figura 7.7, grafico relativo alla prova di attivazione identificata con *disco att.1*. La conversione di ossigeno viene determinata in modo molto più rumoroso perché sono prove fatte in eccesso di aria. Le variazioni sono modeste rispetto alla quantità totale di ossigeno presente.

L'immagazzinamento di idrogeno nella matrice metallica provoca, come descritto in dettaglio nel Capitolo 3, un tensionamento del reticolo che si traduce in irregolarità superficiali sede di siti attivi favorevoli all'attività catalitica. Nel passaggio tra la situazione del *disco att.1* e quella del *disco att.2* il grado di rugosità superficiale invece si attenua a seguito di un parziale rilascio della molecola di idrogeno. In parte tale fenomeno è spontaneo, una volta scesi sotto la pressione di equilibrio di idrogeno, 1 kPa da letteratura [73], in parte è aiutato dal flusso di ossigeno che transita durante il tempo di reazione. Il presunto blando rilassamento strutturale potrebbe essere la causa della riduzione di prestazioni reattive del disco (*disco att.2 a 200°C*), la conversione cresce più lentamente con la temperatura fermandosi a 200°C, alcuni punti percentuali più in basso rispetto al caso precedente, comportamento evidente nella precedente Figura 7.5.

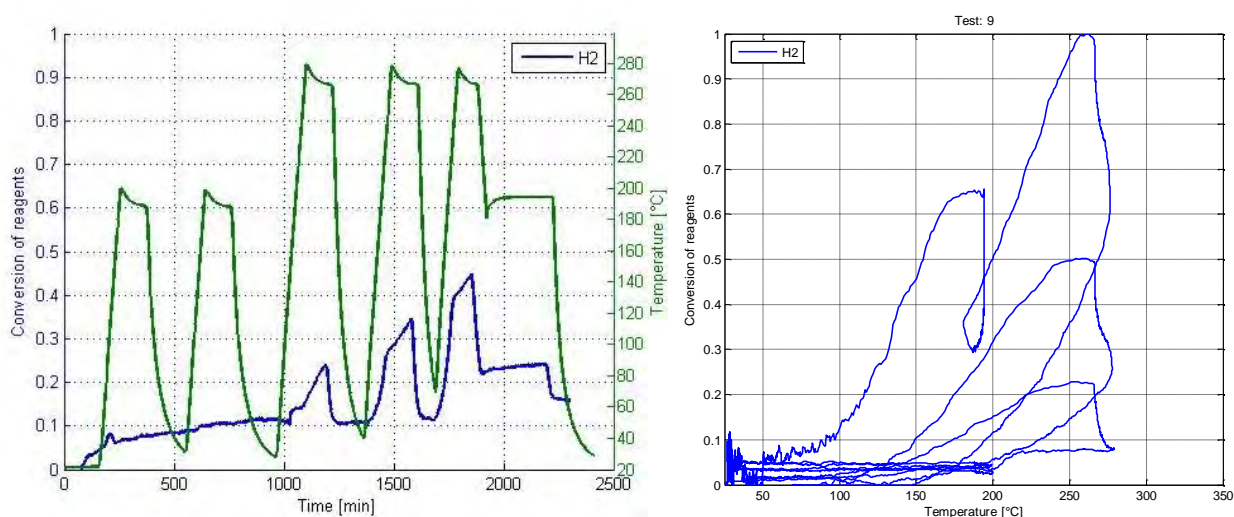


Figura 7.6. Test in fase gas su disco di palladio in fase "disco zero". Procedura di riattivazione con cicli in atmosfera di aria e H_2 (3%) a temperature di 200 e 250 °C. a) Andamento della conversione di H_2 e O_2 , e della temperatura del sistema rispetto al tempo; b) andamento della conversione di H_2 e O_2 rispetto alla temperatura.

Da una situazione di partenza di scarsa attività, il disco ha in questo modo acquistato proprietà catalitiche notevoli (attivazione intorno ai 30°C e conversione tra 60 e 70% a

⁷³ (39) R. Nowakowski et al, 2003.

200°C), mediante cicli di temperatura per l'attivazione, ma soprattutto continue esposizioni a miscele gassose contenenti H₂. Al momento tuttavia non è chiaro se H₂ sia stato efficace a bassa o ad alta temperatura perché è stato mantenuto sempre, fin dalle fasi iniziali con catalizzatore freddo fino alle fasi ad alta temperatura e poi nuovamente sino a temperatura ambiente.

Il test eseguito con il *disco att.2* si è sviluppato in due step successivi. La prima fase (da *disco att.1* a *disco att.2a*, ovvero fino allo stabilizzarsi di T intorno a 200°C; vedi Figura 7.5) è fino alla temperatura di 200°C e ha dimostrato una leggera perdita di attività rispetto alla condizione di disco 1. Questa perdita potrebbe essere conseguente al rilascio, anche se limitato, di idrogeno descritto (passaggio di rilascio identificato tra *disco att.1* e *disco att.2*). Segue una seconda fase (*disco att. 2b*, sempre in Figura 7.5), fino a 300°C, durante la quale ha avuto luogo un'attivazione notevole del campione, con conversioni oltre il 90%. La condizione raggiunta dal disco al termine di questa prova fino a 300° è stata denominata *disco att.3* e mostra (Figura 7.5) una notevole attività ripetendo il ciclo standard fin dal disco freddo. Come mostra il campione *disco att.3*, il passaggio ad alta temperatura, prossima ai 300 °C, e l'esposizione ad idrogeno, anche se in ambiente complessivamente ossidante, hanno un effetto ulteriormente positivo sul disco. L'inerzia nel profilo di conversione riportato è notevolmente ridotta nel caso del *disco att.3*, in confronto ai test precedenti, l'attivazione è anticipata ai 25°C, ha un andamento più rapido con la temperatura e la conversione di idrogeno a 200°C arriva oltre il 70%.

Da questa prima sequenza di prove si riscontra un effetto di anticipazione nell'attivazione della reazione conseguente a cicli successivi di esposizione ad atmosfera in cui è presente H₂.

E' da considerare come queste valutazioni riguardino la modifica del comportamento in funzione di un presumibile immagazzinamento di H₂, avvenuto però in costante presenza di O₂ ed inerte.

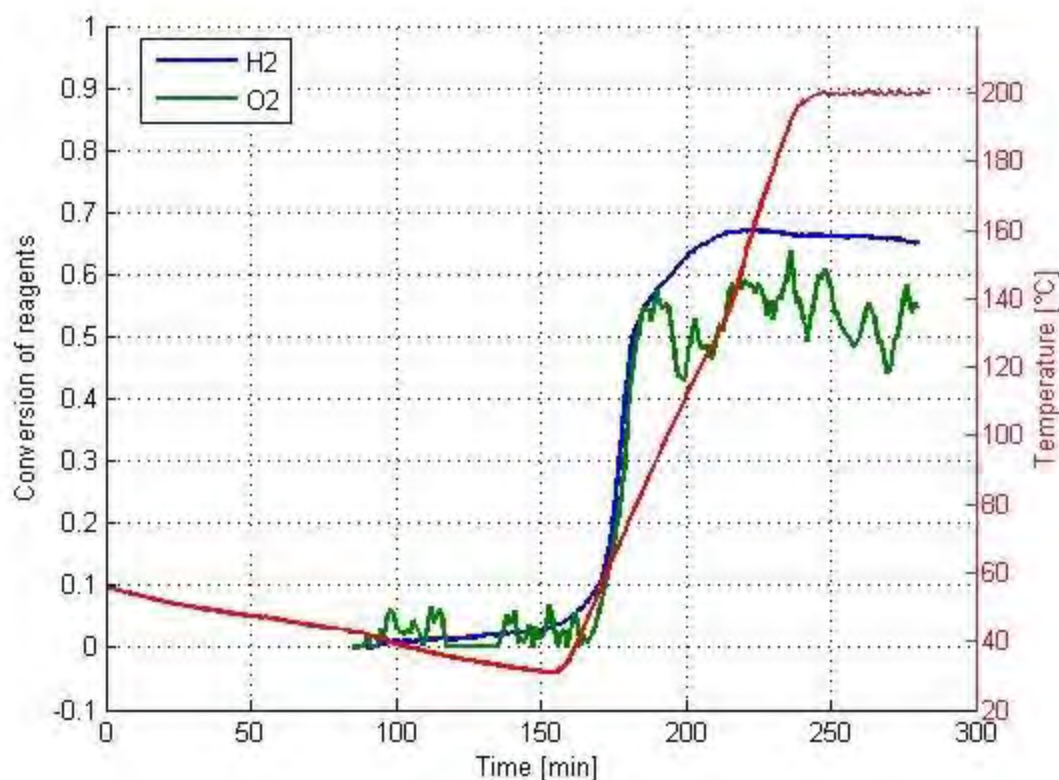


Figura 7.7. Andamento della conversione, di idrogeno e ossigeno, e della temperatura del sistema, per test in fase gas su disco di palladio catalizzatore disco att.1. Attesta come la conversione di O_2 sia sempre stechiometrica con H_2 consumato; l'oscillazione è dovuta alle modeste variazioni su O_2 presenti in largo eccesso. I successivi grafici riportano solo la conversione di H_2 , la cui misura è più stabile.

Nei test successivi, si è studiato l'assorbimento controllato di idrogeno, in atmosfera di solo H_2 diluito con azoto in percentuali differenti. Ogni esposizione è stata seguita da una verifica di attività in condizioni standard di reazione.

Il disco policristallino di palladio è stato sottoposto ad un trattamento in flusso totale di 30 ml/min di H_2 (20%, 6ml/min) in N_2 , per 9 ore, a $50^\circ C$, con l'obiettivo di convogliare una notevole dose di idrogeno nel reticolo metallico. Successivamente ne è stata testata la reattività in fase gas, nelle condizioni scelte come standard per la composizione dei reagenti alimentata, ma spingendosi solo fino alla temperatura massima di $130^\circ C$. Il profilo di conversione del reagente limitante contro la temperatura di reazione è riportato in Figura 7.8, curva PdH_{x1} .

La temperatura di attivazione della reazione è aumentata notevolmente, rispetto alle prestazioni medie raggiunte precedentemente, è necessario infatti salire oltre i $70^\circ C$ perché la conversione di H_2 e O_2 abbia inizio. Ma la conversione del disco che ha

immagazzinato H_2 mostra poi un'impennata sorprendente, raggiungendo oltre il 70%, alla sola temperatura di $130^\circ C$.

La condizione del disco indicata come *disco att.4*, nel medesimo grafico, si riferisce al test in condizioni standard eseguito dopo un lungo processo di desorbimento dell'idrogeno in precedenza immagazzinato dal palladio. Il rilascio, descritto più avanti in questo stesso capitolo, ha provocato il rilassamento delle tensioni accumulate dal disco, che si riflette nel differente andamento reattivo illustrato. La temperatura di partenza della reazione torna prossimo alle condizioni ambiente, la conversione massima a $200^\circ C$ supera il valore di 80%.

Per concludere la sequenza, nel grafico di Figura 7.8 si mostra anche il profilo di conversione contro temperatura del disco sottoposto ad un successivo ciclo di trattamento in H_2 pre-reazione, curva *PdH_x2*. In questo caso il quantitativo di idrogeno reso disponibile per l'immagazzinamento è nettamente minore, il trattamento è ottenuto in flusso totale di 190 ml/min, con 3% di H_2 (6 ml/min) in N_2 , per 90 minuti, a $50^\circ C$.

