

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA IN CHIMICA INDUSTRIALE

**Sintesi diretta di acqua ossigenata in condizioni
semicontinue in pressione**

Relatore: Prof. Paolo Centomo

Controrelatore: Prof. Vincenzo Amendola

Laureando: Michele Zuccaro

ANNO ACCADEMICO 2025/26

Sommario

1.Introduzione.....	5
1.1. Proprietà chimico-fisiche dell'acqua ossigenata	5
1.1.1. Proprietà fisiche	5
1.1.2. Proprietà chimiche	7
1.1.3. Esplosività	9
1.2 Sintesi dell'acqua ossigenata	10
1.2.1. Stato dell'arte sulla produzione dell'acqua ossigenata	10
1.2.2. Sintesi diretta dell'acqua ossigenata.....	13
1.2.3. Sintesi dell'acqua ossigenata per via fotocatalitica	15
1.2.4. Produzione di acqua ossigenata in situ tramite l'utilizzo di vettori di idrogeno.....	15
1.3. Possibili utilizzi dell'acqua ossigenata	17
1.3.1. Stato dell'arte sugli impieghi dell'acqua ossigenata	17
1.3.2. Utilizzi dell'acqua ossigenata prodotta per via diretta	17
1.4. Il supporto catalitico	19
1.4.1. Effetto della porosità	19
1.4.2. Il solvente impiegato.....	20
1.4.3. Descrizione della morfologia di resine di tipo gel, macroporose e microsineretiche	21
1.4.4. Resine a scambio ionico come supporti catalitici	22
1.4.5. Effetto cocatalitico del supporto nella sintesi di H_2O_2	23
1.5. Cromatografia di esclusione dimensionale inversa	23
1.6. Effetto della pressione	25
1.7. Ordine di reazione	26
2. Scopo della Tesi.....	29
3. Sezione sperimentale:.....	31
3.1. Strumenti e materiali:	31
3.2. Sintesi del catalizzatore di palladio supportato su polidivinilbenzene mesoporoso	32
3.2.1. Purificazione del THF dai perossidi	32
3.2.2. Test colorimetrico per la determinazione dei perossidi	32
3.2.3. Sintesi del polidivinilbenzene mesoporoso.....	33
3.2.4. Solfonazione del polidivinilbenzene	34

3.2.5. Determinazione della carica acida.....	37
3.2.6 Metallazione del polidivinilbenzene solfonato	38
3.2.7. Riduzione del palladio supportato su pDVB-SO ₃ H.....	39
3.3.test catalitici	40
3.3.1. Apparato sperimentale	40
3.3.2. Svolgimento di un test catalitico	42
3.3.3. Determinazione concentrazione di acqua ossigenata prodotta	44
3.3.4. Determinazione dell'idrogeno consumato.....	45
3.4. Calibrazione estiva	46
3.5. Inverse Size Exclusion Chromatography.....	47
3.5.1. Impaccamento della colonna.....	47
3.5.2. Analisi ISEC	49
4.Risultati e discussione	51
4.1. Sintesi del catalizzatore	51
4.1.1. Sintesi del polidivinilbenzene	51
4.1.2. Solfonazione del polidivinilbenzene.....	52
4.1.3. Determinazione della carica acida.....	54
4.1.4. Metallazione del pDVB solfonato	55
4.1.5. Riduzione del palladio supportato su pDVB-SO ₃ H.....	56
4.2. Test catalitici di sintesi diretta di H ₂ O ₂	56
4.2.1. Calibrazione estiva	57
4.2.2. Test catalitici con Pd/pDVB-SO ₃ H e Pd/C.....	57
4.3. Ottenimento delle condizioni cinetiche	60
4.3.1 Confronto delle condizioni cinetiche per Pd/C e Pd/pDVBSO ₃ H	61
4.3.2. Diminuzione della quantità di catalizzatore	67
4.3.3. Aumento del flusso di gas	70
4.3.3. Test a pressione ambiente.....	74
4.4. Determinazione dell'ordine di reazione	77
4.4.1. Determinazione dell'ordine di reazione per PdpDVBSO ₃ H.....	78
4.4.2. Determinazione dell'ordine di reazione per il catalizzatore di Pd/C	81
4.5. Polidivinilbenzene prodotto con divinilbenzene al 100%	84
4.5.1. Test catalitico con Pd/pDVBSO ₃ H-100% e confronto con il catalizzatore Pd/pDVBSO ₃ H	85

4.6. Determinazione della morfologia sul supporto di pDVBSO ₃ H-100% tramite cromatografia di esclusione dimensionale inversa	88
4.6.1. ISEC pDVB-100%.....	88
4.6.2. ISEC pDVBSO ₃ H-100%.....	90
4.7. Confronto con la letteratura	91
5. Conclusioni.....	95
6. Bibliografia	97

1.Introduzione

1.1. Proprietà chimico-fisiche dell'acqua ossigenata

1.1.1. Proprietà fisiche

L'acqua ossigenata a temperature e pressione standard (25 °C e 1 bar) si presenta come un liquido trasparente, inodore e miscibile con acqua in tutte le proporzioni¹. Ha una temperatura di ebollizione di (150.2 °C) e una densità di 1.4425 g/cm³ (Tabella 1)¹.

Tabella 1 . Proprietà chimiche e fisiche dell'acqua ossigenata.

Property	Value	
	H ₂ O ₂	H ₂ O
<i>mp</i> , °C	−0.43	0
<i>bp</i> (101.3 kPa), °C	150.2	100
Heat of fusion, J/g	368	334
Heat of vaporization, J g ^{−1} K ^{−1}		
At 25 °C	1519	2443
At <i>bp</i>	1387	2258
Specific heat, J g ^{−1} K ^{−1}		
Liquid (25 °C)	2.629	4.182
Gas (25 °C)	1.269	1.865
Relative density, g/cm ³		
0 °C	1.4700	0.9998
20 °C	1.4500	0.9980
25 °C	1.4425	0.9971
Viscosity, mPa·s		
0 °C	1.819	1.792
20 °C	1.249	1.002
Critical temperature, °C	457	374.2
Critical pressure, MPa	20.99	21.44
Refractive index n_D^{20}	1.4084	1.3330

La temperatura di ebollizione non può però essere raggiunta dalla sostanza pura, dato che a quella temperatura si innesca una reazione di degradazione termica esplosiva (Paragrafo 1.1.3). Data la natura instabile, l'acqua ossigenata non viene tipicamente commercializzata come sostanza pura, ma piuttosto in soluzione acquosa. La presenza dell'acqua ne modifica le proprietà fisiche rendendole intermedie tra quelle delle due sostanze (Tabella 2) ¹.

Tabella 2. Caratteristiche fisiche delle miscele soluzioni acquose più comuni di acqua ossigenata

Property	H ₂ O ₂ concentration, wt %			
	35	50	70	90
Relative density				
0 °C	1.1441	1.2110	1.3071	1.4136
20 °C	1.1312	1.1953	1.2886	1.3920
25 °C	1.1282	1.1914	1.2839	1.3867
Viscosity, mPa · s				
0 °C	1.82	1.87	1.93	1.88
20 °C	1.11	1.17	1.23	1.26
Refractive index				
n_D^{20}	1.3563	1.3672	1.3827	1.3995
mp , °C	-33	-52.2	-40.3	-11.9
bp (101.3 kPa), °C	107.9	113.8	125.5	141.3
H ₂ O ₂ partial pressure (30 °C), kPa	0.05	0.11	0.17	0.29

Queste caratteristiche fisiche così differenti dall'acqua sono attribuibili alla particolare struttura dell'acqua ossigenata. Essa assume infatti una conformazione non planare e simmetrica, a libro aperto. La struttura può essere descritta tramite l'angolo assunto dai legami O-O-H, la distanza tra gli atomi di idrogeno e ossigeno e l'angolo diedro (Figura1)².

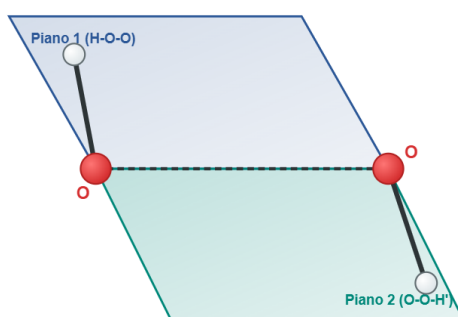


Figura 1. Struttura molecolare acqua ossigenata.

In condizioni standard, l'angolo di legame assunto dal gruppo O-O-H è pari a $102.7 \pm 0.3^\circ$, mentre le distanze di legame corrispondono a $1.453 \pm 0.007 \text{ \AA}$ per i legami O-O mentre per il legame O-H corrispondono a $0.95 \text{ \AA}$. L'angolo diedro non risulta però perfettamente determinabile a causa della sua sensibilità alle condizioni dell'ambiente circostante². Ciò che determina l'ampiezza di questo angolo è la repulsione elettronica tra i doppietti spaiati dell'ossigeno.

1.1.2. Proprietà chimiche

Dal punto di vista chimico l'acqua ossigenata ha una grande reattività. L'ossigeno dell'acqua ossigenata si trova, infatti, in uno stato di ossidazione instabile (-1), valore intermedio tra stato di ossidazione dell'ossigeno molecolare (0) e dell'ossigeno nell'acqua (-2) (Figura 2)³.

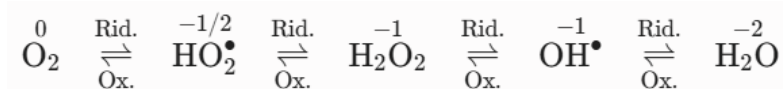


Figura 2. Stati di ossidazione possibili per l'ossigeno rispetto all'acqua ossigenata.

L'acqua ossigenata è nota soprattutto per le sue capacità ossidative, questa infatti presenta un potenziale di ossidazione pari a 1.763 V NHE a pH=0 e di 0.878V NHE a pH=14³. I valori di potenziale rendono possibile l'ossidazione di quasi tutte le sostanze (Tabella 3b), con poche eccezioni (ozono e fluoro) e formazione di acqua come unico sottoprodotto³. Nonostante il forte potere ossidante dell'acqua ossigenata, questa può assumere anche un carattere riducente (Tabella 3a), esplicitato da reazioni note, come la riduzione del permanganato o del diossido di cloro³.

Tabella 3. a) Principali reazioni dove l'acqua ossigenata si comporta da riducente con relativi potenziali di riduzione; b) Principali reazioni dove l'acqua ossigenata si comporta da ossidante e relativi potenziali.

Redox reaction	Standard potential E_0 , V*	Redox reaction	Standard potential E_0 , V*
pH 0		pH 0	
$\text{HOOH} \Rightarrow 2 \text{H}^+ + \text{O}_2 + 2 \text{e}^-$	- 0.66	$\text{HOOH} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \Rightarrow 2 \text{HOH}$	+1.80
$5 \text{e}^- + \text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ \Rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{HOH}$	+ 1.51	$\text{HSO}_3^- + \text{HOH} \Rightarrow \text{SO}_3^{2-} + 3 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	-0.17
$1 \text{e}^- + \text{Ce}^{4+} \Rightarrow \text{Ce}^{3+}$	+ 1.61	$\text{NO}_2^- + \text{HOH} \Rightarrow \text{NO}_3^- + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	-0.94
pH 14		$2 \text{Cl}^- \Rightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{e}^-$	-1.36
$\text{HOOH} + 2 \text{OH}^- \Rightarrow 2 \text{HOH} + \text{O}_2 + 2 \text{e}^-$	+ 0.08	$2 \text{Br}^- \Rightarrow \text{Br}_2 + 2 \text{e}^-$	-1.07
$1 \text{e}^- + \text{ClO}_2 \Rightarrow \text{ClO}_2^-$	+ 1.16	$2 \text{I}^- \Rightarrow \text{I}_2 + 2 \text{e}^-$	-0.54
$2 \text{e}^- + \text{ClO}^- + \text{HOH} \Rightarrow \text{Cl}^- + 2 \text{OH}^-$	+ 0.89	pH 14	
*Standard potential of redox reactions measured against a hydrogen electrode (25 °C, 100 kPa).		$\text{HOOH} + 2 \text{e}^- \Rightarrow 2 \text{OH}^-$	+0.87
a		$\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2 \text{OH}^- \Rightarrow$	
		$\text{MnO}(\text{OH})_2 + \text{HOH} + 2 \text{e}^-$	+0.05
		*Standard potential of redox reactions measured against a hydrogen electrode (25 °C, 100 kPa).	
		b	

La molecola presenta un carattere anfotero in soluzione acquosa, comportandosi sia da acido debole che da base debole, con un $pK_a=11.62$ e una $pK_b=11.75$ ³. L'acqua ossigenata può infatti protonarsi o deprotonarsi in funzione delle condizioni dell'ambiente circostante, modificando conseguentemente il suo potenziale di ossidazione e riduzione¹. Le condizioni di lavoro dell'acqua ossigenata rispetto al potenziale, al pH e alla concentrazione sono esplicitate nel diagramma di Pourbaix riportato in Figura 3³.

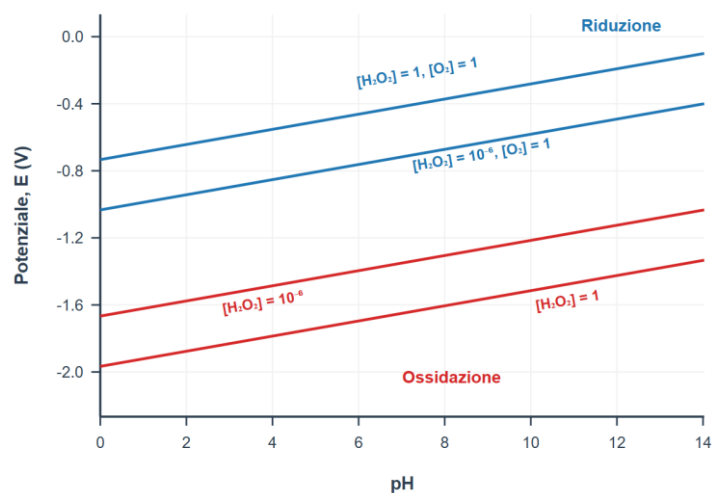


Figura 3. Diagramma di Pourbaix dell'acqua ossigenata.