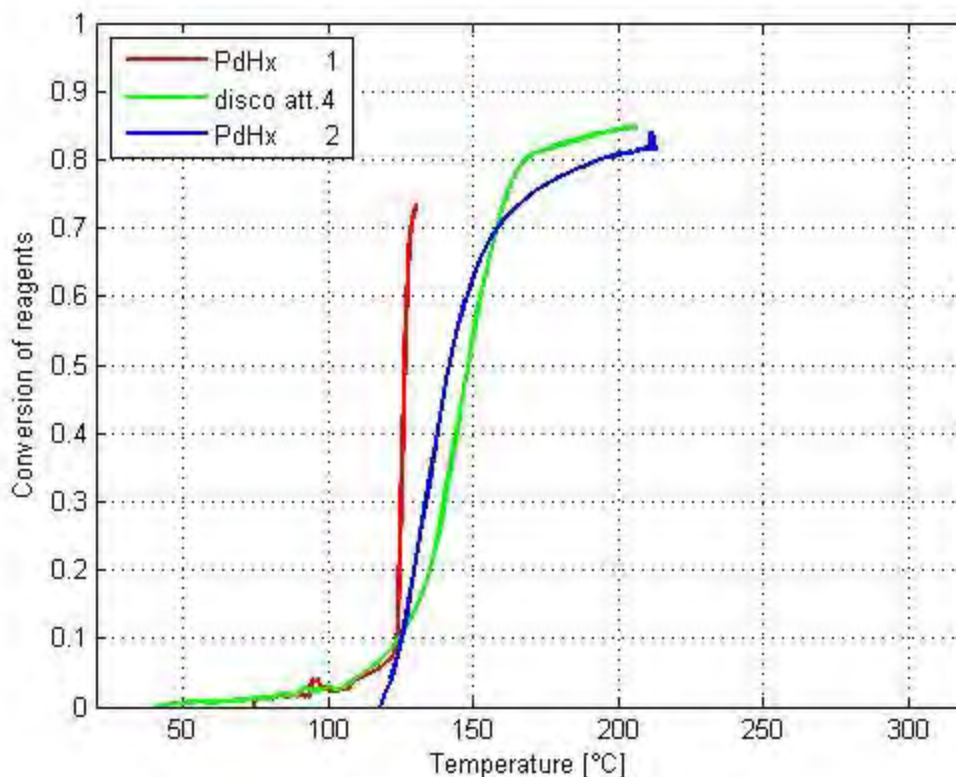


Figura 7.8. Conversione del reagente limitante (H_2) rispetto alla temperatura, per test in fase gas in condizioni standard (poco sovra stechiometriche) su disco di palladio. Comparazione di test effettuati in alternanza a processi di assorbimento di idrogeno controllato nella matrice di Pd. PdH_x-1, reattività dopo trattamento a 6 ml/min di H_2 per 9 ore; disco att.4, reattività dopo desorbimento di H_2 immagazzinato nella matrice; PdH_x-2, reattività dopo trattamento a 6 ml/min di H_2 per 90 minuti. Per l'identificazione precisa delle specie in legenda si rimanda alla Tabella 4.5.

L'attivazione registrata è ad una temperatura ancora maggiore che nel caso precedente, ma il grado di conversione finale è pressoché analogo alla reazione prima dell'assorbimento di H_2 .

Le conversioni di idrogeno che si osservano nei test successivi al passaggio termico a $300^\circ C$ (*disco att.2*), oscillano tra valori compresi tra il 75% e l'85%. Tali prestazioni sono da considerarsi un livello soglia massimo a cui il campione può tendere, per la temperatura scelta di $200^\circ C$. La spiegazione è data da un effetto distorsione permanente della struttura reticolare del disco, risultato di fasi di immagazzinamento e rilascio di idrogeno sequenziali effettuate, che hanno amplificato la concentrazione dei siti attivi. Il disco è stato portato, mediante i cicli descritti, in una situazione di soglia per le prestazioni catalitiche massime, che non viene all'apparenza modificata dall'ulteriore presenza o meno di idrogeno nel reticolo. Quest'ultimo influisce sulla temperatura di inizio conversione e sulla rapidità di crescita della conversione con la temperatura, ma non sulle prestazioni limite.

Questo è confermato dal fatto che indipendentemente dal trattamento o meno con idrogeno, in Figura 7.8, la reattività a $200^\circ C$ è pressoché analoga.

Confrontando complessivamente l'evoluzione della conversione di H_2 con la temperatura dei sistemi descritti, per il disco prima di un processo di immagazzinamento di idrogeno (*disco att.4*) e dopo (PdH_{x1} PdH_{x2}), si riscontra una differente inerzia nell'attivazione della reazione catalitica. La matrice di palladio priva di idrogeno inizia a convertire a temperature prossime a quella ambiente, l'incremento della conversione con la temperatura inizialmente è esiguo, solo dopo i $100^\circ C$ diventa più marcato.

L'andamento è differente nel caso del disco che possiede atomi di idrogeno nel reticolo metallico; l'incremento di conversione in nella fase iniziale sembra essere fortemente attenuato, l'attivazione sull'asse termico è posticipata e il processo passa, raggiunta una temperatura soglia, subito in controllo cinetico, mostrando un incremento marcato di conversione con la temperatura.

Per una lettura più agevole delle mutazioni d'attività subite nei passaggi appena descritti si riportano in Tabella 7.5 i valori numerici dei parametri di comparazione.

Tabella7.5. Valori dei parametri di comparazione delle prestazioni catalitiche del disco policristallino di Pd per test di reattività in fase gas, alternati a cicli di assorbimento e desorbimento di H_2 .

PARAMETRO		<i>disco PdH_{x1}</i>	<i>disco att. 4</i>	<i>disco PdH_{x2}</i>
CONFRONTO				
1	<i>T attivazione</i>	75°C	41°C	117 °C
2	X_{H_2} (T 130.5°C)	74%	14%	23 %
3	X_{H_2} (T 200°C)	---	84%	81%

7.2.1.1 Esposizione ad acidi

Al termine di questa fase di prove il disco ha subito un accidentale trattamento in ambiente incontrollato, essendo scivolato accidentalmente nel recipiente che raccoglie le soluzioni esauste. Pur essendo stato tempestivamente recuperato, è impossibile prevedere a quali e quanti sostanze chimiche sia stato esposto ma si ritiene che nella miscela vi fossero uno o più acidi. (H_2SO_4 , HNO_3). Per semplicità assumiamo che sia stato semplicemente esposto ad acidi sufficientemente aggressivi da poterne modificare la superficie, determinando un certo grado di etching. Questo involontario trattamento ha drasticamente modificato le prestazioni catalitiche. Da una condizione di estrema attività, come quella del PdH_x2 la reattività è crollata, tornando a condizioni prossime a quelle nelle quali si era trovato il disco in partenza; la nuova condizione stata definita *disco trattato*; il crollo di attività è evidente da Figura 7.9.

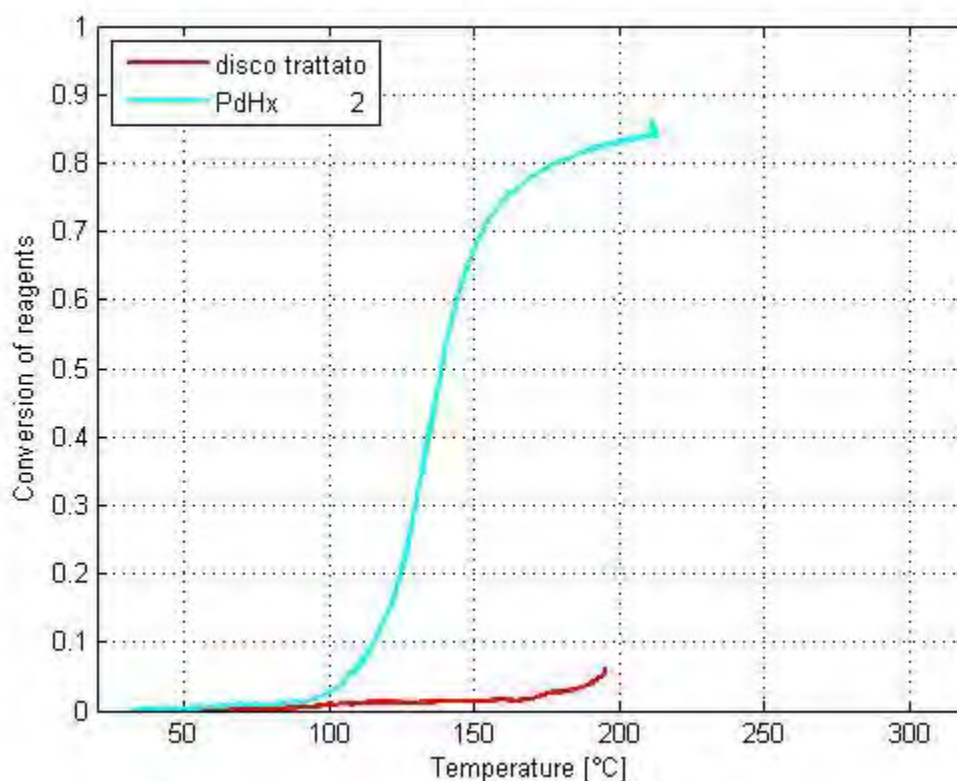


Figura 7.9. Conversione del reagente limitante H_2 con la temperatura, per test in fase gas in condizioni standard (poco sopra stechiometriche) su disco di Pd. Comparazione del medesimo disco, prima (PdH_x2) e dopo il trattamento accidentale in ambiente acido (disco trattato).

La spiegazione della perdita di attività risiede a nostro avviso nella modifica superficiale che il trattamento in ambiente acido deve avere provocato sul disco. Il grado di rugosità

della superficie del disco esposta alla reazione doveva essere molto marcato nella fase di PdH_x , il numero di siti attivi elevato, giustificando la notevole attività del disco. L'attacco di agenti acidi ha presumibilmente rimosso queste asperità, create da cicli successivi di assorbimento e desorbimento di idrogeno, riducendo drasticamente la quantità di siti attivi sede di reazione. L'analisi superficiale descritta in dettaglio nel seguito del capitolo darà modo di approfondire questo aspetto essenziale.

A seguito della disattivazione subita, sono state condotte una serie di prove, nel reattore gas in condizioni atmosferiche, per verificare la possibilità di ristabilire l'attività del disco. In Tabella 7.6 sono riportate le condizioni sperimentali della sequenza di prove di riattivazione compiute.

Tabella 7.6. Condizioni sperimentali delle prove di riattivazione del disco di Pd, dopo i trattamenti acidi.

PROVA	H ₂ (ml/min)	O ₂ (ml/min)	N ₂ (ml/min)	T max (°C)
30	6	10	184	200
31	6	10	184	200
32	6	10	184	350
33	6	10	184	200

Come visibile in Figura 7.10, gli andamenti delle conversioni con la temperatura delle Prove 25, 30 e 31 non presentano delle sostanziali differenze, l'andamento oscilla tra livelli di prestazioni reattive molto basse (<10%). La Prova 32 presenta, a differenza delle altre, un innalzamento della temperatura massima, fino a 350°C; a seguito di questa fase ad alta temperatura il disco manifesta un evidente aumento di reattività, come dimostra il profilo della Prova 33.

Riacquistata parzialmente l'attività, nella Prova 33, il disco è stato sottoposto ad un'analisi al microscopio a scansione elettronica (SEM), i cui risultati sono esposti nella sezione del capitolo dedicata all'analisi superficiale.

È molto interessante rilevare che la permanenza del campione nella camera d'analisi del microscopio, che lavora in depressione a 0.001 bar, sembra avere causato delle modifiche emerse proprio durante la depressurizzazione. Va a tale proposito ricordato che anche per le misure XPS, effettuate sul campione denominato *disco att.2*, era necessario portare il campione sottovuoto. Già allora era stato osservato che la depressurizzazione sembrava durare molto più del normale, come se il sistema da vuoto stesse continuando ad aspirare gas, che potremmo ipotizzare fosse H₂, che si stava liberando dal reticolo cristallino.

Sotto osservazione del SEM è stato evidente l'evolversi di modifiche alla superficie del campione, con la comparsa di una fitta serie di protuberanze.

Il test in fase gas successivo, in Figura 7.11 Prova 36, ha mostrato una riattivazione completa del disco, con prestazioni paragonabili a quelle che si erano raggiunte in precedenza, prima del trattamento acido.

I risultati della serie di prove compiute, successivamente al trattamento acido sul campione, hanno evidenziato una serie di comportamenti.

Il passaggio da una fase di quasi totale disattivazione del disco, ad una condizione di notevole attività sembra essere prevalentemente collegabile alla struttura superficiale del campione. Più la superficie viene tensionata e corrugata, maggiore l'attività che evidentemente avviene prevalentemente sui difetti (a cui è associabile il concetto di sito attivo).

L'immagazzinamento di idrogeno non avviene solo nei primissimi strati del metallo, ma prosegue in profondità. Più l'idrogeno penetra in posizioni profonde del campione, minore è l'effetto che ne risente la superficie. Solo l'idrogeno nel primissimo strato è responsabile delle protuberanze a cuneo che danno maggiore reattività al catalizzatore.

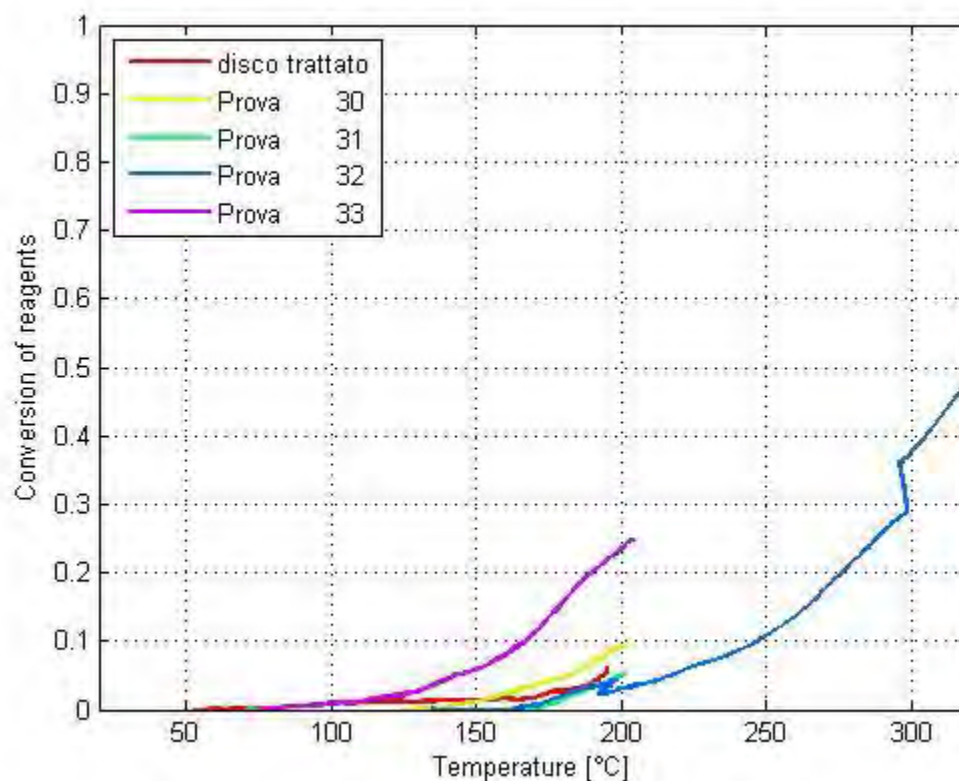


Figura 7.10. Conversione del reagente limitante H_2 con la temperatura, per la sequenza di prove nel reattore in fase gas, finalizzate alla riattivazione del disco. La sequenza cronologica delle prove riportate è Prova 25 (disco trattato), Prova 30, Prova 31, Prova 32, Prova 33.

Il trattamento acido ha presumibilmente fatto in modo di livellare l'area del disco esposta a reazione, riducendo le prestazioni reattive. Per ripristinare l'attività sono stati necessari i trattamenti descritti, attraverso i quali l'idrogeno, immagazzinato in precedenza in strati profondi del campione, è tornato in superficie.

Le prove descritte in Figura 10 e Figura 11 mettono a fuoco due fattori che riescono a richiamare l'idrogeno in superficie, ri-corrugando lo strato esposto a reazione. L'incremento di prestazioni tra la Prova 32 e la Prova 33 è connesso al ciclo termico a 350°C, segno che la temperatura gioca un ruolo chiave nel fenomeno. L'aumento di attività tra la Prova 36 e la prova 33 è dato dalla permanenza nella camera d'analisi SEM, in depressione a 0.001 bar, indice che anche la depressione ha un gran effetto.

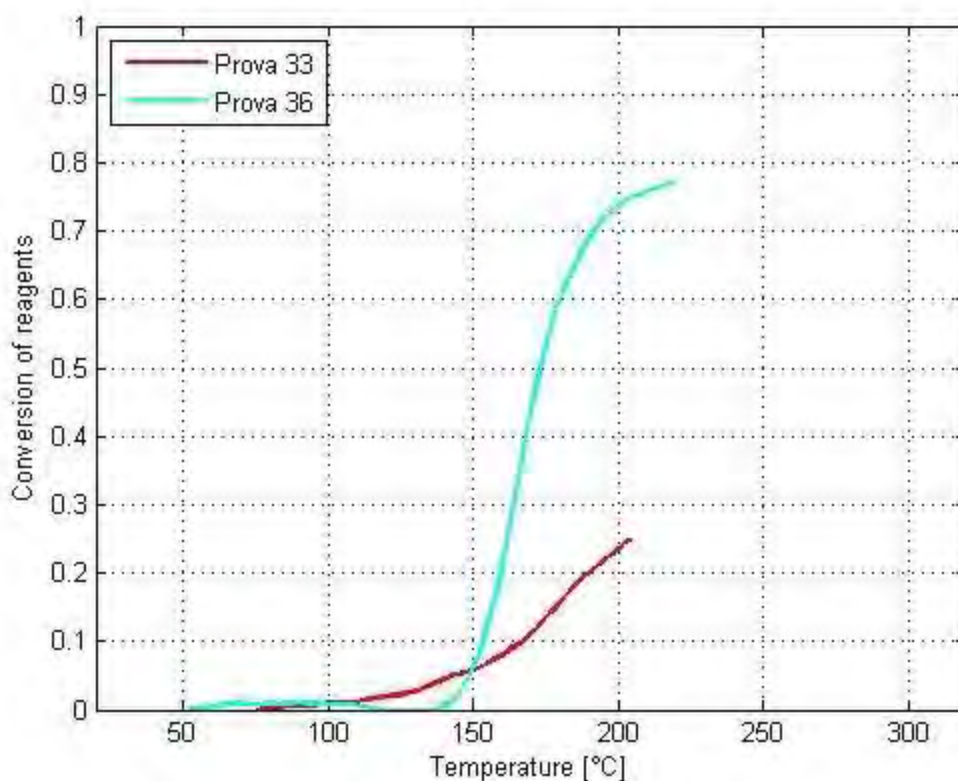


Figura 7.11. Conversione del reagente limitante H_2 con la temperatura per i test compiuti nel reattore in fase gas mediante il disco in fase di riattivazione. Tra la Prova 33 e la Prova 36 il campione è stato analizzato al SEM, rimanendo per ore sotto vuoto.

Si è cercato di indagare l'effetto della dose di idrogeno immagazzinata nel comportamento reattivo del disco catalizzatore, paragonando gli andamenti di conversione di H_2 contro temperatura di diverse prove reattive. I test riportati in Figura 7.12 sono stati condotti con il medesimo disco di palladio reso parzialmente saturo di idrogeno in modalità e quantità

differenti. PdH_{x1} ha subito un pretrattamento prolungato in atmosfera di idrogeno ed inerte N_2 , 6 ml/min di H_2 per 9 ore consecutive al 20% sul flusso totale. Decisamente minore il dosaggio di idrogeno fornito a PdH_{x2} , rimasto esposto alla stessa miscela per 90 minuti; PdH_{x3} ha subito trattamento intermedio, con la stessa miscela per 6 ore.

La temperatura di attivazione dei processi appare sempre più ritardata all'avanzare del numero di trattamenti in idrogeno subiti dal campione. Se quindi il desorbimento di idrogeno riesce a riportare la temperatura di inizio conversione al di sotto dei 50 °C, al contrario progressive esposizioni ad idrogeno, alzano sempre più la temperatura di inizio della reazione. La temperatura di attivazione sembra essere maggiormente influenzato dalla storia reattiva e di esposizione del disco, piuttosto che dalla quantità di idrogeno a cui è stato esposto nei singoli trattamenti antecedenti la reazione. L'incremento sequenziale delle temperature di inizio conversione non rispetta l'ordine crescente del volume di idrogeno assorbito dal disco.

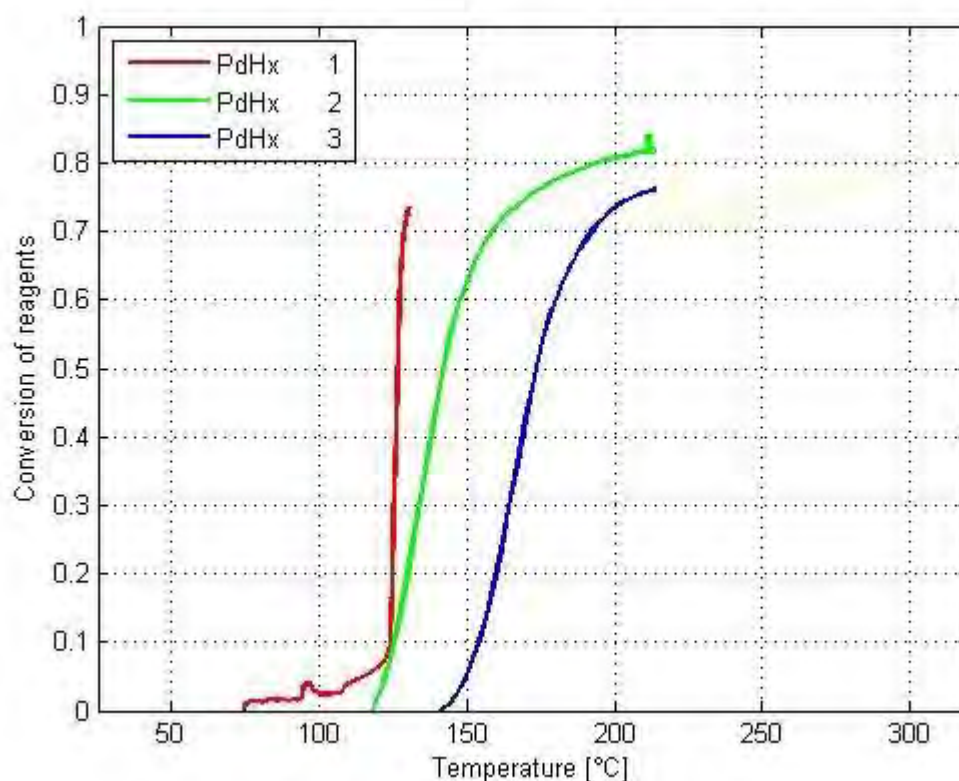


Figura 7.12. Conversione del reagente limitante H_2 con la temperatura, per test in fase gas in condizioni standard (poco sopra stechiometriche) su disco di palladio. Comparazione di test effettuati adoperando un disco sottoposto a diversi trattamenti di idrogenazione in atmosfera controllata a quantitativo di idrogeno decrescente nell'ordine disco PdH_{x1} , disco PdH_{x3} , disco PdH_{x2} .

Il punto di inizio conversione si sposta a destra sull'asse termico, ma allo stesso tempo il processo una volta attivato risulta rapido. La pendenza delle curve in Figura 7.12 è

notevolmente maggiore rispetto a quelle riportate nei grafici precedenti, in condizioni di attività senza trattamento severo di H_2 .

L'esposizione ad idrogeno sembra alzare la temperatura di innesco, ma rendere più rapido l'aumento di conversione con la temperatura, una volta iniziata la reazione.

La modificazione superficiale provocata dalla penetrazione dell'idrogeno nel reticolo, influisce in termini di concentrazione di siti attivi e di attività catalitica degli stessi. Il grado di conversione dei reagenti, valutato alla temperatura di $200^\circ C$, subisce delle oscillazioni in funzione dei trattamenti subiti dal disco e della sua storia sperimentale pregressa. In ogni caso la massima conversione raggiunta non scende mai al di sotto del 70% e non supera gli 85 punti percentuali. Non sorprende che la conversione non sia completa perché la configurazione di moto è tale da permettere un certo grado di by-pass del disco da parte della miscela reagente, che quindi non verrà mai in contatto con il catalizzatore

In conclusione i risultati ottenuti dalle prove su disco in fase gas sottolineano un'importante influenza della presenza di idrogeno nella matrice sull'andamento della conversione dei reagenti. L'interazione idrogeno-palladio sembra essere determinante sulla temperatura di attivazione del campione e sulla pendenza del profilo di conversione contro temperatura dello stesso (che è legata all'energia di attivazione), più ripido (quindi minore energia di attivazione) in funzione del rapporto H/Pd crescente.

7.2.2 Reazioni in fase liquida

Il disco di palladio policristallino è stato testato in autoclave batch, posizionato all'interno dell'apposito porta campione, sotto battente liquido di metanolo, con la superficie prescelta esposta al gorgogliamento dei gas reagenti.

Le condizioni standard per la reazione di sintesi di H_2O_2 condotta da reattore trifasico in pressione sono le medesime riportate in Tabella 7.2, utilizzate nelle prove con catalizzatori di Pd supportato su Cu.

La valutazione delle prestazioni del catalizzatore può essere, in questo caso, valutata sia sulla base della reattività generale (produzione di H_2O_2 e H_2O), sia in termini di selettività nella produzione del solo perossido di idrogeno.

Purtroppo nessuna delle prove condotte con questa configurazione catalitica ha portato alla produzione di H_2O_2 in quantità significative, quindi per un'analisi di attività ci si può basare solo sull'andamento delle analisi compiute per il sottoprodotto indesiderato H_2O .

Un incremento nella quantità di acqua nel sistema di reazione, in parallelo ad un'assenza di perossido di idrogeno, è segnale di attività catalitica, ma spostata nella direzione indesiderata del sottoprodotto acquoso.

In Figura 7.13 si riporta l'evoluzione della concentrazione ponderale di acqua durante i test di sintesi.