L'acqua ossigenata ha anche la capacità di formare complessi molto stabili con i metalli di transizione come titanio e cerio¹. L'acqua ossigenata è altresì nota per la sua forte tendenza alla dismutazione. Questa caratteristica è la principale causa della sua pericolosità. Infatti, in concentrazioni relativamente elevate, se esposta a luce, calore o stimoli di natura fisica, H_2O_2 tende a dismutare a H_2O e O_2 (Figura 4)¹.

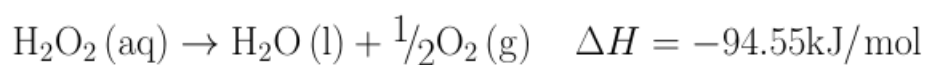


Figura 4. Reazioni di dismutazione dell'acqua ossigenata in soluzione con acqua con corrispondente entalpia di reazione.

La dismutazione è fortemente influenzata anche dal pH: poiché a pH basici, è molto favorita, molto spesso durante il trasporto vengono aggiunte piccole quantità di acido per prevenire la dismutazione³. La reazione di dismutazione è inoltre catalizzata da una grande varietà di metalli (Figura 5)³.

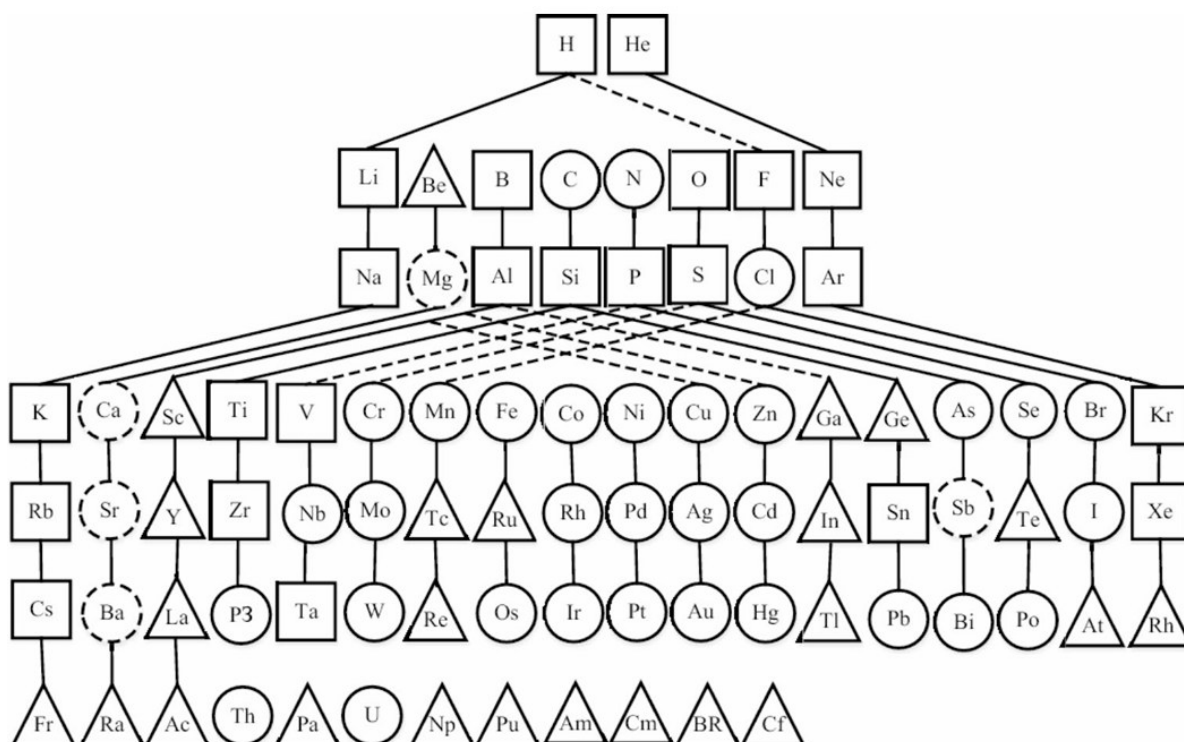


Figura 5. Tavola periodica degli elementi in base alle loro proprietà catalitiche in relazione alla dismutazione dell'acqua ossigenata: elementi nei cerchi: catalizzatori, elementi nei cerchi tratteggiati: catalizzatori condizionali, quadrati: inattivi e triangoli: nessuna informazione disponibile.

Alluminio e rame rappresentano i metalli più noti per catalizzare la reazione di dismutazione che non risulta essere necessariamente esplosiva, ma costituisce comunque una perdita economica e un fenomeno indesiderato.

1.1.3. Esplosività

Soluzioni concentrate di acqua ossigenata tendono a esplodere. Infatti, essendo la reazione di dismutazione esotermica, se avviene in un recipiente chiuso può rilasciare calore innescando una reazione di dismutazione auto-accelerata⁴. Inoltre, la dismutazione genera il simultaneo e tempestivo aumento di pressione in grado di portare alla rottura del recipiente, anche se provvisto di sistema di sfiato⁴. Risulta interessante notare che se la soluzione presenta una concentrazione maggiore del 99.6% in peso questo fenomeno è meno favorito⁴. L'acqua ossigenata pura presenta una pericolosità notevole perché non necessita di confinamento per esplodere. L'esplosione può verificarsi, infatti, anche solo in seguito a un aumento della temperatura fino a valori prossimi alla temperatura di ebollizione, pari a 150 °C (Tabella 1) ⁴. In queste condizioni, la formazione di vapori concentrati di acqua ossigenata, intrinsecamente

molto reattivi, può portare la miscela ad esplodere⁴. Raggiunte condizioni favorevoli all'innesco, la dismutazione dell'acqua ossigenata accelera rapidamente, a causa del calore rilasciato dalla reazione⁴. L'esplosività dipende in modo diretto dalla concentrazione di ossigeno presente nell'ambiente. il limite di questa concentrazione rispetto ai vapori di acqua ossigenata è riportato in Figura 6⁴.

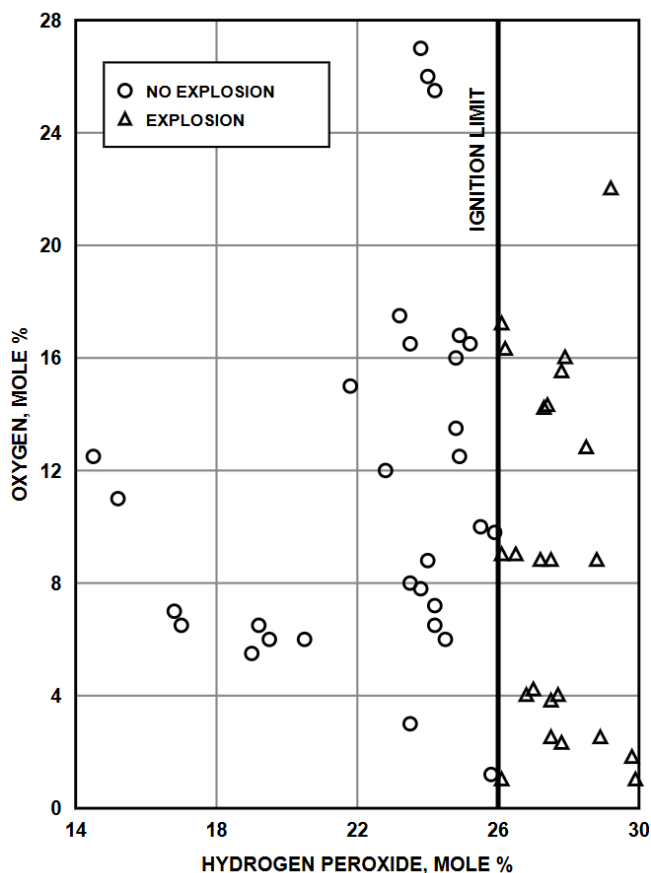


Figura 6. Limiti di esplosività dell'acqua ossigenata rispetto all'ossigeno, alla pressione di 1 atm e alla temperatura di 1350 K.

Le miscele diventano esplosive quando la percentuale in moli di H_2O_2 rispetto all'ossigeno presente nell'aria supera il 26%.

1.2 Sintesi dell'acqua ossigenata

1.2.1. Stato dell'arte sulla produzione dell'acqua ossigenata

Inizialmente H_2O_2 è stata prodotta con un processo per via umida in cui il perossido di bario viene trattato con acido nitrico a formare acqua ossigenata⁵. Successivamente, il metodo è stato abbandonato a causa della scarsa efficienza, a favore di un processo elettrochimico⁵.

Durante l'elettrolisi dell'acido solforico in soluzione acquosa, infatti, si forma l'acido perossidisolfurico, il quale viene idrolizzato dall'acqua per dare acido solforico e acqua ossigenata, formando come intermedio l'acido perossi-monosolfurico (Figura 7) ⁵.

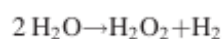
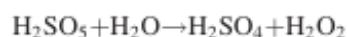
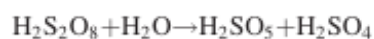
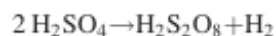


Figura 7. Reazioni che portano alla formazione dell'acqua ossigenata per elettrolisi di H_2SO_4 .

Poiché questo processo però risulta molto dispendioso a causa dell'energia necessaria non può essere sfruttato per produzioni su larga scala, è caduto in disuso. Successivamente, per risolvere il problema dell'inefficienza energetica, è stato introdotto un processo di autoossidazione organica (processo Shell)⁵. Questo processo di autoossidazione utilizzava alcol primari e secondari come mezzo per la riduzione dell'ossigeno, ma questo processo è stato successivamente sostituito dal processo all'antrachinone. La sostituzione è avvenuta perché durante il processo l'alcol impiegato veniva ossidato al chetone corrispondente⁶. Il chetone formato costituisce così un sottoprodotto indesiderato e di basso valore rispetto al reagente impiegato⁶. Al contrario nel processo all'antrachinone, quest'ultimo viene rigenerato alla fine del processo senza dare sottoprodotti indesiderati e costituendo quindi un grande vantaggio economico⁶. Il processo all'antrachinone è tutt'oggi utilizzato e costituisce oltre il 95% dell'acqua ossigenata prodotta al mondo⁶. Nel processo all'antrachinone (Figura 8), quest'ultimo funge da mezzo per l'ossidazione dell'idrogeno molecolare con l'ossigeno dell'aria ad acqua ossigenata, attraverso due passaggi: il processo di idrogenazione e il processo di autoossidazione⁵. Il processo viene condotto in soluzione utilizzando un apposito solvente organico.

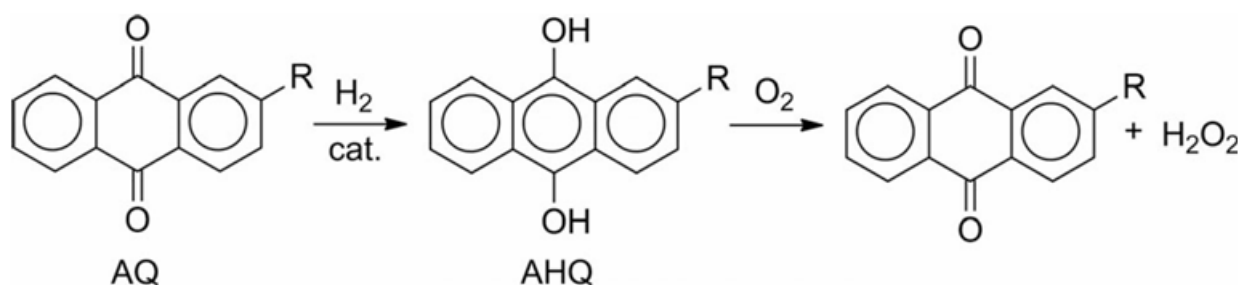


Figura 8. Processo di idrogenazione e di ossidazione per la produzione di acqua ossigenata

Il processo di idrogenazione avviene tramite idrogeno elementare, gorgogliato nella soluzione di lavoro contenente anche un catalizzatore al palladio, sotto vigorosa agitazione¹. Questo processo forma l'antraidrochinone (Figura 9)¹.

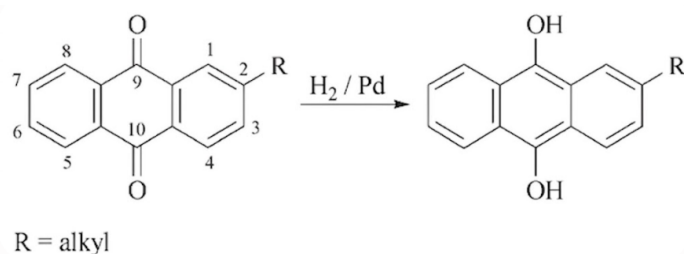


Figura 9. Idrogenazione dell'antrachinone ad antraidrochinone catalizzata da palladio.

Nel successivo processo di autoossidazione (Figura 10), l'antrachinone viene rigenerato per ossidazione del antraidrochinone liberando acqua ossigenata¹. Il processo non è catalitico e viene eseguito in condizione di leggero riscaldamento (30-60 °C) e con una leggera sovrappressione, gorgogliando aria nella soluzione di lavoro¹.

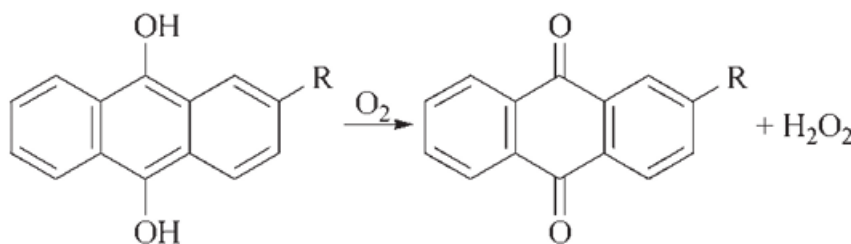


Figura 10. Ossidazione dell'antraidrochinone con ossigeno nell'aria.

L'acqua ossigenata prodotta viene estratta dalla soluzione di lavoro tramite acqua per differenza di affinità¹. Dopo la separazione, la soluzione di lavoro viene rigenerata e il ciclo produttivo riparte¹. L'acqua ossigenata ottenuta da questo processo si presenta usualmente con una concentrazione del 40% m/m¹. Ma può successivamente essere concentrata fino al 70% m/m tramite distillazione¹. La componente più delicata di questo processo è la soluzione di lavoro¹. Il solvente che la costituisce deve essere un buon solvente sia per l'antrachinone che per l'antraidrochinone, e deve essere un buon solvente anche per l'idrogeno e l'ossigeno⁵. Per mettere insieme tutte le caratteristiche richieste un solvente da solo non basta, infatti si lavora con miscele di solventi, le cui frazioni sono opportunamente ottimizzate⁵. Risulta inoltre interessante notare che non solo l'antrachinone può essere impiegato in questo processo. Infatti, la scelta del chinone dal quale ha origine il processo determina anche l'affinità con il solvente e di conseguenza, il processo di separazione dal prodotto ne sarà influenzato⁵. Risulta

inoltre importante notare che la reazione di idrogenazione è soggetta a una serie di reazioni parassite, che riducono la funzionalità della soluzione di lavoro e che comportano un ulteriore lavoro di rigenerazione successivo alla separazione dei prodotti ottenuti¹. Tra queste reazioni la più nota e importante è l'idrogenazione dell'anello benzenico (Figura 11) ¹.

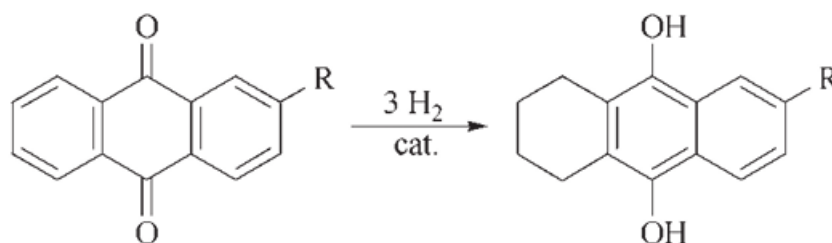


Figura 11. Reazione parassita del processo all'antrachinone: idrogenazione dell'anello benzenico.

1.2.2. Sintesi diretta dell'acqua ossigenata

Il processo all'antrachinone, ad oggi molto usato, risulta molto efficiente e selettivo, ma estremamente costoso. L'infrastruttura che consente questo processo è infatti troppo costosa per sostenere impianti di piccole e medie proporzioni: per questo può essere accostato solo a industrie con produzioni massive, come l'industria dello sbiancamento della polpa di cellulosa e dei tessuti⁷. Per produzioni su piccola e media scala, la sintesi in situ con il processo di autoossidazione dell'antrachinone risulta economicamente insostenibile⁷. Pertanto, ad oggi, l'unica opzione è il trasporto e lo stoccaggio⁷. Questi ultimi implicano però un enorme costo dovuto alle caratteristiche chimiche e fisiche dell'acqua ossigenata (Paragrafo 1.1) e anche dal punto di vista della sicurezza, data la sua natura esplosiva (Paragrafo 1.1.3). L'acqua ossigenata è inoltre tipicamente utilizzata in concentrazione tra il 2% e l'8 % m/m e il trasporto della soluzione concentrata sarebbe pertanto inutile dato che all'arrivo quest'ultima verrebbe diluita⁸. Uno dei principali vantaggi dell'impiego dell'acqua ossigenata come ossidante nell'industria della chimica fine sarebbe l'assenza di sottoprodotti inquinanti o che necessitano di smaltimento. Nonostante ciò, però, molto spesso l'acqua ossigenata viene soppiantata da ossidanti di natura diversa (come permanganato e ipoclorito) a causa delle difficoltà dovute al trasporto e allo stoccaggio⁹. Gli ossidanti alternativi utilizzati però danno prodotti di scarto che vanno inevitabilmente rimossi, sia dai reflui che dal prodotto, costituendo un grande dispendio di risorse⁹. L'idea alla base della sintesi diretta dell'acqua ossigenata, è quella di rendere accessibile economicamente la produzione in situ anche alle

aziende di piccole e medie dimensioni⁸. Questo non sarebbe vantaggioso solo economicamente ma anche dal punto di vista ambientale, dato che non avendo sottoprodotti il rischio di inquinamento sarebbe nettamente minore. La sintesi diretta dell'acqua ossigenata prevede la reazione tra idrogeno e ossigeno molecolari⁸. Il principale limite di questo processo è legato alla selettività, poiché il prodotto termodinamicamente favorito della reazione non è l'acqua ossigenata, ma l'acqua (Figura 12)⁸.

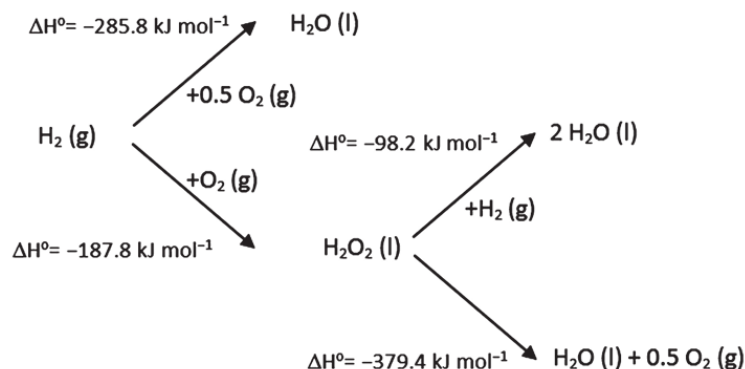


Figura 12. Sintesi diretta e decomposizione dell'acqua ossigenata.

La sintesi diretta dell'acqua ossigenata è affetta, da diverse reazioni parassite che inficiano ampiamente il suo impiego⁸. Per ridurre gli effetti di questo problema risulta essenziale la scelta delle condizioni sperimentali, quali il catalizzatore, il mezzo di reazione, la presenza di promotori o additivi e soprattutto le condizioni operative. Queste variabili però risentono di diverse limitazioni. I reagenti impiegati per la sintesi diretta dell'acqua ossigenata infatti sono idrogeno e ossigeno gassosi, le cui miscele presentano limiti di esplosività molto ristretti quindi inutilizzabili in un ampio intervallo di concentrazioni (4.0–94.0 vol.%)⁷. Inoltre il catalizzatore promuove anche la degradazione del prodotto ottenuto ad acqua sia tramite dismutazione che idrogenazione dell'acqua ossigenata⁷. Uno dei metodi maggiormente impiegati per ottenere una selettività elevata risiede nell'impiego di promotori costituiti da acidi o anidridi, mantenendo un ambiente di reazione leggermente acido⁷. Si sfavorisce così la dismutazione dell'acqua ossigenata ottenuta dal processo, migliorando la selettività, ma diminuendo allo stesso tempo l'attività del catalizzatore⁷. Molto spesso i promotori però, non sono adatti ad impieghi successivi delle soluzioni di H_2O_2 e inoltre tendono a favorire l'usura dell'impianto.

1.2.3. Sintesi dell'acqua ossigenata per via fotocatalitica

Per sostituire il metodo all'antrachinone nelle produzioni su piccola e media scala dell'acqua ossigenata, una delle alternative più recentemente studiate è la sintesi per via fotocatalitica. Questa sintesi sfrutta le proprietà catalitiche del biossido di titanio nello stato eccitato, che si ottiene irradiando con luce a 385 nm⁶. L'elettrone eccitato nella banda di conduzione riduce O₂ allo ione O₂⁻ mentre la buca che si è formata ossida l'acqua al radicale ·OH⁶. Entrambi i prodotti della reazione formano acqua ossigenata come mostrato in Figura 13⁶.

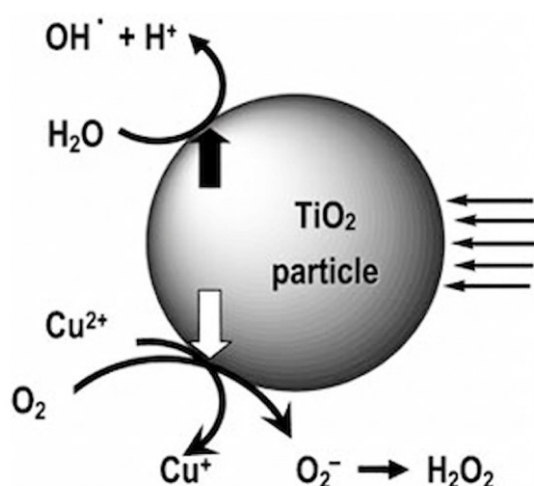


Figura 13. Sintesi foto catalitica di H_2O_2 utilizzando ossido di titanio come fotocatalizzatore

Questa reazione aumenta ulteriormente la sua produttività (di circa 20 volte) se è presente una soluzione di Cu^{II} nell'ambiente di reazione⁶. questa reazione però presenta diversi problemi pratici che ne limitano il suo possibile impiego industriale. L'acqua ossigenata è foto labile oltre una certa concentrazione, ma soprattutto in condizioni di difetto di ossigeno la reazione di riduzione avviene a carico l'acqua ossigenata anziché dell'ossigeno⁶.

1.2.4. Produzione di acqua ossigenata in situ tramite l'utilizzo di vettori di idrogeno

Un'altra alternativa al processo all'antrachinone molto ricercata negli ultimi anni risiede nell'impiego di vettori che sostituiscano l'idrogeno gassoso (Figura 14)¹⁰. Questi hanno lo

scopo di sostituire l'idrogeno con reagenti di natura diversa, prevenendo le criticità dovute al trasporto e allo stoccaggio di reagenti gassosi esplosivi¹⁰.

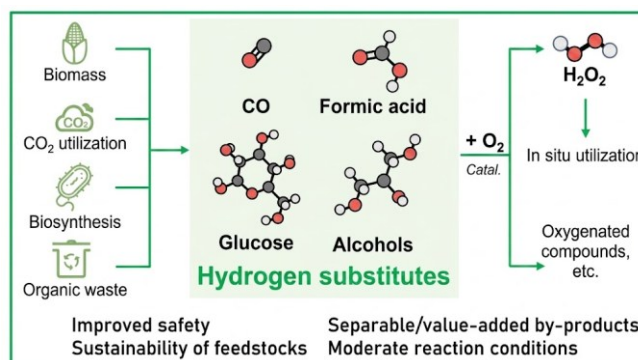


Figura 14. Metodi alternativi per la sintesi dell'acqua ossigenata.

Uno dei metodi per sostituire l'idrogeno è quello di utilizzare il monossido di carbonio, il quale gorgogliato in acqua con ossigeno porta alla produzione di acqua ossigenata, secondo la reazione proposta in Figura 14¹⁰.



Figura 15. Sintesi diretta di acqua ossigenata con vettore di monossido di carbonio

Questo metodo non è privo di rischi in quanto anche il monossido di carbonio è tossico, infiammabile ed esplosivo anche se in misura leggermente minore rispetto all'idrogeno (12.5–74.2 % vol. in O₂)¹⁰. Con questo metodo i costi risulterebbero anche leggermente ridotti¹⁰. Il problema di questo processo rimane comunque la selettività che risulta più bassa, mantenendo gran parte delle criticità legate anche all'utilizzo di idrogeno¹⁰. Un'alternativa all'uso di monossido di carbonio come vettore consiste nel sostituirlo con l'acido formico. Questo metodo sfrutta la reazione riportata in Figura 16¹⁰.

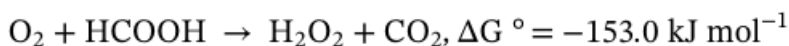


Figura 16. Sintesi diretta di acqua ossigenata con vettore di acido formico.

Risulta vantaggioso perché sfrutta un vettore liquido acido, il quale presenta meno rischi dovuti al lavoro con gas e inoltre rende l'ambiente di reazione leggermente acido, sfavorendo le reazioni di degradazione del prodotto¹⁰. A questo scopo possono essere impiegati anche zuccheri e alcoli, questi vettori liquidi però, costituiscono un costo maggiore rispetto al prodotto finito ottenuto, rendendo pertanto il processo non favorevole dal punto di vista economico¹⁰.

1.3. Possibili utilizzi dell'acqua ossigenata

1.3.1. Stato dell'arte sugli impieghi dell'acqua ossigenata

Uno dei maggiori impieghi dal punto di vista industriale dell'acqua ossigenata è lo sbiancamento della polpa di cellulosa e dei tessuti: questo processo sostituisce lo sbiancamento a base cloro, il quale lascia residui clorurati nelle acque reflue, che poi vanno purificate⁵. Un altro impiego dell'acqua ossigenata è la purificazione delle acque reflue e dei terreni: questa, infatti, viene impiegata per l'eliminazione di una vasta gamma di inquinanti, come cianuro, tiocianato, nitrito, cloruro, ipoclorito e sostanze organiche in generale⁵. Oltre gli impieghi nell'ambito produttivo, l'acqua ossigenata viene utilizzata ampiamente anche in altri ambiti: come disinfettante ad ampio spettro, nella cosmesi, nella microelettronica, come detergente per tessuti, nella metallurgia e nell'industria aerospaziale (Figura 17)⁵.

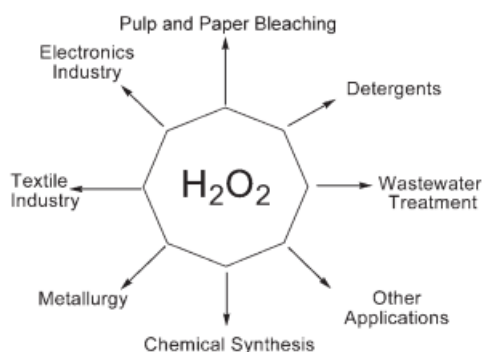


Figura 17. Esempi di campi applicativi per l'acqua ossigenata.