Le curve d'evoluzione della concentrazione di acqua nel sistema non partono dallo zero assoluto, il valore non nullo al tempo zero corrisponde alla concentrazione di acqua già presente nel metanolo liquido ambiente di reazione, all'inizio della sintesi; la titolazione del bianco avviene prima di inserire il reagente limitante idrogeno, ultimo step preliminare che stabilisce l'avvio della prova.

Il disco è stato utilizzato inizialmente nella condizione non reattiva, come per i test nel reattore in flusso di gas, dimostrando, come presumibile, una totale inattività sia nei confronti della produzione di perossido di idrogeno, sia di acqua. Il passaggio tra la condizione di *disco zero*, appena descritta, e quella di *disco att.1*, ha visto il catalizzatore di palladio coinvolto in una serie di test, all'interno del tubo di quarzo, che lo hanno portato ad una buona reattività nel reattore in fase gas. Numericamente per il *disco att.1*, i risultati di conversione del reagente limitante idrogeno, in una reazione condotta in condizioni standard nell'impianto continuo prima di passare all'impianto batch, sono sopra al 70 % alla temperatura di 200°C.

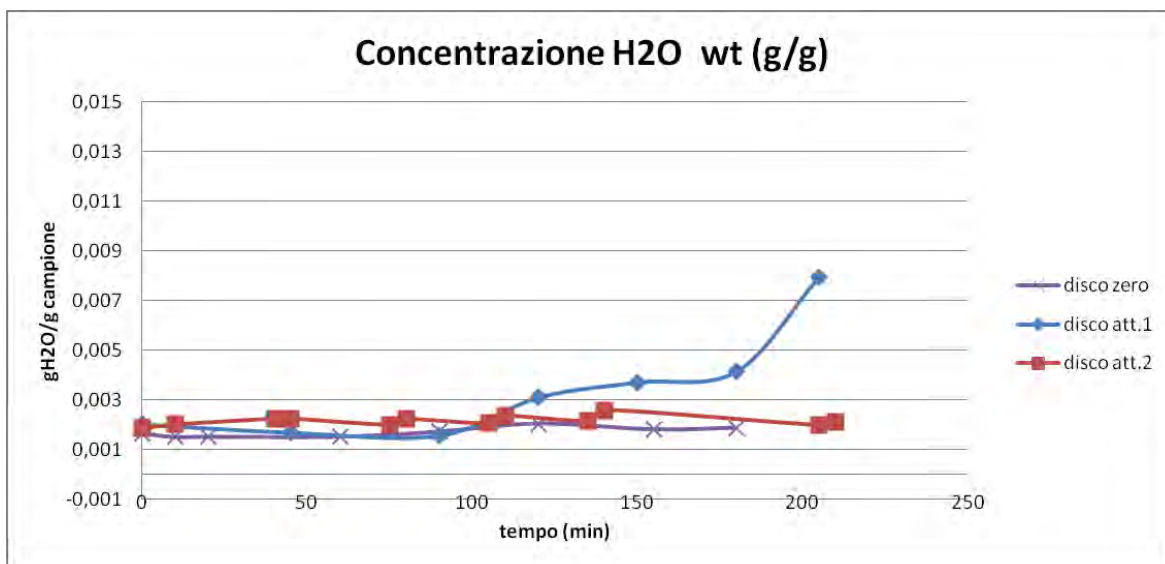


Figura 7.13. Andamento della concentrazione di H₂O nella reazione di sintesi in autoclave batch su disco di palladio policristallino. Rapporto in pressione (bar) dei reagenti N₂:O₂:H₂, 24:6:1, T 25 °C, agitazione 1000 RPM. Per l'identificazione delle specie in legenda si rimanda alla Tabella 4.5.

Purtroppo anche in questo caso la produzione di perossido di idrogeno è nulla, si ha però un aumento progressivo della presenza di acqua in autoclave al procedere della sintesi.

La presenza di numerosi siti attivi superficiali, indotta dalle tensioni generate in cicli di assorbimento e desorbimento di H_2 , rende il disco un catalizzatore attivo per la reazione tra idrogeno ed ossigeno, non selettivo nei confronti del perossido di idrogeno, ma solo per l'acqua.

A seguito di una reazione di sintesi in autoclave, durante la quale anche un flusso di ossigeno lambisce la superficie del disco, e di un successivo tempo di riposo a contatto con l'aria atmosferica, si presuppone che l'eventuale idrogeno presente abbia abbandonato la struttura metallica (effetto della presenza di ossigeno e di una pressione parziale di H_2 inferiore all'equilibrio per PdH_x). Le tensioni rilasciate portano una drastica riduzione nelle prestazioni del catalizzatore, come testato dall'andamento essenzialmente piatto dell'acqua per il *disco att.2*.

Sono stati individuati diversi fattori come causa delle modeste prestazioni catalitiche del disco nel sistema batch, pressoché nulle per l'ottenimento di H_2O_2 , ridotte per l'attività generica ad H_2O .

Nonostante il disco partecipi alla reazione immerso nel liquido, ambiente di sintesi, l'idrogeno che gorgoglia nel metanolo viene in contatto con il palladio, dando presumibilmente luogo agli stessi meccanismi di interazione in precedenza spiegati. Nell'autoclave batch si presenta però un componente aggiuntivo, la pressurizzazione dell'ambiente di reazione.

Il fattore pressione è favorevole alla scissione delle molecole di H_2 sulla superficie del palladio, al loro adsorbimento e successivo assorbimento, in strati sub superficiali del metallo, formando idruri. Mantenendo però una pressione costante al di sopra del catalizzatore si rischia che l'idrogeno, in forma atomica, penetri troppo in profondità. Se la distorsione del reticolo avviene in strati troppo distanti dal primo layer, l'increspatura superficiale e la generazione di rugosità sede di nuovi siti attivi, risulta minore. In questo caso difficilmente le prestazioni catalitiche del disco di palladio vengono influenzate dall'idrogeno immagazzinato.

La combinazione di questo possibile fenomeno con la tipologia di catalizzatore impiegato, costituito da uno spessore apprezzabile (0.5 mm) di solo palladio policristallino, amplifica il rischio che l'idrogeno penetri a livelli profondi della matrice, riducendo l'effetto di distorsione del lattice.

Inoltre per quanto riguarda il risultato negativo per il perossido di idrogeno, non si esclude a priori il sospetto che l'ambiente di reazione dell'autoclave abbia, nel corso delle reazioni condotte con i catalizzatori di Pd su Cu, subito dei trattamenti accidentali che non lo rendono più inerte al processo. La presenza di specie estranee fonti di decomposizione non

è da escludersi, sebbene si sia sottoposto il bicchiere d'acciaio a trattamento passivante in acido nitrico (10% wt) per un'ora al termine di ogni fase sperimentale per tipologia di catalizzatore.

Questi risultati negativi contrastano con quanto ottenuto molto chiaramente nella tesi di U. Rossi (⁷⁴), ma riflettono comportamenti altalenanti rilevati in un successivo lavoro di F. Bonato (⁷⁵). Per il momento le indagini in fase gas hanno dato delle indicazioni per interpretare questi fenomeni, ma le indagini fatte in questa tesi in fase liquida non sono esaustive e richiedono maggiori approfondimenti.

7.2.3 Analisi superficiale

Le conseguenze riscontrate nella reattività del disco di palladio a seguito di trattamenti in H₂ si ritiene che siano una diretta conseguenza della modificazione superficiale del catalizzatore. La penetrazione dell'idrogeno nella matrice di palladio provoca una distorsione del reticolo e l'innescarsi di tensioni interne, queste corrugano la faccia del disco esposta all'atmosfera. La rugosità superficiale è uno degli aspetti che influenza maggiormente l'attività di un catalizzatore, aumentando la concentrazione di difetti, che sono possibili siti attivi per la catalisi. I cambiamenti della specie catalitica di palladio a disposizione in funzione dell'immagazzinamento o meno di idrogeno sono stati indagati dal punto di vista della reattività nell'impianto in flusso ed in quello batch; in aggiunta si è cercato di vedere l'effetto provocato sulla struttura superficiale mediante analisi al microscopio a scansione elettronica (SEM). Purtroppo le immagini sono disponibili solo per le ultime trasformazioni del disco, successive ai trattamenti con acidi; non era ancora stata considerata questa analisi nelle prime fasi di attivazione.

In Figura 7.14 sono affiancate sul lato sinistro le immagini (a,b,c) del disco policristallino dopo il trattamento in ambiente acido che lo ha riportato in condizioni di scarsissima attività, e sulla destra le immagini (d,e, f) dello stesso disco a seguito di un trattamento controllato di riattivazione, in fase gas, in atmosfera di idrogeno (6 ore in flusso di 180 ml/min di H₂ (3%) in N₂, a 25°C). Per trasportare il disco dal reattore in fase gas, dove ha sede la fase di immagazzinamento di idrogeno, al laboratorio di analisi del campione, si è scelto di mantenere il disco all'interno del tubo di quarzo. Questo, estratto dal forno e staccato dalle alimentazioni dell'impianto, viene sigillato alle estremità con parafilm il più velocemente possibile, evitando la permanenza eccessiva in aria.

La superficie del campione in Figura 7.14 a) appare striata in modo regolare lungo una singola direzione, effetto di una lavorazione meccanica nella fase di creazione del pezzo. Tale striatura, serie di creste e avvallamenti consecutivi, è interpretabile come

⁷⁴ (28) U. Rossi, Tesi di laurea Magistrale, 2011/2012.

⁷⁵ (29) F. Bonato, Tesi di laurea Magistrale, 2012/2013.

un'irregolarità macroscopica caratteristica del disco policristallino commerciale, che non ha alcuna influenza sullo sviluppo degli idruri studiato. Le immagini riportate ad ingrandimenti maggiori (b, 7 μm e c, 3.5 μm) evidenziano una struttura fitta di rugosità microscopiche ordinate, orientate secondo diversi piani, struttura tipica del reticolo policristallino del metallo. L'attacco acido ha debolmente livellato la superficie lasciando esposta la struttura del policristallo, senza tensionamenti provocati da agenti estranei (come l'idrogeno)

Nelle Figure 7.14 d, e ed f, successive al trattamento in idrogeno sono visibili chiaramente delle forme chiare, disposte prevalentemente nelle fasce di avvallamento della struttura striata. Si tratta di protrusioni causate dall'assorbimento di idrogeno e dalla formazione di idruri, negli strati superiori del disco. Aspetto interessante sta nel fatto che le cuspidi appuntite che nascono dal tensionamento dei piani reticolari, non sono state visibili all'inizio dell'analisi SEM. E' stato necessario del tempo affinché la faccia del disco di increspasse, dovuto all'intervallo richiesto per il raggiungimento della superficie da parte di specie idrogeno assorbite in profondità.

Le analisi sono appositamente state effettuate ad ingrandimenti differenti del campione, in modo da poter stimare un ordine di grandezza di tali protuberanze reticolari che si formano. Approssimativamente le sporgenze, che si elevano come cuspidi del reticolo, hanno dimensioni dell'ordine delle centinaia di nm, informazione estrapolata dalle Figure 7.16.