L'acqua ossigenata, presenta diversi vantaggi come propellente aerospaziale, in quanto può essere utilizzata in forma liquida a temperatura ambiente¹¹. Inoltre, il buon potere detonante garantisce prestazioni paragonabili a quelle di altri comburenti¹¹. A ciò si aggiunge una maggiore sicurezza grazie all'assenza di sottoprodotti tossici, che rendono preferibile il suo impiego¹¹. L'acqua ossigenata viene inoltre utilizzata nell'estrazione mineraria, in particolare di oro e uranio¹².

1.3.2. Utilizzi dell'acqua ossigenata prodotta per via diretta

La sintesi diretta dell'acqua ossigenata può essere integrata con processi di chimica fine. Questi processi sfruttano l'acqua ossigenata prodotta per via diretta senza passaggi intermedi, per ridurre i costi e i rischi del processo¹³. Un esempio di processo integrato è la sintesi dell'ossido di propilene tramite ossidazione selettiva del propilene¹³. L'ossido di propilene è

uno degli intermedi produttivi maggiormente richiesti nell'industria chimica, in quanto viene utilizzato nella produzione di surfattanti, poliuretani e resine¹³. Attualmente il processo infatti sfrutta il cloro come ossidante per produrre cloridrina, la quale viene deidrociorurata, utilizzando una soluzione acquosa basica¹³. Il prodotto della reazione è una soluzione salina contenente anche il prodotto desiderato, che va separato; ciò comporta notevoli costi di smaltimento e trattamento¹³. Il processo presenta perciò un consistente problema ambientale, che non si avrebbe con utilizzando l'acqua ossigenata come ossidante selettivo per la reazione. Un altro esempio di processo integrato di sintesi diretta dell'acqua ossigenata è l'ossidazione parziale del metano a metanolo¹³. Questo processo infatti richiede attualmente condizioni operative piuttosto impegnative e sfrutta ossidanti quali acido solforico, che richiedono processi costosi di purificazione a valle della produzione¹³. Come questo, molti altri processi di ossidazione organica selettiva, come l'ossidazione del cicloesano a *Ketone-Alcohol oil*, una miscela industriale liquida composta da cicloesanone e cicloesatolo in rapporto variabile¹³. Queste sintesi verrebbero condotte sfruttando l'acqua ossigenata come ossidante selettivo, tramite l'impiego di un processo integrato di sintesi diretta¹³. Questo dipende chiaramente dal mezzo di reazione impiegato nella sintesi, dato che dovrebbe essere adatto a entrambe le sintesi¹³. Un altro impiego interessante dell'acqua ossigenata come processo integrato è per la purificazione delle acque¹⁴. La purificazione può avvenire sia tramite il processo Fenton (Figura 18), in cui vengono prodotti radicali idroperossido tramite il disproporzionamento dell'acqua ossigenata catalizzata dal ferro e favorita da irraggiamento con luce UV, che con la sola acqua ossigenata, poiché i radicali generati sono molto utili per la degradazione delle sostanze organiche tossiche e batteri come *escherichia coli*¹⁴.

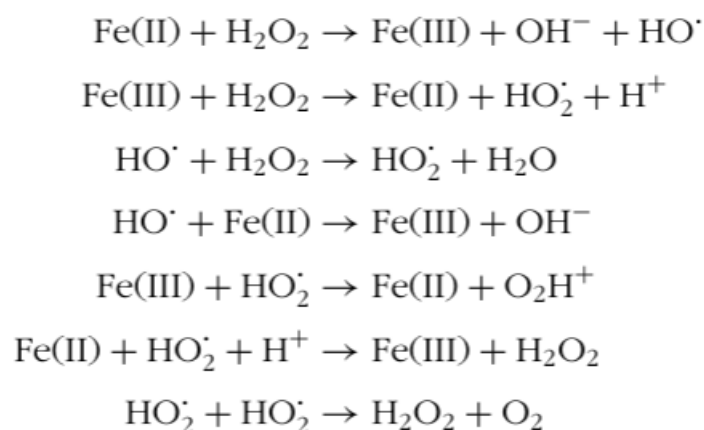


Figura 18. Reazione di Fenton per la produzione di radicali idroperossido a partire da acqua ossigenata.

Un altro possibile processo integrato innovativo sarebbe quello che impiega l'acqua ossigenata come fungicida per alimenti¹⁴. Questo metodo risulta infatti non tossico a dispetto dell'impiego del solfato di rame e non richiede uno smaltimento dei reflui¹⁴. In questo metodo, l'acqua ossigenata ottenuta per sintesi diretta verrebbe nebulizzata tramite ultrasuoni direttamente sul prodotto da sanificare e poi ne verrebbe attesa la dismutazione¹⁴.

1.4. Il supporto catalitico

Il supporto catalitico gioca un ruolo fondamentale nelle prestazioni dei catalizzatori eterogenei¹⁵. Può essere sia inerte sia partecipare direttamente al processo catalitico: in entrambi i casi serve ad ancorare gli atomi metallici su una superficie, garantendo la dispersione del metallo, prevenendo di conseguenza la coalescenza delle particelle e al contempo, massimizzando l'area superficiale esposta¹⁵. L'area superficiale rappresenta una delle caratteristiche più importanti di un catalizzatore eterogeneo¹⁵. L'impiego di un supporto ad elevata area superficiale permette infatti di disperdere maggiormente i siti attivi, evitandone l'aggregazione¹⁵. Affinché tale superficie sia effettivamente utilizzabile, però, è necessario che la struttura del supporto presenti un'elevata accessibilità, permettendo ai reagenti di raggiungere i siti attivi¹⁵. È importante considerare anche la stabilità del catalizzatore in modo tale da resistere alle condizioni di reazione¹⁵. Le polveri metalliche, ad esempio, mantengono un'elevata area superficiale e accessibilità, ma, molto spesso, non vengono impiegate a causa della loro instabilità¹⁵. Se impiegate come catalizzatori, queste tendono a disattivarsi facilmente a causa della forte tendenza alla coalescenza, che ne riduce rapidamente la superficie specifica e quindi le proprietà catalitiche. Perciò, i catalizzatori metallici vengono preferenzialmente depositati su un supporti, al fine di aumentarne la vita utile. Il supporto garantisce quindi le condizioni ottimali per il funzionamento del catalizzatore.

1.4.1. Effetto della porosità

Poiché le reazioni, in catalisi eterogenea, avvengono sulla superficie del catalizzatore, la velocità di formazione del prodotto dipenderà fortemente dall'accessibilità dei siti attivi¹⁶. Quest'ultima a sua volta, presenta una dipendenza dall'area superficiale del componente attivo sul quale avviene l'adsorbimento dei reagenti e dall'accessibilità dei pori in cui sono situati i siti attivi. L'accesso dei reagenti ai siti attivi è quindi regolato dall'accessibilità dei pori,

che determina le prestazioni di un catalizzatore supportato¹⁶. Pori grandi determinano una maggiore accessibilità e quindi una diffusione più semplice dei reagenti verso il sito attivo e dei prodotti verso il mezzo di reazione; di contro, avere pori grandi, solitamente, riduce la superficie specifica del catalizzatore¹⁶. È pertanto necessario adeguare le caratteristiche del catalizzatore alle necessità della reazione¹⁶. Il metodo più comunemente impiegato per determinare l'area superficiale specifica è costituito da misure di fisisorbimento dell'azoto (BET) (Figura 19)¹⁶. La misura viene condotta in una camera sigillata contenente il campione, che viene dapprima svuotata dall'aria e successivamente riempita di azoto¹⁶. Conoscendo la pressione dell'azoto inserito e misurando la pressione interna alla camera risulta così possibile determinare il volume di azoto adsorbito dal materiale e determinarne l'area superficiale e il volume interno¹⁶.

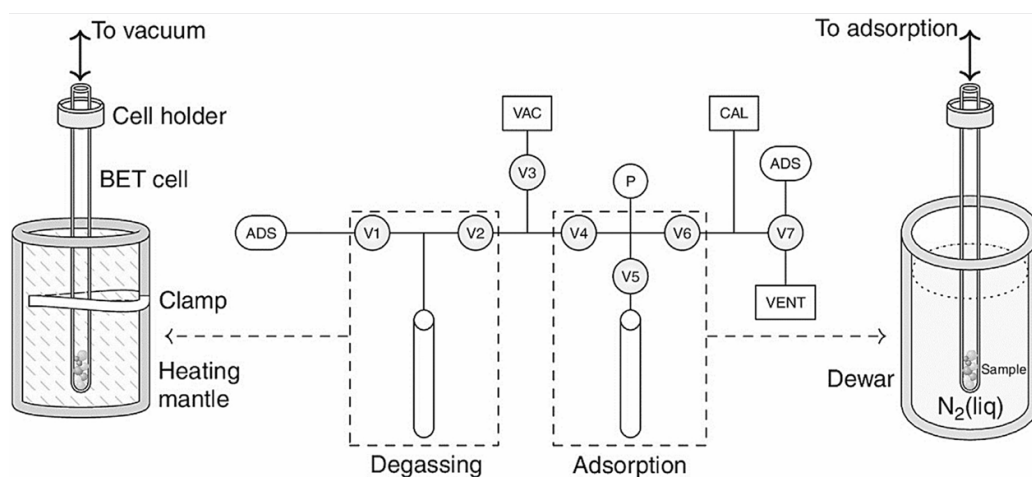


Figura 19. Scema di funzionamento BET.

Questo metodo però non consente la determinazione dell'area superficiale di materiali che operano in condizioni di rigonfiamento (Paragrafo 1.4.3): a questo scopo si utilizzano tecniche alternative come l'Inverse Steric Exclusion Chromatography (Paragrafo 1.5)¹⁶.

1.4.2. Il solvente impiegato

Durante la sintesi diretta dell'acqua ossigenata è necessario scegliere opportunamente il solvente. Il solvente più conveniente potrebbe sembrare l'acqua, per la sua grande miscibilità con l'acqua ossigenata e l'atossicità⁶. Tuttavia, idrogeno e ossigeno presentano una bassa solubilità in acqua⁶. Una alternativa molto vantaggiosa è l'anidride carbonica, sia in fase liquida che supercritica⁶. Ma a questo punto il problema del processo sarebbe il raggiungimento delle condizioni desiderate del solvente poiché questi stati fisici dell'anidride carbonica richiedono condizioni operative costose⁶. Altri solventi che presentano una buona solubilità per idrogeno

e ossigeno sono esano e toluene a discapito della selettività della reazione⁶. È necessario quindi un compromesso tra quest'ultima e la buona solubilità di entrambi i reagenti. Il solvente migliore è quindi il metanolo perché solubilizza entrambi i reagenti gassosi, è un solvente protico e soprattutto economico⁶.

1.4.3. Descrizione della morfologia di resine di tipo gel, macroporose e microsineretiche

Per le resine, la porosità può variare notevolmente in presenza di un solvente in grado di interagire con le catene polimeriche. Le resine tipo gel allo stato secco non presentano pori e la loro area superficiale specifica è molto limitata (alcuni m^2/g), ma, in presenza di un solvente, si rigonfia, aumentando la distanza tra le catene e formando un sistema poroso¹⁷. La presenza delle reticolazioni nel polimero impedisce alla matrice polimerica di sciogliersi. Il grado di rigonfiamento dipende dall'equilibrio dinamico raggiunto tra la pressione osmotica generata dalla solvatazione delle catene polimeriche e la contropressione generata dalla forza di ritorno elastico delle catene polimeriche, che dipende a sua volta dalla reticolazione del polimero e dalle interazioni tra le catene polimeriche stesse. Le resine macroporose, invece, presentano allo stato secco macropori che tuttavia generano un'area superficiale specifica molto limitata (poche decine di m^2/g)^{18,19}. Durante il rigonfiamento, le regioni del polimero a minore densità di reticolazione si rigonfiano tramite lo stesso meccanismo delle resine microporose, formando una microporosità che rende il materiale accessibile^{18,19}. Anche in questo il grado di rigonfiamento dipende dall'equilibrio dinamico raggiunto tra la pressione osmotica generata dalla solvatazione delle catene polimeriche e la contropressione generata dalla forza di ritorno elastico delle catene polimeriche, che dipende a sua volta dalla reticolazione del polimero e dalle interazioni tra le catene polimeriche stesse^{18,19}. Le resine mesoporose, utilizzate in questa Tesi, presentano invece un comportamento differente. I pori si formano durante la sineresi, che viene definita come il momento in cui le catene polimeriche formate si distaccano dal solvente di reazione¹⁹. La sineresi rappresenta il momento in cui il polimero smette di accrescere le sue catene in soluzione e comincia l'accrescimento di queste ultime direttamente sulle particelle solide di polimero¹⁹. La sineresi dipende dalla solubilità del polimero nel solvente di reazione: per anticipare la sineresi si rende necessaria la presenza di un non-solvente per il polimero che si sta formando, mentre la presenza di un solvente ritarda la sineresi¹⁹. Nel caso del pDVB il non-solvente agisce anche da templante: oltre a ridurre la solubilità del polimero nel solvente

di reazione, anticipando la sineresi, permette al polimero di accrescere le sue catene all'interfase tra il solvente e il non solvente. Poiché pDVB è ottenuto per polimerizzazione del solo reticolante, le catene polimeriche che si formano sono estremamente rigide e i pori che si formano non collassano completamente quando rimosso il solvente. La porosità è quindi notevole anche nello stato secco e sviluppa un'area superficiale molto elevata anche allo stato secco (ca. 1000 m²/g)²⁰. Il processo di rigonfiamento, in questo caso, non è dovuto alla solvatazione delle catene polimeriche, ma sono sufficienti le forze capillari che sussistono tra il solvente e le pareti dei pori per ripristinare il parziale collasso della matrice polimerica¹⁹. Di conseguenza, questa tipologia di polimeri il rigonfiamento è piuttosto un semplice assorbimento di solvente ed avviene in presenza di fasi liquide anche con caratteristiche di polarità non compatibili con la matrice polimerica.

1.4.4. Resine a scambio ionico come supporti catalitici

Tipicamente i supporti per i catalizzatori sono costituiti da materiali inorganici inerti come zeoliti e allumina, che hanno un'area superficiale molto elevata e una buona stabilità meccanica e termica²¹. È però possibile ottenere le stesse caratteristiche con supporti di natura polimerica, come le resine a scambio ionico²¹. Queste sono costituite da una matrice polimerica reticolata, che presenta una porosità molto elevata allo stato rigonfiato che sviluppa superfici specifiche paragonabili a quelle dei supporti inorganici microporosi²¹. Le resine sono tipicamente funzionalizzate con sostituenti di natura diversa, in modo da favorire la reazione desiderata²¹. Un esempio comune è il polidivinilbenzene solfonato (pDVBSO₃H), impiegato ampiamente, anche in questa Tesi, per la sua struttura mesoporosa e le caratteristiche acide²¹. I mesopori consentono una diffusione efficiente dei reagenti verso l'interno del materiale e dei prodotti verso la soluzione massiva²¹. Questa caratteristica, unita al carattere acido, è estremamente utile per la sintesi diretta dell'acqua ossigenata, il cui schema di reazione (Figura 12) include anche reazioni di degradazione che avvengono in ambiente basico e che possono essere promosse dagli stessi siti di palladio che promuovono la formazione di H₂O₂.

1.4.5. Effetto cocatalitico del supporto nella sintesi di H_2O_2

Sebbene il supporto sia tipicamente un materiale inerte, in alcuni casi può anche partecipare direttamente al processo catalitico²². Questo contributo è stato riscontrato anche nel caso della sintesi diretta dell'acqua ossigenata, quando pDVBSO₃H viene impiegato come supporto per le nanoparticelle di palladio²². In accordo con Sandri et al²², la resina non risulta totalmente inerte e può produrre acqua ossigenata tramite una reazione di autoossidazione dei gruppi benilici della matrice polimerica. Tale fenomeno suggerisce un probabile contributo alla formazione del prodotto di interesse e quindi un possibile ruolo cocatalitico della resina nella sintesi diretta dell'acqua ossigenata²². Il meccanismo ipotizzato risulta del tutto simile al processo Hock (o processo al cumene) per la sintesi di fenolo e acetone (Figura 20)²².

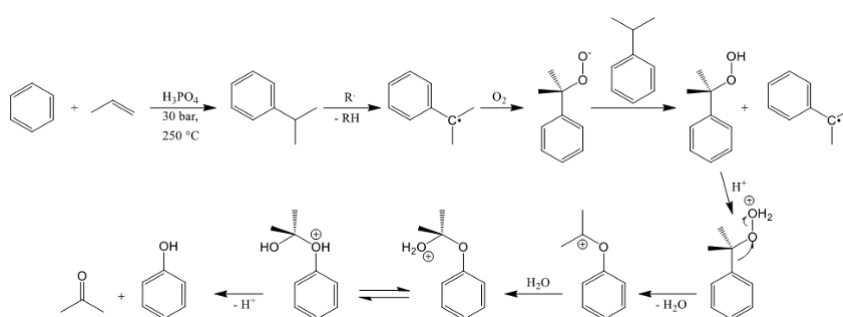


Figura 20. Meccanismo di reazione del processo Hock.

La formazione di un gruppo idroperossido in posizione benilica è stata riscontrata sia in polimeri stirenici tal quali, che in matrici solfonate di natura polistirenica, avvalorando maggiormente la tesi esposta da Sandri et al²², riguardo al possibile coinvolgimento del supporto nel ciclo catalitico.

1.5. Cromatografia di esclusione dimensionale inversa

Questa tecnica permette di determinare la morfologia di un solido in presenza di una fase liquida, tramite misure di cromatografia ad esclusione dimensionale²³. Il grande vantaggio di questa tecnica è la possibilità di studiare la morfologia di materiali che variano la propria porosità in presenza di un solvente (Paragrafo 1.4.3)²³. Il rigonfiamento è espresso in modo schematico in Figura 21.

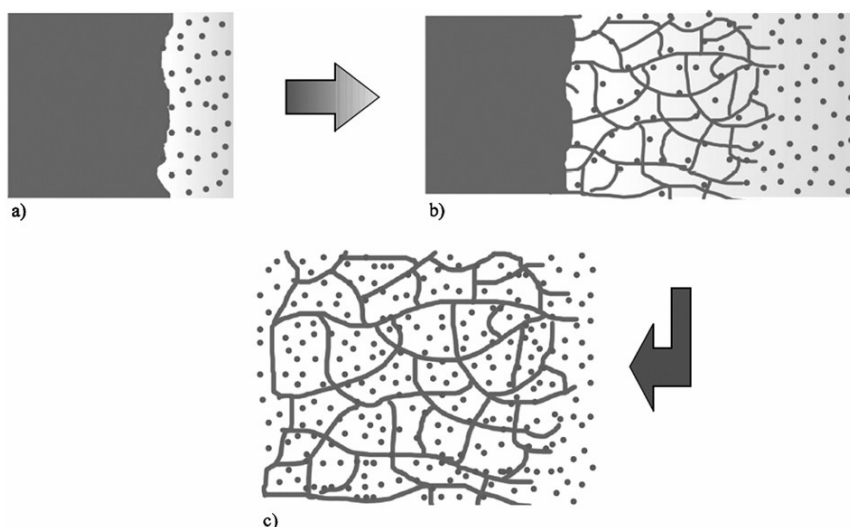


Figura 21. Rappresentazione schematica del rigonfiamento di una resina.

Il solido di interesse viene impaccato in una colonna cromatografica liquida e costituisce così la fase stazionaria del processo cromatografico²³. La fase mobile deve avere la polarità adatta per rigonfiare la resina e deve garantire interazioni puramente steriche tra i soluti standard che verranno eluiti e la fase stazionaria^{24,25}. Sulla base del volume di eluizione dei diversi standard, di cui è noto il raggio idrodinamico, è possibile studiare l'accessibilità dei pori della fase stazionaria (Equazione 1)²⁴.

$$V_e = V_0 + (k \cdot V_p) \quad (1)$$

dove k rappresenta il coefficiente di partizione, V_e è il volume di eluizione, V_0 è il volume morto e V_p è il volume totale dei pori²⁴.

Il coefficiente di partizione presenta un valore compreso tra 0 e 1, che rappresenta il grado di interazione delle molecole di soluto con la colonna: valori prossimi allo 0 indicano che gli standard sono completamente esclusi dalla fase stazionaria, mentre valori prossimi a 1 indicano che i soluti riescono ad accedere completamente alla fase stazionaria²⁴. Per poter determinare in modo efficace le caratteristiche morfologiche del solido, risulta però necessario che le molecole eluite abbiano un raggio idrodinamico intermedio tra i due estremi, in modo da poter determinare quanto le differenze dimensionali di questi ultimi influenzino il tempo di ritenzione¹⁹. Poiché un solido reale non presenta pori uniformi e dalla geometria perfettamente prevedibile, risulta necessario effettuare una assunzione su queste caratteristiche che consenta di determinare il volume di ogni poro²⁴. Si assume perciò

l'esistenza di un numero finito di frazioni di pori, che contribuiscono al volume di ritenzione misurato²⁴. Pertanto, il calcolo del volume di eluizione diventa come esposto in Equazione 2²⁴.

$$V_e = V_0 + \sum (k_i \cdot V_{pi}) \quad (2)$$

La geometria dei pori non è perfettamente prevedibile e viene quindi descritta con modelli matematici semplici (come cilindri o sfere)¹⁹. L'approssimazione scelta è ininfluente quando si confrontano materiali diversi, purché il modello scelto sia lo stesso^{24,25}. Il modello più comunemente utilizzato per descrivere la porosità di un solido è quello dei pori cilindrici, che viene impiegato anche nelle misure di fisisorbimento di azoto^{24,25}. Con questo modello, il coefficiente di partizione viene calcolato secondo l'Equazione 3²⁴.

$$K_c = \left(1 - \frac{d_s}{d_p}\right)^2 \quad (3)$$

Dove K_c rappresenta il coefficiente di partizione, d_s rappresenta il diametro idrodinamico degli standard e d_p rappresenta il diametro dei pori²⁴. L'Equazione 3 viene utilizzata per calcolare il coefficiente di partizione quando $d_s < d_p$; se $d_s > d_p$, il coefficiente di partizione viene assunto nullo²⁴. I micropori di resine rigonfiate possono essere descritti anche mediante il modello di Ogston (Equazione 4), in cui i pori sono descritti come gli spazi presenti tra barre rigide, di spessore costante, disposte casualmente nello spazio²⁴.

$$K_o = e^{\left[\frac{-\pi C(d_s + d_c)^2}{4}\right]} \quad (4)$$

Dove d_s rappresenta il diametro idrodinamico degli standard, d_c rappresenta diametro delle barre rigide cilindriche che schematizzano le catene polimeriche e C rappresenta la concentrazione di catena polimerica, ovvero la lunghezza complessiva di catena polimerica (approssimata ad una barra rigida) per unità di volume, espressa tipicamente in nm/nm³²⁴.

1.6. Effetto della pressione

Nei reattori trifasici, la pressione rappresenta un parametro operativo che influenza la disponibilità dei reagenti gassosi disciolti nel mezzo di reazione²⁶. La sua variazione può infatti modificare la quantità di gas disciolta nella fase liquida e, di conseguenza, la disponibilità dei

reagenti per la reazione. In questa Tesi, essendo impossibile aumentare la pressione parziale di idrogeno a causa dei limiti di esplosività, l'aumento della pressione totale risulta un mezzo utile per l'aumento di reagenti disponibili alla reazione. La pressione totale determina la concentrazione di reagenti disciolti nel mezzo di reazione, in accordo con la legge di Henry (Equazione 5)²⁶.

$$C_i = k \cdot P_{\text{gas}} \quad (5)$$

1.7. Ordine di reazione

L'ordine di reazione è definito come la sommatoria degli esponenti a cui sono elevate le concentrazioni dei reagenti nell'equazione cinetica (Equazione 6) e descrive idealmente il numero di specie molecolari coinvolte nel processo reattivo²⁷.

$$r = k \cdot [a]^n \cdot [b]^m \quad (6)$$

Dove r rappresenta la velocità della reazione, k la costante cinetica, $[a]$ e $[b]$ rappresentano rispettivamente le concentrazioni dei reagenti coinvolti; quindi, n e m rappresentano gli ordini di reazione parziale, cioè l'ordine di reazione rispetto a un reagente²⁷. È importante distinguere, inoltre, l'ordine di reazione teorico dall'ordine di reazione empirico²⁷. Il primo, infatti, assume la reazione come un singolo passaggio e pertanto è indice diretto del numero di molecole coinvolte e l'ordine di reazione ottenuto sarà un valore intero²⁷. Questo non rispecchia la realtà, poiché in una singola reazione possono essere presenti più intermedi con propri ordini di reazione, che contribuiscono all'ordine di reazione totale²⁷. L'ordine di reazione di ogni intermedio non è determinabile empiricamente, ma è possibile determinare l'ordine di reazione apparente²⁷. Quest'ultimo rappresenta l'ordine di reazione per la reazione nella sua interezza: rappresenta, quindi, la somma del contributo di un numero ignoto di reazioni intermedie e pertanto il risultato non sarà necessariamente un valore intero²⁷. È però possibile determinare il contributo di ogni componente della reazione tramite opportune approssimazioni²⁷. Se infatti uno dei reagenti coinvolti nella reazione è presente in largo eccesso rispetto all'altro, la variazione della sua concentrazione non influirà sulla velocità di reazione: quindi, sarà possibile ignorare il suo contributo all'ordine di reazione totale²⁷. Ordini di reazione non interi però non rappresentano solo il contributo di più reazioni intermedie a un

unico prodotto²⁷. Infatti, se presenti, reazioni parassite consumeranno gli stessi reagenti impiegati nella reazione desiderata per formare però prodotti diversi: di conseguenza, nel calcolo dell'ordine di reazione andrà inevitabilmente a influire anche il loro contributo^{28,29}.

L'ordine di reazione apparente può essere ricavato sperimentalmente studiando la relazione tra la concentrazione dei reagenti e la velocità di reazione²⁷. Se l'andamento sperimentale non rispetta quanto previsto dalla legge cinetica, è possibile che coesistano diversi meccanismi di formazione del prodotto in competizione tra loro²⁷. Variando la concentrazione dei reagenti, infatti, il contributo relativo dei diversi meccanismi alla velocità complessiva della reazione può modificarsi^{27,29}. Se la variazione della concentrazione favorisce significativamente uno specifico meccanismo rispetto agli altri, il meccanismo dominante può cambiare, influenzando di conseguenza l'andamento della velocità di reazione in funzione della concentrazione del reagente²⁷.

2. Scopo della Tesi

Lo scopo di questa Tesi è l'ottimizzazione delle condizioni di reazione di un reattore semibatch trifasico in pressione per la produzione dell'acqua ossigenata. Nella prima parte della Tesi l'obiettivo è stato determinare le condizioni operative per raggiungere condizioni puramente cinetiche. In particolare, è stata ridotta la quantità di siti attivi disponibili, diminuendo la quantità di catalizzatore, ed è stata aumentata la velocità di dissoluzione del reagente limitante, utilizzando flussi di gas più elevati. Successivamente è stato studiato l'effetto della pressione, testando i catalizzatori a 1.7 bar, oltre che alla pressione usuale di 3.5 bar. Dopo aver definito le condizioni operative ottimali è stato determinato l'ordine di reazione rispetto all'idrogeno, per il catalizzatore Pd/pDVBSO₃H e il catalizzatore di riferimento, Pd/C. A questo scopo sono stati svolti test con flussi diversi di reagenti, in modo da variarne la pressione parziale. Considerata l'importanza della morfologia mesoporosa del supporto polimerico, in particolare di supporti stirenici microsineretici, nella sintesi diretta di H₂O₂, è stato sintetizzato un nuovo supporto catalitico polimerizzando DVB puro, anziché tecnico all'80%. Il nuovo materiale, tal quale (pDVB-100%) e funzionalizzato con gruppi solfonici (SO₃H), è stato caratterizzato mediante tecnica ISEC, per determinarne la morfologia allo stato rigonfiato. Infine, il materiale pDVB-100% è stato utilizzato per preparare il corrispondente catalizzatore di palladio, che è stato utilizzato in un test di sintesi diretta della durata di 72 ore.