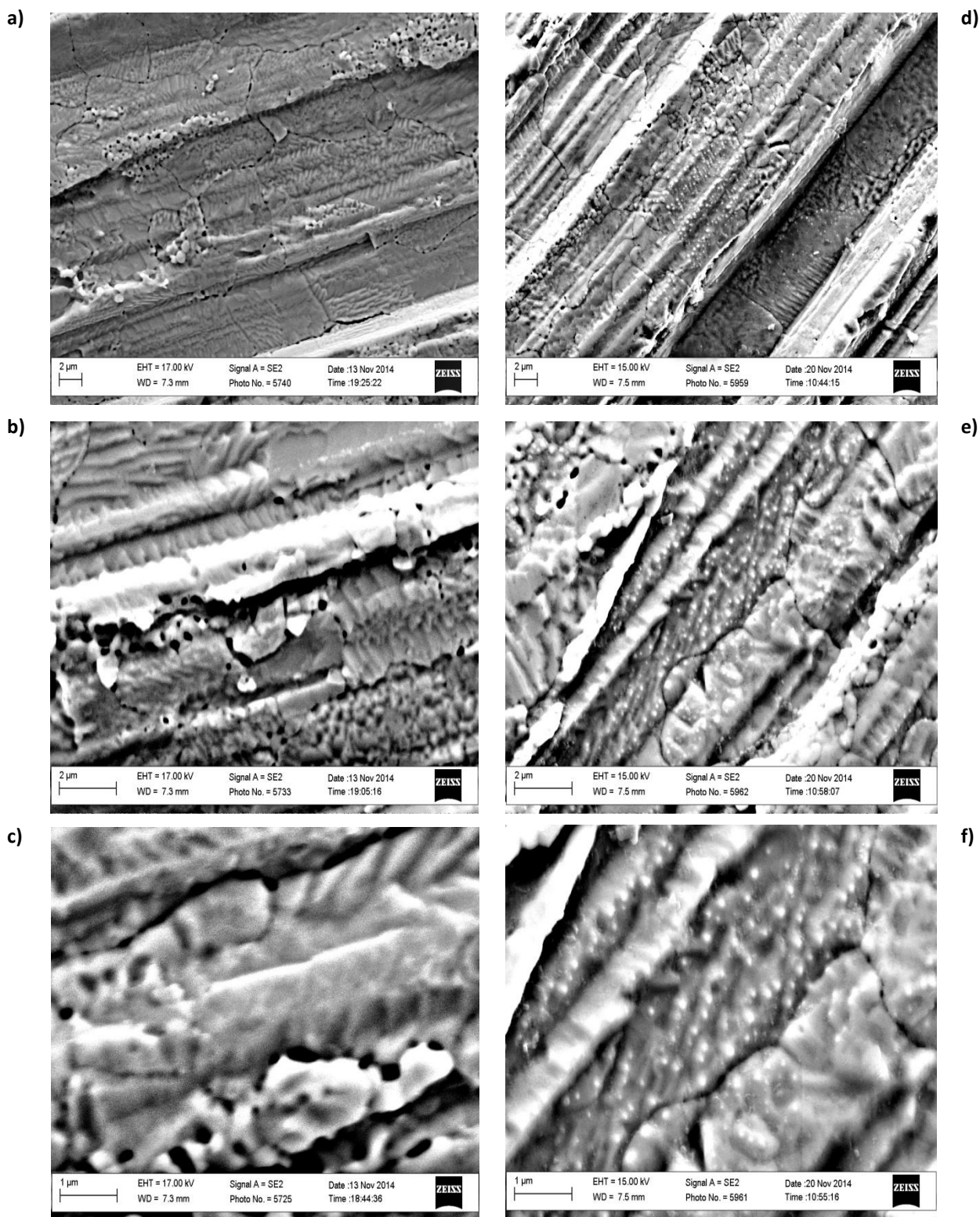


Figura 7.14. Immagini SEM a diversi ingrandimenti del disco di palladio policristallino, nella condizione di minima attività post trattamento in acido(a, b e c), e a seguito di un trattamento controllato di immagazzinamento di idrogeno, 6 ore in flusso totale di 190 ml/min di H₂(9%) in N₂ in fase gas, a 25°C (d, e ed f). Le strutture bianche stellate sono l'effetto dei tensionamenti superficiali provocati dall'idrogeno penetrato nel reticolo di Pd, intrappolato in profondità e in seguito riaffiorato nei primissimi strati del metallo.

7.2.4 Assorbimento e desorbimento di H_2

Durante la serie di test sperimentali, condotti nel sistema reattivo in flusso in fase gas, si sono effettuate prove di assorbimento controllato di idrogeno, con lo scopo di indagare la modifica di reattività provocata da tale molecola. Oltre all'immagazzinamento si è monitorato in un caso anche il desorbimento della medesima specie, in specifico, facendo riferimento alla Figura 7.8, nel passaggio tra la condizione *disco PdH_x1* e lo stato *disco att.4*

In Figura 7.15 si può osservare l'andamento del rilascio spontaneo di idrogeno nel tempo subito dal disco in flusso di inerte (194 ml/min), inizialmente a temperatura ambiente e successivamente al di sopra dei 120°C. Il desorbimento sembra ripetersi in fasi, con coppie di pulsivi ravvicinati di geometria simile, con emissioni che sembrano diradarsi nel tempo a parità di temperatura.

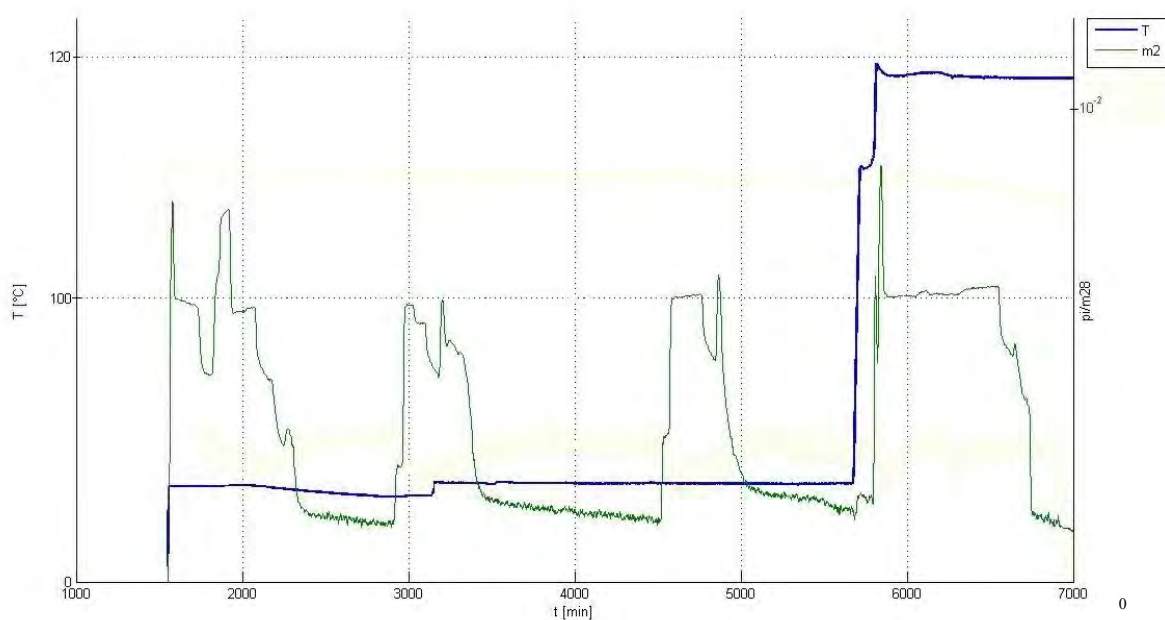


Figura 7.15. Rilascio di H_2 (traccia verde, massa 2amu) dal disco di palladio policristallino, precedentemente sottoposto a fasi di immagazzinamento in H_2 e di reazione nel sistema reattivo in flusso di gas. Fase intermedia tra i test di reattività per disco PdH_x-2 e disco attivato-3. I segnali sono riportati in termini di pressioni parziali di ciascuna specie nel tempo.

Il primo pulso ha inizio con un picco istantaneo che rapidamente libera una gran quantità di H_2 , segue una fase ad emissione minore, dove il rilascio si attenua lentamente all'inizio e successivamente crolla più rapido. Il secondo pulso compare dopo qualche ora dal primo, emettendo nella stessa modalità.

Mantenendo il catalizzatore termostato a 25 °C, diverse ore dopo il primo rilascio sia si ha la stessa configurazione di rilascio, anche se con picchi meno intensi del primo rilascio. Tale situazione si ripete due volte nell'intervallo monitorato. Si nota come il tempo che intercorre tra una serie di doppi picchi d'emissione di idrogeno dal disco e la successiva aumenti progressivamente.

Aumentando la temperatura oltre i 100°C si anticipa il successivo step di rilascio, aumentandone l'intensità. L'effetto della temperatura sembra accelerare il processo con cui il disco espelle l'idrogeno, sia nel picco iniziale sia nella fase di emissione che lo segue, più dilungata nel tempo.

L'andamento di desorbimento descritto è perfettamente in linea con le caratteristiche di interazione tra idrogeno e palladio, analizzate nel Capitolo 3. L'immagazzinamento di idrogeno è reversibile, e pertanto una permanenza in atmosfera priva di H₂ rende visibile un rilascio delle molecole di H₂. Tale fuoriuscita avviene in un tempo prolungato se a temperatura ambiente, mentre si velocizza aumentando la temperatura del sistema.

Rispetto alla letteratura, il rilascio osservato sembra essere molto meno facile e discontinuo in maniera poco prevedibile.

Presumibilmente l'emissione di H₂, che ritorna in fase gas, avviene in fasi successive in funzione della profondità alla quale l'idrogeno è penetrato nel reticolo, e della forza con la quale si è legato al palladio nel formare le specie idruro. Prima, con il primo picco a maggiore intensità, sfugge alla matrice metallica l'idrogeno degli idruri superficiali, poi anche gli idruri sub-superficiali del primo bulk vengono distrutti liberando H₂, identificato del secondo picco della coppia. Una volta esaurita la dose di idrogeno intrappolata nello strato superiore del disco è necessario del tempo affinché gli atomi penetrati più in profondità diffondano e risalgano tra le vacanze del reticolo metallico. Quando il livello superficiale e sub-superficiale sono nuovamente saturi di idrogeno l'emissione riprende, seguendo gli stessi step illustrati, spiegazione della geometria simile dei picchi.

Mantenendo il campione saturo di idruri ad alta temperatura la rottura dei legami Pd-H è facilitata, e gli atomi di idrogeno liberi diffondono con maggiore facilità nella matrice metallica, raggiungendo in quantità elevata la superficie.

Il fenomeno del rilascio delle specie idrogeno precedentemente immagazzinate nel reticolo del palladio metallico è stato osservato qualitativamente anche attraverso le analisi al microscopio a scansione elettronica, SEM.

Mediante questa analisi si è riusciti, da un lato ad attestare la modificazione superficiale del disco in funzione della presenza di idrogeno, dall'altro ad identificare l'influenza notevole del parametro pressione nel processo di desorbimento.

Per effettuare la misura con tale strumento il campione viene inserito in una camera depressurizzata a 0.001 bar. Questa situazione di vuoto favorisce la riemersione degli

atomi di idrogeno intrappolati nella matrice, anche in profondità, accelerando l'intero meccanismo di rilascio.

In Figura 7.16 sono riportate due immagini dello stesso campione disco di palladio, durante la medesima sessione di analisi al microscopio a scansione elettronica. La Figura 7.16a è relativa al campione osservato pochi minuti dopo l'immissione nella camera di analisi, mentre la Figura 7.16b rappresenta lo stesso disco, ripreso nell'intorno della medesima area, dopo due ore di campionamenti.

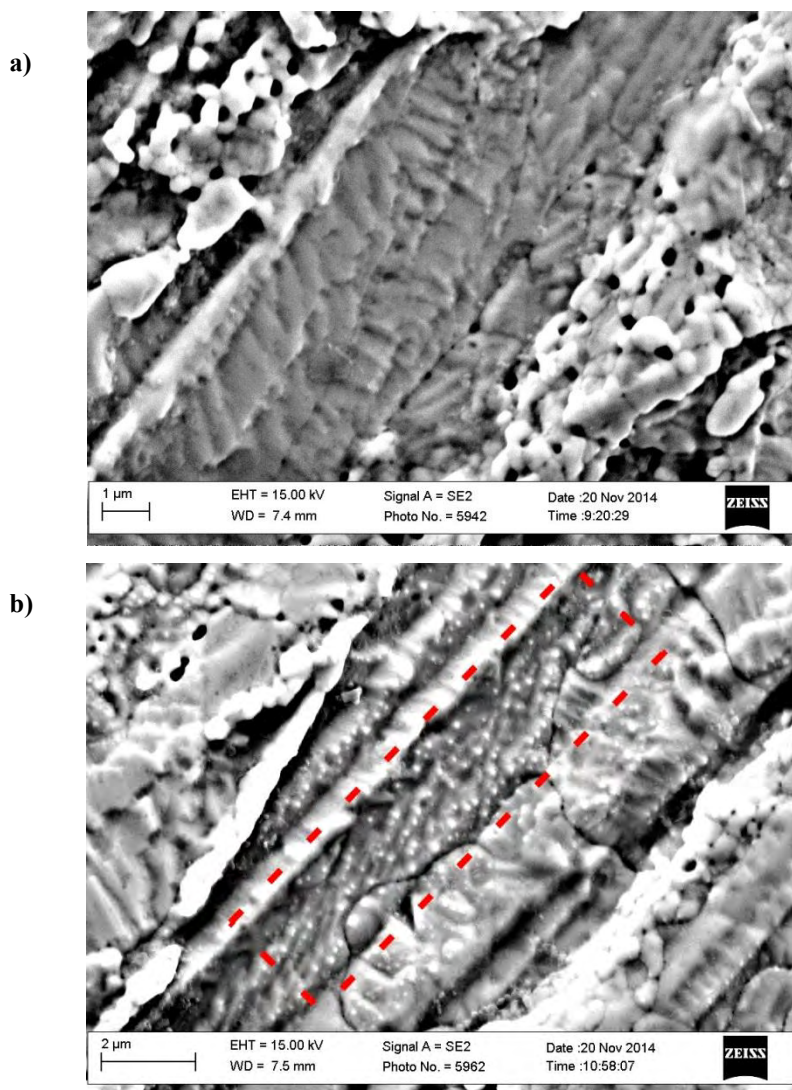


Figura 7.16. Immagini SEM del disco di palladio policristallino a seguito di un trattamento controllato di immagazzinamento di idrogeno, 6 ore in flusso totale di 190 ml/min di H_2 (3%) in N_2 in fase gas, a 25°C. a) Immagini dopo pochi minuti dall'immissione nella camera in depressione; b) immagini dopo due ore di campionamenti all'interno della camera del SEM. Le strutture bianche stellate sono l'effetto dei tensionamenti superficiali provocati dall'idrogeno penetrato in profondità nel reticolo di Pd e portato in superficie mediante l'effetto di aspirazione provocato dalla bassa pressione della camera d'analisi.