3. Sezione sperimentale:

3.1. Strumenti e materiali

Nel corso della Tesi sono stati adoperati i reagenti e i solventi riportati in Tabella 4

Tabella 4: reagenti e solventi adoperati nel corso della Tesi con rispettivi pesi molecolari e densità

Reagenti e solventi			
Reagenti	Produttore	Densità (g/mL)	PM (g/mol)
Acetone	VWR Chemicals	0.79	58.08
Acido cloridrico normex 1M	Titolchimica	-	36.46
Acido solforico 97%	Sigma Aldrich	1.84	98.08
AIBN	Sigma Aldrich	-	164.21
Allumina neutra	Merck Millipore	-	101.96
Divinilbenzene tecnico 80%	Sigma Aldrich	0.954	130.19
Dicloroetano	Sigma Aldrich	1.256	98.96
Divinilbenzene puro 100%	Sigma Aldrich	0.913	130.2
Fenolftaleina 1% in etanolo	Sigma Aldrich	-	318.31
Idrogeno in bombola	Air Liquid	-	2.02
Isopropanolo >99.8%	Sigma Aldrich	0.785	60.1
Metanolo ≥99.9%	VWR Chemicals	0.79	32.04
Ossigeno in bombola	Air Liquid	-	32.00
Palladio (II) tetramminosolfato 99.9%	Alfa Aesar	-	270.60
Pd/C 1% eggshell (50% acqua)	Alfa Aesar	-	-
Tetraidrofurano (THF) ≥99.9%	Sigma Aldrich	0.887	72.11
Solfato di titanile in acido solforico 27-31%	Sigma Aldrich	1.32	159.93

Strumenti

- Agitatore magnetico per i test catalitici ForLab Carlo Erba
- Autoclave
- Reattore in vetro incamiciato

- Reattore in vetro pressurizzato
- Reattore per la sintesi dell'acqua ossigenata
- Isomantello FALC
- Setacci da 100,140,180 e 400 μm Endecotts LTD
- μGC Inficon Micro GC Fusion
- Termostato Haake DC3
- Criostato Polyscience
- Bagno ultrasuoni Sonica Sweep System
- Bagno ad olio Haake F3
- Bilancia analitica Sartorius
- Spettrofotometro UV-Vis Varian Cary 100 Bio
- Stufa Memmert
- Mass-flow controller Bronkhorst EL-flow select
- ESEM FEI Quanta 200 equipaggiato con detector EDX Oxford Xplore 30

3.2. Sintesi del catalizzatore di palladio supportato su polidivinilbenzene mesoporoso

3.2.1. Purificazione del THF dai perossidi

Prima di procedere con la sintesi vera del polidivinilbenzene è necessario purificare il THF dai perossidi. A tale scopo il THF viene fatto scorrere una o più volte in una colonna contenente allumina neutra (Figura 22, b), se necessario velocizzando il processo con l'aiuto di un monopalla di gomma.

Per determinare la presenza di perossidi si sfrutta un test qualitativo colorimetrico (paragrafo 3.2.2). L'allumina nella colonna dopo una serie di utilizzi (indicativamente cinque purificazioni) tende a saturare e pertanto il suo assorbimento dei perossidi viene ridotto molto, costringendo a eseguire molti passaggi in colonna per una purificazione, quindi va sostituita.

3.2.2. Test colorimetrico per la determinazione dei perossidi

2 ml Na_2MoO_4 0.13 g/l e 3 ml di KI 10 g/l vengono aggiunti a 10 ml di THF in una provetta. Dopo la miscelazione si attende 1 minuto e si osserva l'eventuale cambiamento di colore della

soluzione: Se diventa gialla, sono presenti perossidi e quindi, risulta necessario un passaggio in colonna. Il processo descritto nel Paragrafo 3.2.1 viene ripetuto fino a quando il test risulta negativo; quindi, la soluzione rimane incolore (Figura 22, a).

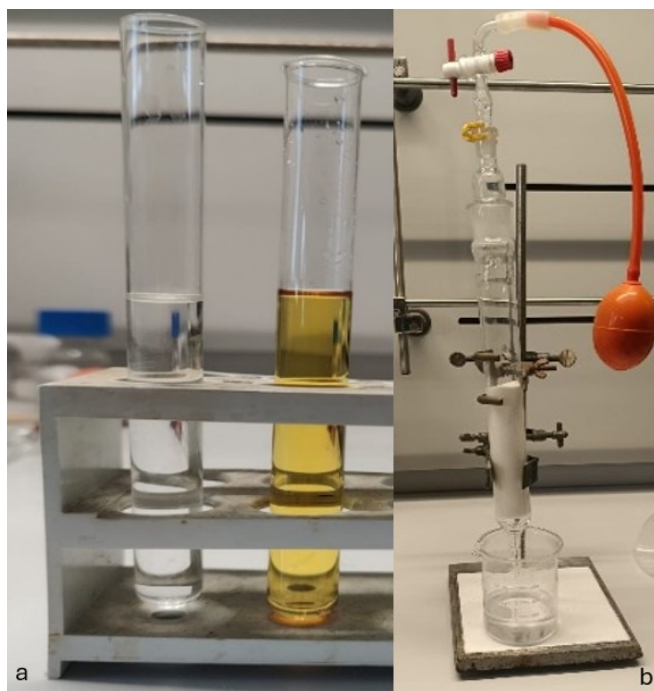


Figura 22. a: Test colorimetrico per la determinazione di perossidi nei solventi organici, a sinistra il test negativo e a destra il test positivo ai perossidi di colore giallo; b: colonna di Al_2O_3 neutra per la purificazione del THF con monopalla di gomma.

3.2.3. Sintesi del polidivinilbenzene mesoporoso

La sintesi polidivinilbenzene (pDVB) viene svolta all'interno di un liner in Teflon posto all'interno di un'autoclave, che viene scaldata in stufa, in accordo con la procedura riportata da Y. Zhang et al.³⁰. Nel liner in teflon (Figura 23, c) vengono inseriti 6 g di divinilbenzene, 60 ml di THF purificato(solvente), 6 g di acqua deionizzata e 165 mg di AIBN. La soluzione nel liner è stata posta sotto agitazione magnetica per quattro ore. Il liner è stato inserito nell'autoclave citato in precedenza e fissato mediante appositi bulloni per poi essere posto in stufa a 110°C per 72 ore.

L'autoclave viene estratta dalla stufa e lasciata raffreddare fino a poter essere maneggiata senza protezioni. Successivamente viene aperta e il contenuto, che si presenta come un monolite bianco, compatto, leggero, morbido, con una consistenza simile a quella dell'albume di un uovo sodo (Figura 23, a), viene trasferito all'interno di un cristallizzatore sufficientemente capiente e sminuzzato grossolanamente in pezzi disomogenei.

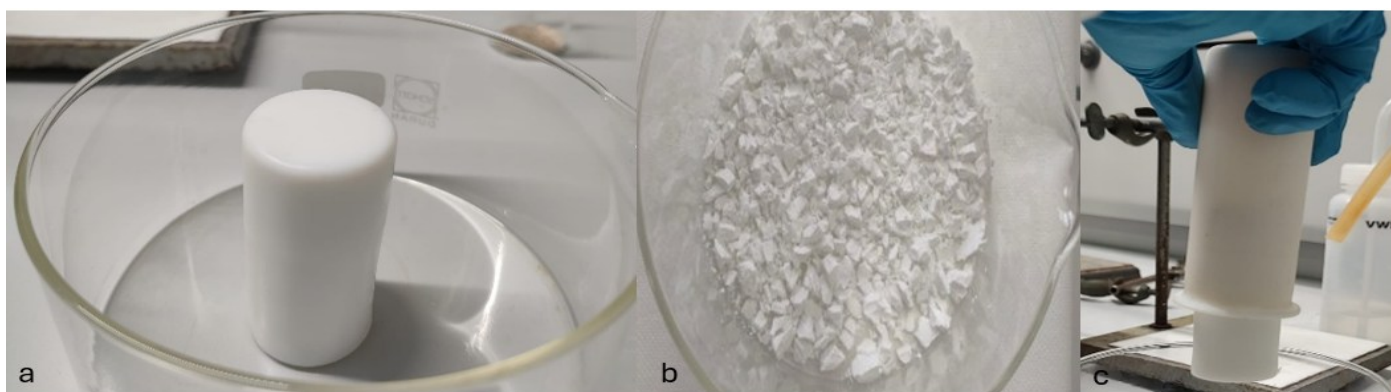


Figura 23. a: monolite di pDVB estratto dal liner in teflon, b: monolite spezzettato grossolanamente nel cristallizzatore, c: monolite di polidivinilbenzene durante la rimozione dal liner.

Il prodotto viene lasciato asciugare una notte sotto cappa a ventilazione sostenuta, per rimuovere la maggior parte del THF. Il polidivinilbenzene prodotto viene seccato in stufa ventilata a 110°C per una notte. Risulta inoltre essenziale notare che il THF utile a questo scopo deve necessariamente essere privo di inibitori radicalici come il Butilidrossitoluene (BHT). Durante questa Tesi il polidivinilbenzene è stato prodotto due volte. Una volta con divinilbenzene tecnico e uno con polidivinilbenzene puro. Inoltre, è stato Utilizzato anche un lotto di pDVB sintetizzato in una Tesi precedente con la medesima procedura sperimentale³¹. Le specifiche riguardanti i due lotti di polimero prodotti nel corso della tesi sono riportate in Tabella 5.

Tabella 5. Sintesi di pDVB per via solvotermale svolte durante la tesi

Sintesi pDVB				
Giorno	lotto	DVB (g)	AIBN (g)	H ₂ O (g)
23/02/2026	1	6,0381	0,1684	6,1480
27/05/2026	1 DVB 100%	6,0590	0,1680	6,1246

3.2.4. Solfonazione del polidivinilbenzene

La reazione è stata effettuata in un reattore di vetro incamiciato (Figura 24), equipaggiato con un refrigerante a bolle. Nel reattore sono stati posti 2 g di polidivinilbenzene (Paragrafo 3.2.3) con 30 ml di 1,2-dicloroetano, prelevato con una siringa e sono stati lasciati sotto agitazione magnetica a temperatura ambiente per 2 ore al fine di rigonfiare la resina. Dopo due ore, sono stati inseriti nel reattore 100 ml di acido solforico concentrato (98%) e l'ambiente di reazione è

stato riscaldato a 80°C per almeno altre 3 ore (anche tutta la notte). Il reattore è stato lasciato raffreddare fino a temperatura ambiente, con agitazione spenta. La miscela liquida si separa in due fasi, una costituita da 1,2-dicloroetano e quella surnatante costituita dall'acido solforico e contenente polidivinilbenzene solfonato (pDVBSO₃H). L'1,2-dicloroetano è stato rimosso con una pipetta Pasteur. Dopo aver rimosso l'olio siliconico presente nell'incamiciatura, la miscela di reazione è stata filtrata su un filtro gooch G3 di grandi dimensioni (Figura 25).



Figura 24. Reattore in vetro incamiciato per la solfonazione del polidivinilbenzene.

Il prodotto solido è stato lavato con aliquote da 20 ml di soluzioni di acido solforico a concentrazione decrescente (10 M, 5 M, 2.5 M, 1.25 M, 0.615 M e 0.35M). Infine, il polidivinilbenzene solfonato è stato lavato con acqua deionizzata fino a neutralità delle acque di lavaggio e con 2 aliquote da 30 ml di THF privo di perossidi.

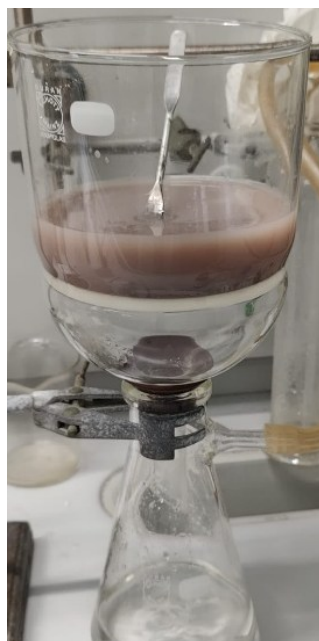


Figura 25. Filtro gooch G3 contenente il polidivinilbenzene solfonato.

Il solido è stato lasciato asciugare una notte sotto cappa e lavato in continuo con metanolo per almeno 24 ore con un estrattore soxlet (Figura 26).

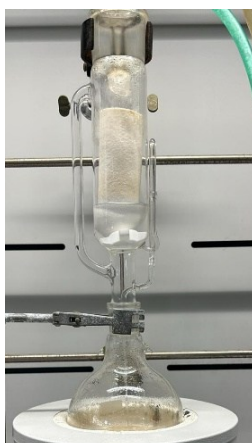


Figura 26. Soxlet contenente il ditale in cellulosa riempito con il polidivinilbenzene solfonato.