Come visto in precedenza il disco presenta una matrice rugosa e striata in una direzione, le increspature più sporgenti sono zone molto porose, visibili nell'angolo destro della Figura 7.16a, mentre gli avvallamenti presentano una struttura regolare, con piani orientati in diverse direzioni, presumibilmente riflesso su grande scala del reticolo policristallino del metallo. Dopo un'ora, Figura 7.16b, si assiste ad una notevole modifica di tale configurazione; le increspature assumono tratti meno porosi, i fori sembrano chiudersi

progressivamente a seguito del propagarsi di un rigonfiamento interno. Gli avvallamenti risultano costellati di piccole strutture chiare puntiformi, sporgenze che nascono in corrispondenza di ciascun piano orientato identificato in precedenza. Il rettangolo rosso tratteggiato in Figura 7.16b evidenzia la zona dove sono visibili tali corrugamenti a punta provocati dagli atomi di idrogeno risaliti nello strato superficiale del palladio.

In Figura 7.17 si riportano le immagini al microscopio a scansione elettronica a due ingrandimenti maggiori, focalizzate nelle aree del disco maggiormente modificate dalle cuspidi che si creano al passare del tempo.

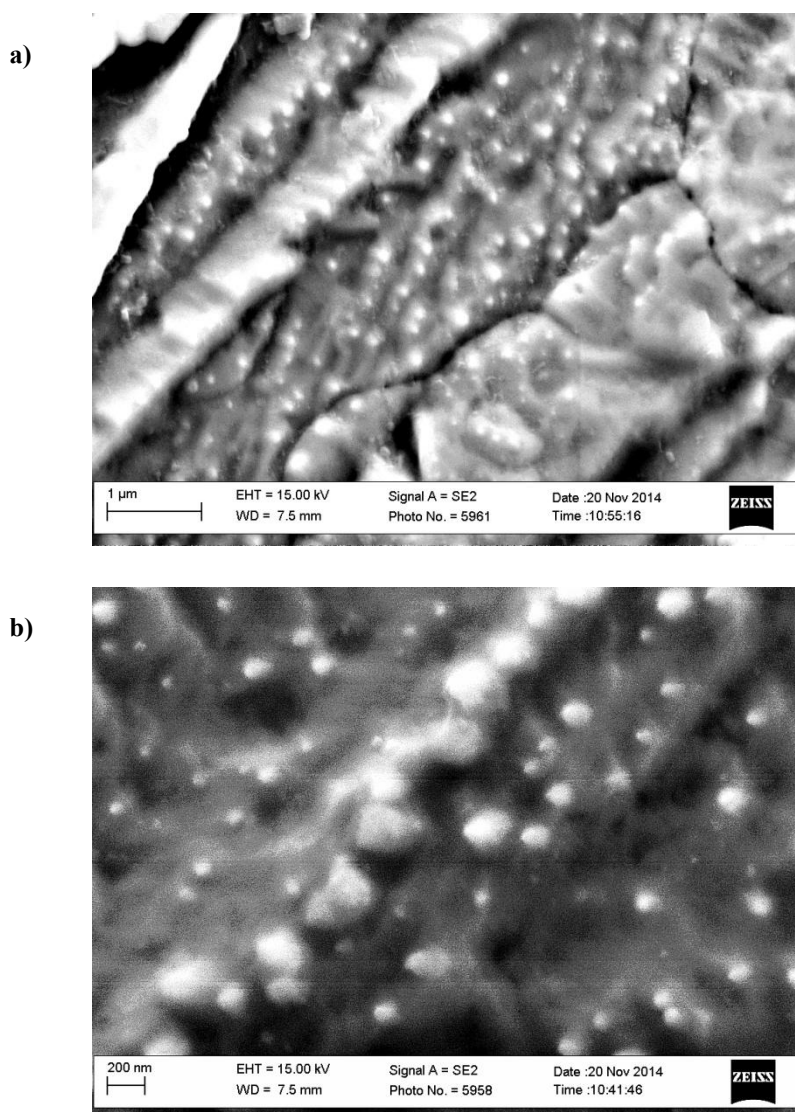


Figura 7.17. Immagini SEM del disco di palladio policristallino a seguito di un trattamento controllato di immagazzinamento di idrogeno, 6 ore in flusso totale di 190 ml/min di H_2 (3%) in N_2 in fase gas, a 25°C, dopo due ore in camera d'analisi in depressione a) Ingrandimento a 7 μm b) ingrandimento a 2.8 μm . Le strutture bianche stellate sono l'effetto dei tensionamenti superficiali provocati dall'idrogeno penetrato in profondità nel reticolo di Pd e portato in superficie mediante l'effetto di aspirazione provocato dalla bassa pressione della camera d'analisi.

I risultati sperimentali ottenuti dimostrano come il fenomeno del desorbimento di idrogeno dalla matrice di palladio sia influenzato da più fattori. Dall'atmosfera alla quale viene esposto il campione ricco di idrogeno immagazzinato, che deve essere o completamente inerte o costituita da una miscela di inerte e ossigeno, ma priva di idrogeno. Dalla temperatura alla quale viene mantenuto il disco di palladio, dimostrando un rilascio di

idrogeno velocizzato al crescere della temperatura del sistema; dalla pressione alla quale viene sottoposto il campione, riscontrando un'accelerazione del fenomeno in condizioni di depressione a 0.001 bar.

I risultati esposti fino a questo punto, relativi all'immagazzinamento di idrogeno e al successivo rilascio della molecola, forniscono una visione solo semiquantitativa del fenomeno.

Per approfondire e cercare di quantificare l'assorbimento e il desorbimento, in funzione del tempo e della temperatura del sistema, si è provato ad effettuare un'analisi termo gravimetrica in atmosfera controllata. In Figura 7.18 lo strumento in funzione durante l'analisi.

La tecnica TGA (Thermo-Gravimetric-Analysis) consiste nella misura delle variazioni nel tempo del peso di un campione esposto ad una certa atmosfera in un ambiente la cui temperatura può essere modificata con una scansione programmata. La variazione della massa, causata dall'assorbimento di gas se positiva e dallo sviluppo se negativa, viene registrata in funzione del tempo e correlata alle condizioni (temperature composizione della miscela) esistenti in ogni istante.

Tabella 7.7. Sequenza di fasi impiegate nell'analisi termo gravimetrica (TGA) del processo di adsorbimento e desorbimento di idrogeno in un campione palladio sotto forma di disco.

FASE	TEMPERATURA	ATMOSFERA	ΔT	ml/min
1	25 °C	N ₂ (ml/min)	15 min	100
2	25°C	H ₂ (ml/min)	30 min	100
3	25 °C	N ₂ (ml/min)	60 min	100
4	200 °C	N ₂ (ml/min)	60 min	100

Le misure vengono effettuate con una termobilancia (costituita da una microbilancia elettronica, un forno a temperatura programmabile ed un dispositivo di controllo che permette di scaldare e pesare il campione contemporaneamente).

Il disco di Pd, pesato e poi sospeso dalla bilancia nel forno, è stato sottoposto ad una sequenza termica in flusso alternato di idrogeno ed inerte, al fine di monitorare l'entrata e l'uscita di H₂ dalla matrice metallica.

In Tabella 7.7 sono riportati in successione gli step dell'analisi TGA effettuata, specificando temperature e atmosfera di gas utilizzata.

Le rampe termiche, impiegate per i passaggi tra le fasi isoterme, sono di 15°C/min, l'intero esperimento è stato condotto alla pressione di 1.4 bar

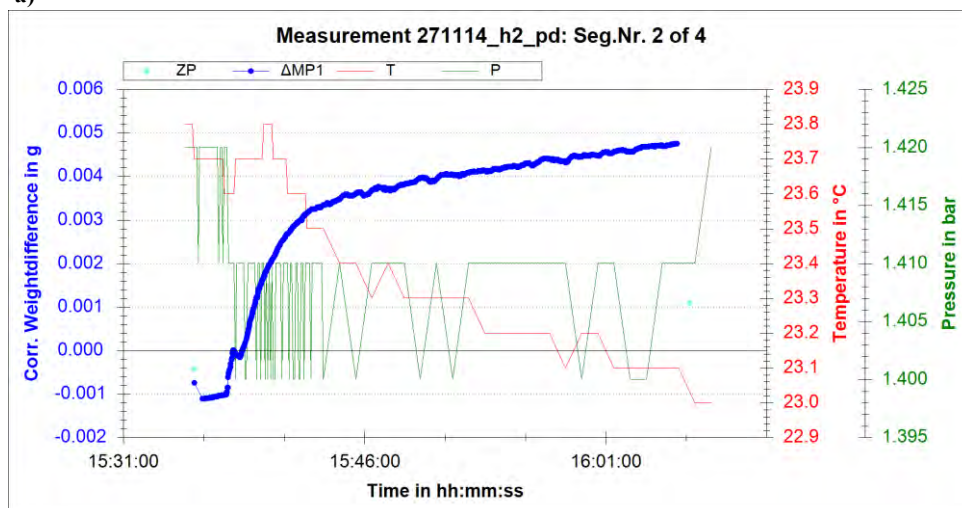
I cambiamenti di temperatura e di flussi gassosi che differenziano le fasi della prova creano delle variazioni nella densità dell'atmosfera di misura interna. Tali modifiche di densità influiscono sulle misure di peso poiché modificano la spinta di galleggiamento; vengono percepite dalla microbilancia e registrate come variazioni in peso. Per poter avere dei dati coerenti, indipendenti dalla modifica di densità dell'ambiente di misura, si effettua una misura in bianco pre analisi. Questa prevede di seguire l'andamento gravimetrico in assenza di campione effettuando gli stessi step che saranno eseguiti nella prova effettiva (temperature, tempi e flussi analoghi).

In Figura 7.19 si riportano le curve termogravimetriche della misura in bianco, suddivise in tre distinti pannelli a) fase 1, b) fase 2 e fase 3, fase 4. Le fasi sono quelle riassunte nella Tabella 7.7. La medesima tipologia di grafici per la prova con il disco di palladio è invece riportata in Figura 7.20. La suddivisione delle figure è la medesima (a) fase 1, b) fase 2 e fase 3, c) fase 4).