Il prodotto viene seccato in stufa a 110°C un giorno. La resina secca è stata macinata e setacciata per isolare le frazioni con dimensioni tra $180\mu\text{m}$ e $400\mu\text{m}$ e inferiori a $180\mu\text{m}$. La frazione di interesse per la produzione del catalizzatore è quella compresa tra $180\mu\text{m}$ e $400\mu\text{m}$. Il processo di vagliatura può risultare complicato a causa dell'elettrostaticità del polimero. Sebbene sia possibile effettuare questo la vagliatura bagnando il polimero con metanolo, questa procedura non è stata utilizzata in questa Tesi a causa della perdita

consistente di prodotto. Le specifiche sulle varie solfonazioni eseguite durante il corso della tesi sono riportate in Tabella 6

Tabella 6. Solfonazioni svolte nel corso della Tesi

Solfonazione a pDVB-SO₃H			
Giorno	Lotto	Tempo	vagliatura
27/02/2026	1	Una notte	a secco
10/04/2026	2	Una notte	a secco
18/05/2026	3	Una notte	a secco
3/06/2026	4 (DVB100%)	Una notte	a secco

3.2.5. Determinazione della carica acida

La carica acida è stata determinata tramite titolazione di ritorno. Sono state preparate 2 beute da 50 ml con 10 ml di una soluzione di NaOH 0.1 M e all'interno di una delle due sono stati posti 100 mg di resina. Entrambe sono state tappate e poste sotto agitazione tramite agitatore orbitalico. Dopo una notte il contenuto delle beute è stato titolato con una soluzione standard 0.1 M di acido cloridrico, ottenuto per diluizione 1:10 da una soluzione normex 1 M. L'indicatore utilizzato è stato fenolftaleina al 1% in etanolo (3/4 gocce). La carica acida della resina è poi stata determinata per sottrazione dalla quantità di NaOH titolato nella beuta senza resina Equazione 7.

$$Carica\ acida = \frac{C_{NaOH} \cdot v_{NaOH} - C_{HCl} \cdot v_{HCl}}{m_{resina}} \quad (7)$$

Dove C_{NaOH} rappresenta la concentrazione di NaOH, V_{NaOH} rappresenta il volume di NaOH inserito nella beuta contenente la resina, C_{HCl} rappresenta la concentrazione di HCl, V_{HCl} rappresenta il volume di HCl con cui si sono titolate le soluzioni di NaOH e m_{resina} si intende il peso di resina posto nella beuta contenente NaOH.

È stata determinata la carica acida di ogni lotto di resina solfonata preparato in questa Tesi Tabella 7.

Tabella 7. Determinazioni della carica acida dei campioni di pDVB-SO₃H

Determinazione della carica acida dei campioni di pDVB-SO₃H				
Lotto	Volume NaOH 0,1M	Massa resina (g)	Concentrazione NaOH (M)	Carica acida (mmol/g)
1	10.0	0.1132	0.092	2.65
2	10.0	0.1063	0.100	2.83
3	10.0	0.1072	0.100	2.61
4(100%)	5.0	0.1016	0.098	2.51

3.2.6 Metallazione del polidivinilbenzene solfonato

Una beuta contenente 0,4 g di pDVB-SO₃H e 10 ml di acqua deionizzata è stata posta sotto agitazione orbitalica a 4000 rpm per 2 ore. Alla resina rigonfiata sono stati aggiunti 2 ml di una soluzione acquosa del precursore di palladio [Pd(NH₃)₄]SO₄. La miscela viene lasciata sotto agitazione orbitalica per una notte, filtrata su filtro gooch G4 e lavata con 3 aliquote da 50 ml di acqua deionizzata. Tipicamente la soluzione di metallo contiene ca. 10 mg di precursore per ottenere un materiale con un contenuto di Pd dell'1%. Il peso di precursore da aggiungere alla sospensione con il pDVBSO₃H rigonfiato viene calcolata secondo l'Equazione 8.

$$m_{[Pd(NH_3)_4SO_4]} = \frac{m_{pDVB-SO_3} \cdot MM_{[Pd(NH_3)_4SO_4]}}{MM_{Pd}} \quad (8)$$

Dove $m_{[Pd(NH_3)_4SO_4]}$ rappresenta la quantità di complesso da pesare, $m_{pDVB-SO_3}$ è la massa di resina solfonata, $MM_{[Pd(NH_3)_4SO_4]}$ rappresenta la massa molare del complesso precursore e, infine, MM_{Pd} rappresenta il peso atomico del palladio metallico. I dettagli riguardo alle metallazioni eseguite in questa tesi sono riportati in Tabella 8.

Tabella 8. Metallazioni con $[Pd(NH_3)_4]SO_4$ delle resine solfonate

Metallazione delle resine solfonate			
lotto	Peso di resina solfonata(g)	Peso precursore (g)	%m/m Pd
1	0.4054	0.0103	1.03%
2	0.4053	0.0109	1.09%
3	0.4006	0.0106	1.06%
4	0.4005	0.0102	1.02%
5 (100%)	0.4001	0.0104	1.04%

3.2.7. Riduzione del palladio supportato su pDVB-SO₃H

Il solido metallato è stato lavato con 50 ml di THF purificato da perossidi (Paragrafo 3.2.1) su filtro gooch G4 e trasferito in un reattore di vetro (Figura 27) con un'ancoretta magnetica e 50 ml di THF purificato. Il reattore in vetro è stato sigillato con l'apposita testa dotata di un manometro, di una termocoppia e di due valvole per l'introduzione e lo sfiato dell'idrogeno gassoso. Successivamente il reattore è stato collegato alla bombola di idrogeno e lo spazio di testa è stato lavato pressurizzando il reattore a 1.5 bar con H₂ e sfiatandolo per tre volte. Terminati i lavaggi, il reattore è stato pressurizzato a 5 bar di idrogeno, è stato inserito in un bagno d'acqua termostatato a 65°C ed è stato sottoposto ad agitazione magnetica per 5 ore. Al termine del tempo il reattore è stato raffreddato fino a renderlo maneggiabile, poi è stato sfiatato e poi aperto. Il contenuto è poi stato filtrato su gooch G4 e lavato con THF privo di perossidi (Paragrafo 3.2.1). successivamente il catalizzatore finito è stato seccato in stufa a 60°C per una notte.



Figura 27. Reattore in vetro per la riduzione del palladio supportato su pDVB-SO₃H.

3.3. Test catalitici

3.3.1. Apparato sperimentale

In questa Tesi è stato utilizzato un reattore in pressione in acciaio inossidabile (Figura 28).

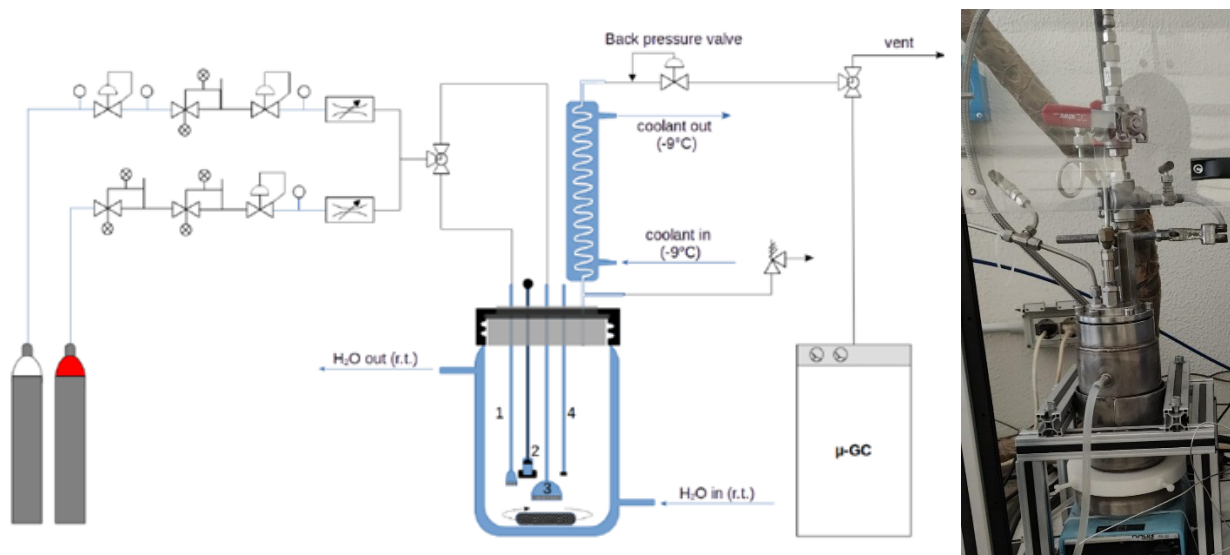


Figura 28. Foto del reattore in pressione e schema di impianto del setup strumentale utilizzato

All'interno del reattore è presente un liner cilindrico in teflon contenente un'ancoretta prismatica (Figura 29). Il reattore viene chiuso da una testa in acciaio, bloccata da sei viti.



Figura 29. Ancoretta prismatica

Alla testa sono agganciate diverse componenti (Figura 30): un tubo in teflon terminante con un setto poroso per il prelievo di campione dalla fase liquida (Figura 30, 1), un contenitore in teflon contenente il catalizzatore da introdurre nella miscela di reazione fissato a incastro tramite un tubo in rilsan. Questo contenitore è munito di controtappo che viene aperto all'occorrenza da uno stantuffo. Risulta fondamentale che la guarnizione del controtappo non sia in EPDM questo materiale contiene degli additivi di fabbrica che inibiscono completamente la reazione portando ad avere consumo e produzione a zero (Figura 30, 2), un tubo in teflon centrale a cui si raccorda un setto poroso più grande per il gorgogliamento della miscela gassosa di reagenti

(H₂ e O₂) nel solvente (metanolo), dei frangiflutti per rendere il moto di mescolamento turbolento (Figura 30,3) e un tubo in rilsan chiuso e a contatto con la miscela di reazione. Può essere usato per inserire una termocoppia per misurare la temperatura della miscela di reazione nel reattore (Figura 30, 4).

Tutte le componenti del reattore sopra elencate sono smontabili per consentirne il lavaggio. Questo risulta necessario non solo perché residui di catalizzatore rimasti da test precedenti potrebbero influenzare i test catalitici, dato che il mescolamento sostenuto tende a macinare il solido fino a renderlo una polvere molto fine che aderisce molto bene alle varie componenti del reattore, ma anche perché gli sparger tendono a intasarsi a causa della polvere sottile di catalizzatore solido, che si forma soprattutto durante test prolungati e dopo molti prelievi.



Figura 30. Componenti collegate alla testa del reattore e impiegate nei test catalitici.

Durante i test catalitici la temperatura del reattore è stata controllata fluendo acqua termostata a 25 °C (Figura 31, B) nella camicia esterna. Al reattore è collegato un refrigerante a serpentina (Figura 31,G) raffreddato a -9 °C (Figura 31, A) per abbattere e ricondensare i vapori di metanolo prima che possano raggiungere il micro-GC (Figura 31, E,F). Ossigeno e idrogeno gassosi vengono immessi attraverso linee dedicate e i rispettivi flussi sono gestiti da mass-flow controller indipendenti (Figura 31, c). La pressione interna al reattore viene impostata a 3.5 bar utilizzando una valvola di contropressione.

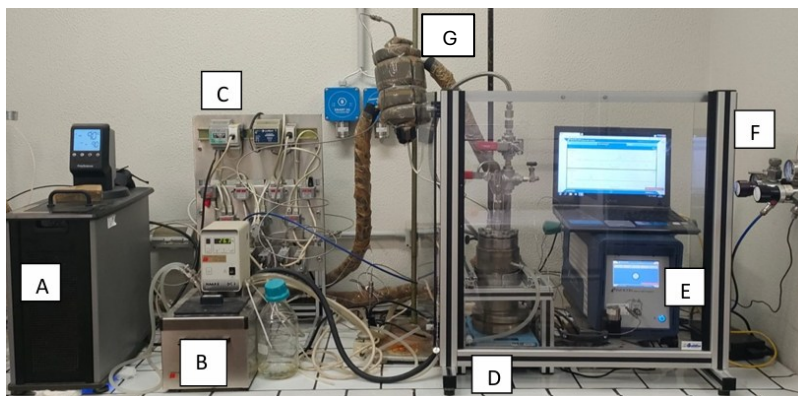
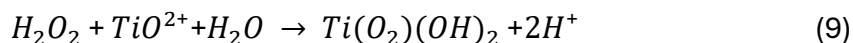


Figura 31. setup strumentale per i test di sintesi diretta di H_2O_2 : (A) chiller, (B) Bagno termostato, (C) mass-flow controller, (D) reattore in pressione montato su agitatore magnetico, (E) Micro-GC, (F) valvola dell'Argon carrier, (G) camera di abbattimento del metanolo

3.3.2. Svolgimento di un test catalitico

Ogni test catalitico inizia con l'accensione del chiller e del bagno termostato e con il successivo montaggio delle componenti del reattore (Paragrafo 3.4.1). successivamente, il catalizzatore viene caricato nel reattore inserendolo nell'apposito contenitore provvisto di controtappo, insieme a circa 5 ml di metanolo, in maniera da permettere il rigonfiamento della resina durante il condizionamento del reattore. Infine, il reattore viene caricato con il mezzo di reazione: 300 ml di metanolo. Il reattore viene chiuso (Paragrafo 3.4.1) e viene acceso il mescolamento, aumentando poco per volta la velocità in maniera che l'ancoretta non si stacchi dall'attaccamento magnetico della piastra. Vengono attivati i flussi di gas che sono, se non specificato altrimenti, 1.5 ml/min per l'idrogeno e 36 ml/min per l'ossigeno. Infine, viene acceso il micro-GC (Figura 31, E), la quantità di H_2 in uscita dal reattore fino alla fine del test. Si attende un periodo di condizionamento, tipicamente della durata di un'ora e quaranta minuti, al termine del quale le aree cromatografiche risultano stabili. Al termine del condizionamento, la pressione interna al reattore viene aumentata tramite una valvola di *backpressure* fino a raggiungere 3.5 bar interni. Anche in questo frangente si attende un tempo di condizionamento tipicamente pari a 40 minuti durante il quale le aree cromatografiche si stabilizzano. Si introduce il catalizzatore nella miscela di reazione azionando lo stantuffo che attua l'apertura del controtappo. Questo passaggio rappresenta il tempo zero del test catalitico che può durare da 1 a 3 giorni, nel corso dei quali vengono prelevate delle aliquote da circa 1 ml di miscela di reazione, mediante siringa. Le aliquote prelevate vengono filtrate su un filtro per siringa da 0.22 μm e pesate in una fiala di cui è nota la tara, in modo da poter determinare in maniera esatta il

peso del campione. Ciascuna aliquota pesata viene trasferita quantitativamente in matraccio da 10 ml in cui vengono introdotti anche 0.5 ml di una soluzione di solfato di titanile al 27 - 31 % in acido solforico, prima di portare a volume con acqua deionizzata. L'acqua ossigenata nel campione prelevato forma un complesso perossidico molto stabile di colore giallo con il titanio (Equazione 9)



Ciò consente di determinarne la concentrazione di H_2O_2 tramite spettroscopia UV-vis. La soluzione contenente il complesso è talmente stabile da poter essere conservata senza problemi anche a temperatura ambiente. Durante un test solitamente i prelievi vengono eseguiti in questo ordine: 12 prelievi a distanza di 20 minuti il primo giorno, questi cominciano subito dopo l'assegnazione del tempo zero del test, 4 prelievi il secondo giorno distanziati di un'ora e 2 prelievi il terzo giorno distanziati di un'ora. I prelievi vengono eseguiti tramite l'apposito rubinetto posto sul lato del reattore, per fare ciò viene sfruttata la pressione interna al reattore e il tubo presente in (Figura 30,1). Prima del prelievo però è necessario pulire la linea di prelievo (Paragrafo 3.4.1) facendo fluire i reagenti gassosi, azionando opportunamente le valvole sulla testa al reattore (Figura 32).