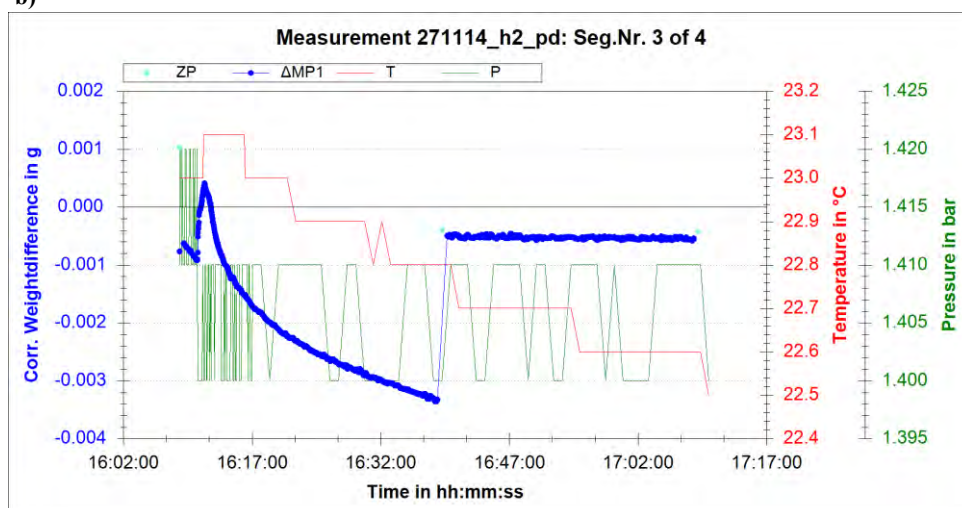


Figura 7.18 Strumento per l'analisi TGA (Thermo-Gravimetric-Analysis) in funzione durante la prova.

a)



b)



c)

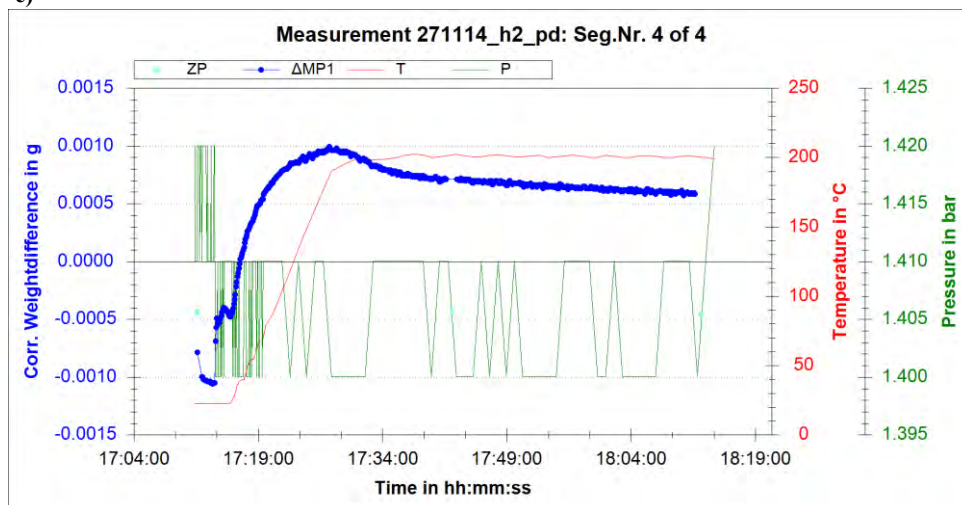


Figura 7.19. Curva TG relativa all'analisi termo gravimetrica del processo di adsorbimento e desorbimento di idrogeno in assenza di campione, misurazione in bianco per monitorare le variazioni in peso dovute a modifiche interne di densità al variare della composizione da N_2 a H_2 e della Temperatura del sistema . Si distinguono le fasi del processo elencate in Tab 7.7: fase 1 (a), fase 2 e fase 3(b), fase 4(c).

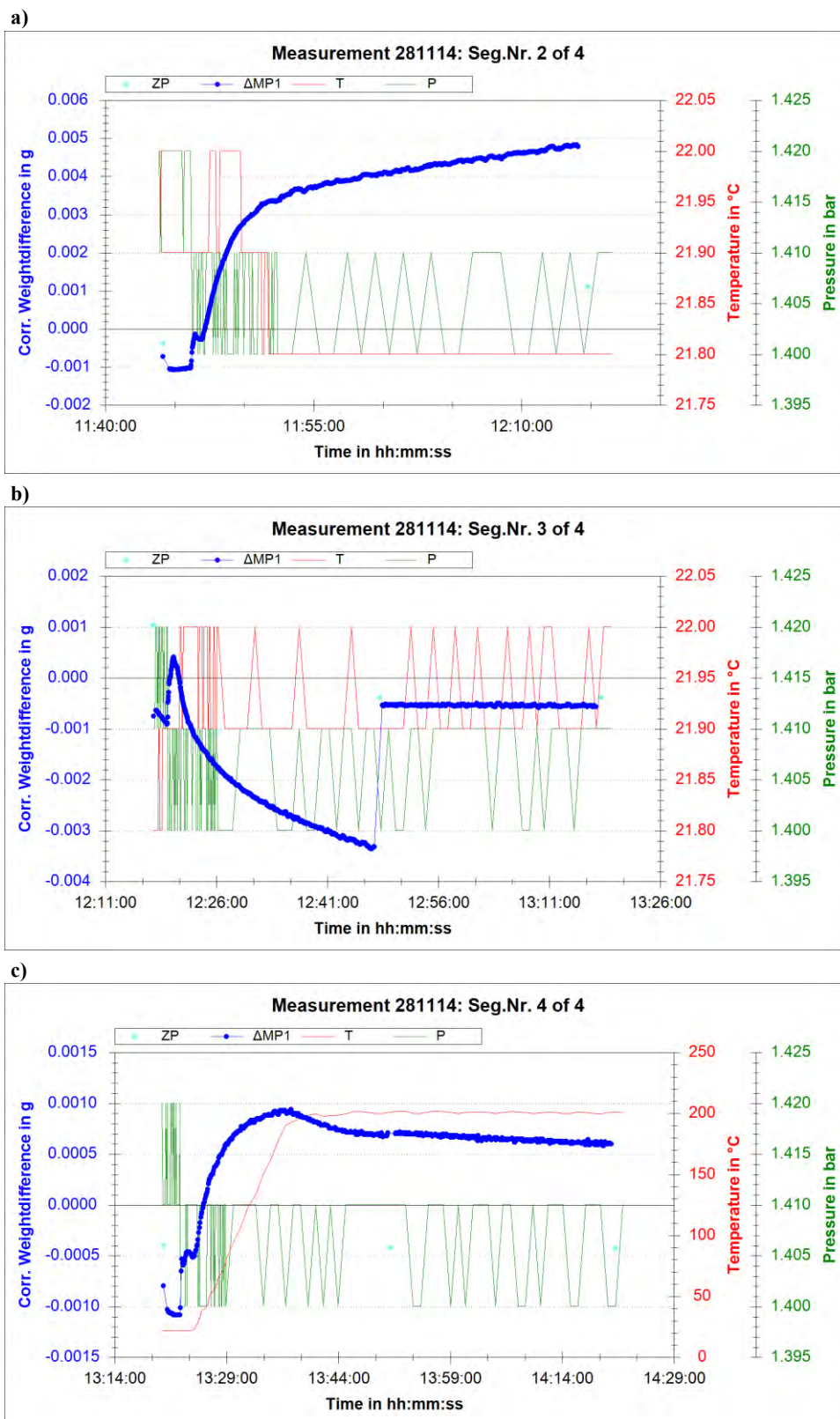


Figura 7.20. Curva TG relativa all'analisi termo gravimetrica del processo di adsorbimento e desorbimento di idrogeno in un campione disco di palladio. Si distinguono le fasi del processo elencate in Tab 7.7: fase 1 (a), fase 2 e fase 3(b), fase 4(c).

Come facilmente visibile dal confronto dei grafici, non compare alcuna differenza significativa tra le misurazioni in assenza o in presenza del campione di palladio.

Una stima in peso della quantità di idrogeno che il campione disco di palladio (peso proprio 0.5 g) potrebbe assorbire, ipotizzando un assorbimento ideale 1:1 molare, è dell'ordine dei 10 mg. Le variazioni in peso registrate dalla bilancia durante la prova in bianco, Figura 7.19, dovute esclusivamente alle variazioni di densità dell'atmosfera di misura, variano dai 2 ai 6 mg. Si tratta di una percentuale notevole se confrontata con i 10 mg massimi visibili in un fenomeno di assorbimento e desorbimento dal campione in uso.

Trattandosi di idrogeno, elemento molto leggero, le differenze in peso registrate sono minime, ai limiti della sensibilità strumentale. Si conferma che ricavare dei dati quantitativi per via gravimetrica non è facile.

Conclusioni

Il lavoro di tesi svolto vuole porsi come strumento di collegamento tra due aspetti largamente indagati in ambito sperimentale riguardanti il comportamento combinato di idrogeno e palladio metallico. Il palladio ha la proprietà di immagazzinare nel suo reticolo cristallino l'idrogeno in forma atomica; il meccanismo avviene attraverso una serie di step di adsorbimento e successivo assorbimento, fino alla formazione di specie idruro PdH_x . Aspetto fondamentale è giocato dalla reversibilità del processo e dal possibile desorbimento successivo di idrogeno. Parallelamente il palladio metallico è una specie catalitica molto usata per reazioni di idrogenazione. L'obiettivo del lavoro sperimentale è stato valutare come le prestazioni reattive del palladio siano influenzate dalla capacità del metallo di immagazzinare H_2 nel reticolo e rilasciarlo successivamente. Una possibile modificazione dell'attività in funzione di fenomeni di assorbimento subsuperficiali porta alla necessità di stimare l'effetto superficie/volume del catalizzatore di palladio, attivo in corrispondenza dell'area esterna, ma influenzato da un effetto bulk interno.

Per tale ragione si è inizialmente cercato di produrre catalizzatori con diverso rapporto superficie/volume, sotto forma di film, depositando palladio su un supporto di rame, con l'obiettivo di poter monitorare la differente attività in funzione dello spessore di metallo depositato. I catalizzatori sono stati prodotti mediante deposizione chimica e successivamente elettrochimica, e adoperando due geometrie differenti (fasce e lamine).

Si sono utilizzati due tipi di reattori per le misure di attività:

1. un autoclave batch per reazioni trifasiche (catalizzatore solido in ambiente liquido con reagenti gassosi), operante in pressione
2. un reattore in flusso in fase gas a pressione atmosferica.

Nel primo sistema si è studiata la selettività della reazione di H_2 e O_2 a dare perossido di idrogeno piuttosto che H_2O . Sono stati utilizzati H_2 e O_2 gassosi in ambiente liquido di metanolo. Nel sistema in flusso si è monitorata la conversione di H_2 e O_2 nella reazione di combustione ad acqua.

I risultati sperimentali con i catalizzatori di Pd supportato su rame hanno dimostrato un incremento di attività in funzione del palladio depositato, in entrambi i reattori, ma non sono stati soddisfacenti per gli obiettivi preposti. Il sistema di reazione batch ha fornito risultati minimi in termini quantitativi di perossido di idrogeno prodotto, poco consistenti paragonati al rispettivo errore sperimentale di misura.

Al contrario il reattore in flusso in fase gas ha mostrato un'ottima sensibilità alle misure dimostrandosi un valido strumento per i test di reattività successivi.

Analisi superficiali condotte sui campioni Pd/Cu testati hanno mostrato una deposizione di palladio non conforme ai parametri richiesti per l'indagine. La deposizione del metallo sui campioni non è uniforme, ma presenta una crescita a cluster non omogenea, per quanto riguarda le specie depositate chimicamente. Nei campioni depositati per via elettrochimica il palladio è presente in forma metallica, ma al di sotto di uno strato coprente di ossido di rame.

A fronte delle difficoltà di produrre film uniformi con spessore controllabile di palladio, su un supporto chimicamente inerte per la reazione campione, si è considerato di approfondire il meccanismo di interazione fra catalisi e idruri con un disco di puro palladio policristallino.

Il disco è stato testato in entrambi i reattori, batch e continuo, in diverse condizioni di assorbimento di idrogeno. I test di sintesi diretta di perossido di idrogeno non hanno dato risultati significativi in termini di produzione di H_2O_2 nonostante in lavori di tesi precedenti si fossero ottenute buone prestazioni. Va tuttavia osservato che anche nei precedenti lavori si riscontravano andamenti altalenanti poco prevedibili. Possibili giustificazioni sono emerse dai successivi esperimenti in fase gas. Sembra esserci un incremento di attività nei confronti della produzione di H_2O in funzione del grado di idrogeno immagazzinato nel reticolo metallico. Si sottolineano ad ogni modo le notevoli incertezze delle misure di produttività (di H_2O_2 e H_2O) incontrate nel sistema di reazione trifasico. Per questa ragione gran parte all'attività sperimentale si sono indirizzate sulla fase gas.

Le prove nel reattore continuo in fase gas hanno mostrato un incremento dell'attività del disco all'aumentare della quantità di idrogeno assorbita.

Le prestazioni di un disco attivato vedono una conversione di idrogeno limite tra 70 e 80 % alla temperatura di 200°C.

Le curve di conversione contro temperatura si modificano notevolmente in funzione dell'idrogeno presente nel metallo: per le prove su disco ricco di H_2 nel reticolo la conversione inizia a temperature maggiori e l'aumento di reattività con la temperatura più marcato. Per converso, il desorbimento di idrogeno dal disco sembra provocare una riduzione dell'attività catalitica e un rallentamento del processo. Il desorbimento avviene in dosi esigue (e quindi con rispettive minime variazioni nelle prestazioni catalitiche) lasciando il disco in atmosfera ambiente. Si è verificato come sia possibile amplificare quantitativamente il rilascio prolungando il tempo di esposizione in atmosfera a temperatura ambiente, e come sia possibile velocizzarlo alzando la temperatura o depressurizzando l'ambiente in cui si trova il campione di palladio.

La causa della variazione del comportamento del palladio in funzione della presenza di idrogeno assorbito è stata ricercata mediante analisi superficiale del campione.

Immagini al microscopio a scansione elettronica dimostrano come il disco di palladio privo di idrogeno immagazzinato presenti una struttura superficiale nettamente diversa rispetto alla condizione post assorbimento. L'idrogeno che penetra nella matrice di palladio tensiona la superficie corrugandola e provocando l'insorgere di una serie di asperità. Questo presumibilmente aumenta la difettosità superficiale e quindi incrementa le prestazioni catalitiche. L'increspatura microscopica della superficie è un effetto provocato dall'idrogeno assorbito nei primi strati del metallo. Quando una notevole dose di idrogeno viene fornita, H_2 penetra in strati più profondi di Pd, facendo risentire meno gli effetti delle distorsioni in superficie; solo un'azione termica o un effetto di depressurizzazione del sistema sono in grado di riportarlo in prossimità del layer superficiale, per sfruttare i benefici catalitici del corrugamento che provoca. Il collegamento diretto tra rugosità superficiale, quindi numerosità dei siti attivi, e attività catalitica è dimostrato inoltre dal crollo delle prestazioni reattive riportato dal disco post trattamento in ambiente acido, in cui la superficie è stata sicuramente livellata.

In conclusione il lavoro sperimentale svolto ha confermato l'esistenza di un legame tra le prestazioni del palladio come catalizzatore e il grado di assorbimento di idrogeno nella matrice metallica. La variazione di reattività è legata alla modificazione superficiale che l'idrogeno provoca nel momento in cui viene assorbito nel reticolo. Come l'immagazzinamento di idrogeno nel palladio è un fenomeno reversibile, così le prestazioni del catalizzatore possono variare da livelli minimi fino a prestazioni notevoli, in funzione del grado di assorbimento (quantità e profondità) indotto.

Bibliografía

1. V.R. Choudhary, C. Samanta, T.V. Choudhary, *Direct oxidation of H₂ to H₂O₂ over Pd-based catalysts: Influence of oxidation state, support and metal additives*, Science Direct, Applied Catalysis A: General 308 (2006) 128–133
2. Qingsheng Liu, Jack H. Lunsford, *Controlling factors in the direct formation of H₂O₂ from H₂ and O₂ over a Pd/SiO₂ catalyst in ethanol*, Science Direct, Applied Catalysis A: General 314 (2006) 94–100.
3. Chanchal Samanta, Vasant R. Choudhary, *Direct synthesis of H₂O₂ from H₂ and O₂ and decomposition/hydrogenation of H₂O₂ in an aqueous acidic medium over halide-modified Pd/Al₂O₃ catalysts*, Science Direct, Applied Catalysis A: General 330 (2007) 23–32.
4. R. Dittmeyer, L. Bortolotto, *Modification of the catalytic properties of a Pd membrane catalyst for direct hydroxylation of benzene to phenol in a double-membrane reactor by sputtering of different catalyst systems*, Science Direct, Applied Catalysis A: General 391 (2011) 311–318
5. S. Sterchelea, P. Biasi, P. Centomo, P. Canton, S. Campestrini, T. Salmi, M. Zecca, *Pd-Au and Pd-Pt catalysts for the direct synthesis of hydrogenperoxide in absence of selectivity enhancers*, Science Direct, Applied Catalysis A: General 468 (2013) 160–174.
6. S. Abate, S. Perathoner, C. Genovese, G. Centi, *Performances, characteristics and stability of catalytic membranes based on a thin Pd film on a ceramic support for H₂O₂ direct synthesis*, Desalination 200 (2006) 760–761.
7. Takashi Deguchi, Masakazu Iwamoto, *Reaction mechanism of direct H₂O₂ synthesis from H₂ and O₂ over Pd/C catalyst in water with H⁺ and Br⁻ ions*, Science Direct, Journal of Catalysis 280 (2011) 239–246.
8. Takashi Deguchi, Hitoshi Yamano, Masakazu Iwamoto, *Dynamics of direct H₂O₂ synthesis from H₂ and O₂ on a Pd nano-particle catalyst protected with polyvinylpyrrolidone*, Science Direct, Journal of Catalysis 287 (2012) 55–61.
9. Teresa Moreno, Juan García-Serna, María José Cocero, *Decomposition reaction of H₂O₂ over Pd/C catalyst in an aqueous medium at high pressure: Detailed kinetic study and modeling*, Science Direct, J. of Supercritical Fluids 57 (2011) 227–235.
10. Teresa Moreno Rueda, Juan García Serna*, María José Cocero Alonso, *Direct production of H₂O₂ from H₂ and O₂ in a biphasic H₂O/scCO₂ system over a Pd/C catalyst: Optimization of reaction conditions*, Science Direct, J. of Supercritical Fluids 61 (2012) 119–125.

11. V.R. Choudhary , C. Samanta, T.V. Choudhary, *Factors influencing decomposition of H₂O₂ over supported Pd catalyst in aqueous medium* , Science Direct, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 260 (2006) 115–120.
12. Irene Huerta, Juan García-Serna*, María José Cocero, *Hydrogenation and decomposition kinetic study of H₂O₂ over Pd/C catalyst in an aqueous medium at high CO₂ pressure*, Science Direct, J. of Supercritical Fluids 74 (2013) 80– 88.
13. Salvatore Abate, Gabriele Centi, Siglinda Perathoner, Francesco Frusteri, *Enhanced stability of catalytic membranes based on a porous thin Pd film on a ceramic support by forming a Pd–Ag interlayer*, Science Direct, Catalysis Today 118 (2006) 189–197.
14. Salvatore Abate, Siglinda Perathoner, Gabriele Centi, *Deactivation mechanism of Pd supported on ordered and non-ordered mesoporous silica in the direct H₂O₂ synthesis using CO₂-expanded methanol*, Science Direct, S. Abate et al. / Catalysis Today 179 (2012) 170– 177.
15. Federica Menegazzo, Maela Manzoli, Michela Signoretto, Francesco Pinna, Giorgio Strukul,, *H₂O₂ direct synthesis under mild conditions on Pd–Au samples: Effect of the morphology and of the composition of the metallic phase*, Science Direct, Article in Press Catalysis Today(2014) xxx–xxx.
16. Chanchal Samanta, Vasant R. Choudhary, *Direct oxidation of H₂ to H₂O₂ over Pd/CeO₂ catalyst under ambient conditions: Influence of halide ions*, Chemical Engineering Journal 136 (2008) 126– 132.
17. Aneta Pashkova, Roland Dittmeyer, Nadine Kaltenborn, Hannes Richter, *Experimental study of porous tubular catalytic membranes for direct synthesis of hydrogen peroxide*, Science Direct, Chemical Engineering Journal 165 (2010) 924–933.
18. Nicola Gemo, Pierdomenico Biasi, Paolo Canu , Tapio O. Salmi, *Mass transfer and kinetics of H₂O₂ direct synthesis in a batch slurry reactor*, Science Direct, Chemical Engineering Journal 207–208 (2012) 539–551.
19. Chanchal Samanta, Vasant R. Choudhary, *Direct synthesis of H₂O₂ from H₂ and O₂ over Pd/H-beta catalyst in an aqueous acidic medium: Influence of halide ions present in the catalyst or reaction medium on H₂O₂ formation*, Science Direct, Catalysis Communications 8 (2007) 73–79.
20. Chanchal Samanta , Vasant R. Choudhary, *Direct formation of H₂O₂ from H₂ and O₂ and decomposition/hydrogenation of H₂O₂ in aqueous acidic reaction medium over halide-containing Pd/SiO₂ catalytic system*, Science Direct, Catalysis Communications 8 (2007) 2222–2228.

21. Francesco Conti, *Sintesi diretta di acqua ossigenata su Pd-Au: ruolo del supporto*, La chimica industria, Maggio 2009, 105.
22. Teresa Moreno, Juan Garcia-Serna, Pawel Plucinski, Maria Jesus Sanchez-Montero, Maria Jose Cocero, *Direct synthesis of H₂O₂ in methanol at low pressures over Pd/C catalyst: Semi-continuous process*, Science Direct, Applied Catalysis A: General 386 (2010) 28–33.
23. Chanchal Samanta, *Review- Direct synthesis of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen: An overview of recent developments in the process*, Science Direct, Applied Catalysis A: General 350 (2008) 133–149.
24. Jose M. Campos-Martin, Gema Blanco-Brieva, and Jose L. G. Fierro, *Hydrogen Peroxide Synthesis: An Outlook beyond the Anthraquinone Process*, Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 6962 – 6984.
25. V.R. Choudhary, C. Samanta, T.V. Choudhary, *Influence of nature/concentration of halide promoters and oxidation state on the direct oxidation of H₂ to H₂O₂ over Pd/ZrO₂ catalysts in aqueous acidic medium*, Science Direct, Catalysis Communications 8 (2007) 1310–1316.
26. Juan García-Serna, Teresa Moreno, Pierdomenico Biasi, María J. Cocero, Jyri-Pekka Mikkola and Tapio O. Salmi, *Engineering in direct synthesis of hydrogen peroxide: targets, reactors and guidelines for operational conditions*, Green Chem, The Royal Society of Chemistry 2014.
27. S. Zancanella, Tesi di laurea specialistica Ingegneria chimica per lo sviluppo sostenibile, *indagine sperimentale sulla sintesi diretta di H₂O₂ su catalizzatore Pd-Au supportato su zirconia solfatata*, Università degli studi di Padova, A.A. 2010-2011.
28. U. Rossi, tesi di laurea magistrale Ingegneria chimica e dei Processi Industriali, *Investigation of H₂O₂ direct synthesis on model catalysts*, Università degli studi di Padova, A.A. 2011-2012.
29. F. Bonato, tesi di laurea magistrale Ingegneria chimica e dei Processi Industriali, *Sintesi diretta di H₂O₂ in batch e semi batch su catalizzatori a base di palladio supportato e bulk*, Università degli studi di Padova, A.A. 2012-2013.
30. Centi, G. S. Perathoner e S. Abate, *Direct synthesis of Hydrogen Peroxide: Recent Advances. Recent development in heterogeneous oxidation catalysis* (2009), Chemical Week, 2007 June 27, p. 25.
31. Zhou, B et al, US Patent 6576214, assigned to Hydrocarbon Techn, Inc. (US), 2003.
32. Campos Martin José, Gema Blanco-Brieva, José Fierro, *Hydrogen Peroxide synthesis: an outlook beyond the Antraquinone process*, 2006, Angew. Chem. Int. 45, 6962-6984.

33. S. Chinta and J. H. Lunsford, *Journal of Catalysis* (2004), 225, 249-255.
34. Tong Liu , Lei Xie , Yaoqi Li , Xingguo Li, Shujie Pang , Tao Zhang, *Hydrogen/deuterium storage properties of Pd nanoparticles*, SciVerse Science Direct, *Journal of Power Sources* 237 (2013) 74e79.
35. Nabin K. Nag, *A Study on the Formation of Palladium Hydride in a Carbon-Supported Palladium Catalyst*, *J. Phys. Chem. B* 2001, 105, 5945-5949.
36. Linda L. Jewell, Burtron H. Davis, *Review of absorption and adsorption in the hydrogen–palladium system*, Science Direct, *Applied Catalysis A: General* 310 (2006) 1–15.
37. Abigail Rose, Stephanie Maniguet, Rebecca J. Mathew, Claire Slater, Jun Yao and Andrea E. Russell, *Hydride phase formation in carbon supported palladium nanoparticle electrodes investigated using in situ EXAFS and XRD*, 2003 PCCP.
38. R. Dus, R. Nowakowski, E. Nowicka, *Chemical and structural components of work function changes in the process of palladium hydride formation within thin Pd film*, *Journal of Alloys and Compounds* 404–406 (2005) 284–287.
39. R. Nowakowski and R. Dus, *Atomic Force Microscopy Studies of Thin Pd Film Response to Palladium Hydride Formation and Its Reaction with Oxygen*, *Langmuir* 2003, 19, 6750-6758.
40. Goor, Gustav, Wolfgang Kunkel, and Otto Weiberg, *Ullmans Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 1989, ed by B, Elvers et al, ed. By Wiley-Vch, 5 th, vol A 13, 443-466.
41. Jones C.W. , *Applicatin of Hydrogen Peroxideand Derivatives*, (1999), RSC Clean technology Monographs, Cambridge (UK).
42. Ford, Denise C. et al, *Partial and complete reduction of O₂ by hydrogen on transition metal surfaces*, (2010), *Surface Science*, 604, 1565-1575.
43. Izumi Ohno, *Electroless deposition of palladium and platinum*, 477-481.
44. J.R. Lacher, *Proc. Roy. Soc. A (Lond)* 161 , 1937 525-545.
45. Massimo Stefani, *Tesi di laurea Ingegneria dei materiali, Metallurgia dei metalli non ferrosi*, Università degli studi di Trento, A.A. 2006.

Ringraziamenti