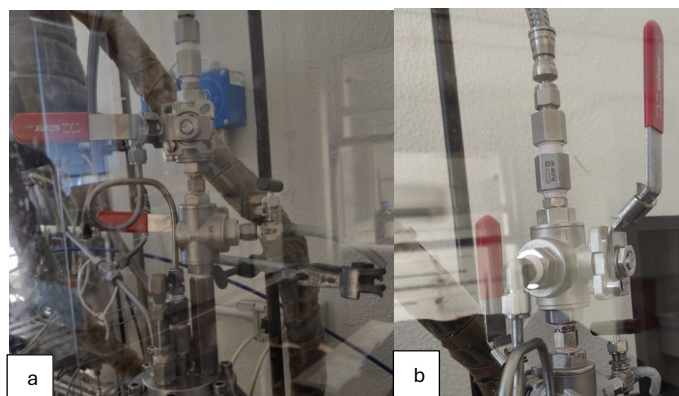


Figura 32. A: Valvole del reattore in conformazione da consentire il prelievo, b: valvole del reattore in conformazione tale da consentire la pulizia della linea di prelievo

Al termine del test, la strumentazione viene lavata con metanolo e posta in bagno a ultrasuoni. Il catalizzatore può essere recuperato per filtrazione su carta.

3.3.3. Determinazione concentrazione di acqua ossigenata prodotta

L'acqua ossigenata prodotta è stata determinata tramite analisi spettrofotometrica UV-vis delle soluzioni di complesso perossidico (Paragrafo 3.4.2). Allo scopo della determinazione, sono state usate cuvette in quarzo con cammino ottico di 1 cm e lavate con una soluzione di acido solforico 0.1 M e con metanolo. La misura UV-Vis viene eseguita nell'intervallo spettrale 800-350 nm. L'acqua ossigenata viene quantificata sulla base del valore di assorbanza a 409 nm, relativo al massimo di assorbimento del complesso perossidico di Ti (IV), utilizzando una retta di calibrazione ottenuta in un precedente lavoro di Tesi (Equazione 10) ³².

$$C_{matraccio} = \frac{abs - b}{a} = \frac{abs - 0,000313}{0,730} \quad (10)$$

dove Abs è il valore di assorbanza del campione a 409 nm, b è l'intercetta della retta di calibrazione e a è la pendenza della regressione lineare (Figura 33)

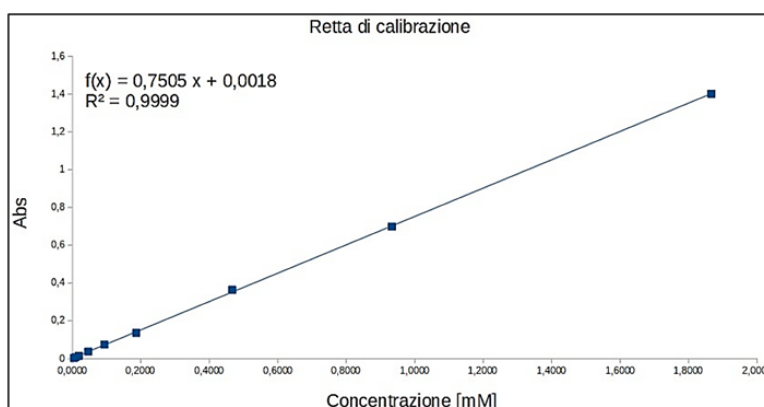


Figura 33. Retta di calibrazione per l'analisi spettrofotometrica UV-Vis

La concentrazione nel reattore viene ottenuta a partire dalla concentrazione presente nel matraccio, secondo la seguente Equazione 11

$$C_{H_2O_2,reattore} = \frac{C_{H_2O_2,matraccio} \cdot v_{matraccio}}{v_p} \quad (11)$$

Il volume di prelievo V_p viene ricavato dalla massa della fiala pesata nel corso del test catalitico (Equazione 12) (m_p) e approssimando la densità della miscela di reazione ($\rho_{miscela}$) a quella del metanolo puro:

$$v_p = \frac{m_p}{\rho_{miscela}} = \frac{m_p}{\rho_{metanolo}} \quad (12)$$

Dalla concentrazione di acqua ossigenata nel reattore si ricavano le millimoli presenti nel reattore che ha un volume di 300 ml (Equazione 13)

$$n_{H_2O_2} = C_{H_2O_2, reattore} \cdot v_{reattore} \quad (13)$$

La quantità di acqua ossigenata prodotta, in millimoli, viene posta in grafico in funzione del tempo di reazione, per ottenere gli andamenti di produttività del sistema catalitico.

3.3.4. Determinazione dell'idrogeno consumato

La retta di taratura consente di determinare il flusso di gas in uscita dal reattore tramite l'Equazione 14:

$$\Phi_{H_2, out} = \frac{A_{idrogeno} \cdot B}{A} \cdot \Phi_{H_2, \in} \quad (14)$$

Dove ϕ rappresenta il flusso di gas, in entrata e in uscita, mentre B e A rappresentano rispettivamente intercetta e pendenza della retta di taratura scelta per l'analisi.

Dalla differenza tra i flussi in uscita e in entrata è stato ottenuto il consumo istantaneo ($C_{istantaneo}$) che rappresenta il consumo di idrogeno avvenuto tra due misure successive una all'altra. Per determinare il consumo in millimoli si considera il volume molare. Sommando i consumi istantanei di H_2 si ottiene il consumo cumulativo ($C_{cumulativo}$) (Equazione 15).

$$C_{cumulativo} = \sum_{i=0}^n C_{istantaneo}(t) \cdot \Delta t_i \quad (15)$$

3.4. Calibrazione estiva

Nel corso della Tesi i gas in uscita dal reattore sono stati analizzati con un micro-GC per determinare il consumo di idrogeno. Tale strumento è equipaggiato con due colonne cromatografiche: una Rt-Molsieve 5A e una Rt-U Bond (caratteristiche presenti in Tabella 9). Lo strumento è equipaggiato con un rivelatore a conducibilità termica (TCD). I risultati di questa Tesi sono stati ottenuti con la colonna a setacci molecolari.

Tabella 9. Caratteristiche delle colonne cromatografiche presenti nel Micro GC Fusion Inficon

	Rt-Molsieve 5A	RT-U-Bond
T _{iniettore} (°C)	60	60
T _{colonna} (°C)	60	60
t _{campionamento} (S)	15	15
t _{iniezione} (s)	60	150
P _{colonna} (kPa)	180	150
Rivelatore	TCD	TCD
carrier	argon	argon

Per determinare la retta di taratura dell'idrogeno, sono state fatte delle misure con solo metanolo. Le condizioni vengono mantenute identiche a quelle di un test standard, viene solo cambiata la pressione parziale di idrogeno.

La calibrazione è stata svolta con una pressione interna totale di 3.5 bar, volume di metanolo pari a 300 ml, velocità di agitazione dell'ancoretta pari a 1500 rpm, temperatura della camicia esterna a 25°C. Il reattore è stato dapprima condizionato per circa 1 ora e 40 minuti a 1 bar e 40 minuti aumentando la pressione a 3.5 bar, con idrogeno e ossigeno, alimentati rispettivamente a 1.5 ml/min e 36 ml/min. Gli altri punti della taratura sono stati raccolti in maniera analoga variando adeguatamente i flussi di gas per ottenere le %H₂ desiderate e registrando le aree di idrogeno gassoso (i punti ottenuti per la taratura sono riportati in tabella 10). Per ogni pressione parziale di idrogeno sono state registrati almeno sei punti e poi ne è stata fatta una media.

Tabella 10. Flussi di H₂ e O₂ impostati ai fini della calibrazione e aree medie di H₂ registrate

Flusso H ₂ (ml/min)	Flusso O ₂ (ml/min)	%v/v H ₂	Area media H ₂
0.75	36.0	2.0	286470,1
1.0	36.0	2.7	201083,6
1.5	36.0	4.0	157906,7
2.0	36.0	5.1	111813,0

Di seguito sono riportati i parametri di regressione e la retta di taratura (Figura 34).

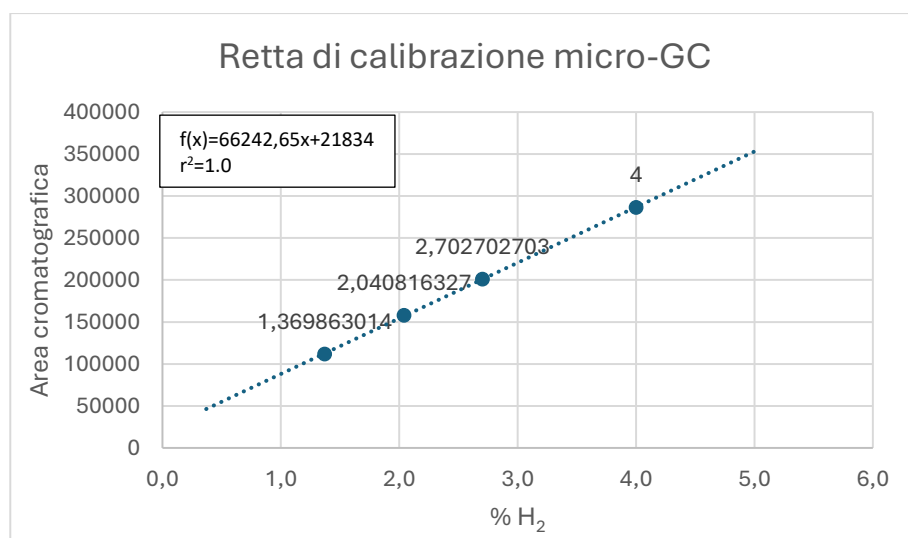


Figura 34. Retta di calibrazione per l'analisi di H₂ con parametri di regressione.

3.5. Inverse Size Exclusion Chromatography

3.5.1. Impaccamento della colonna

Il primo passaggio per poter effettuare una misura ISEC è l'impaccamento della colonna. Prima di essere impaccata la colonna va lavata e bisogna determinarne il volume interno. Per misurare il volume interno si inserisce la colonna aperta in un becher sufficientemente capiente e pieno d'acqua, di cui si è misurato il peso, poi si chiude la colonna e si estrae la colonna dal becher, misurando nuovamente il peso e facendo la sottrazione si può determinare la differenza in peso di acqua, dalla quale si ricava il volume interno della colonna tramite la densità dell'acqua. Successivamente si procede con la preparazione del campione di resina. Il solido da analizzare viene pesato e successivamente macinato. La colonna contiene

indicativamente 2 g di resina mesoporosa, ma dipende dalla densità del solido. Il peso effettivo del contenuto della colonna è misurabile solo dopo l'analisi quando la colonna viene svuotata. La resina viene macinata e rigonfiata nel solvente che poi andrà a costituire la fase mobile durante l'analisi (nel caso di una colonna apolare THF privo di inibitore e nel caso di una colonna polare, una soluzione 0.2 M di solfato di sodio). La sospensione contenente la resina viene vagliata in modo da eliminare dalla sospensione il particolato più fine che andrebbe a intasare la membrana. Per vagliare la resina, la sospensione viene mescolata, viene atteso un tempo compreso tra i 30 secondi e 1 minuto, quindi viene eliminato il surnatante. Il processo di vagliatura può essere ripetuto anche diverse volte fino ad eliminare completamente la frazione di resina più sottile, che non decanta in tempi brevi. Dopo il rigonfiamento e la vagliatura si chiude un lato della colonna tramite l'apposito setto poroso e si collega l'imbuto in metallo all'altro capo della colonna. La colonna viene collegata a una pompa per HPLC e riempita di sospensione. La pompa per HPLC viene successivamente attivata e viene fatta scorrere fase mobile nella colonna. Mentre la pompa continua a fluire fase mobile, la colonna e l'imbuto vengono ripetutamente colpiti con una chiave inglese in modo che le vibrazioni facilitino l'allontanamento dell'aria e la deposizione del solido nella colonna. Può succedere durante questo processo che il setto poroso si ostruisca con il conseguente aumento in modo incontrollabile della pressione. In questo caso, la colonna va svuotata e bisogna ripetere la vagliatura e il riempimento della colonna. Se il setto non viene ostruito, si attende un'ora in cui si continua a far fluire fase mobile nella colonna con flusso doppio (2 ml/min) rispetto a quello che si utilizza durante l'analisi. In questo modo si riduce notevolmente la possibilità che l'impaccamento della colonna cambi durante l'analisi. Dopo aver impaccato la colonna, si ferma il flusso di fase mobile. A flusso fermo si rimuove l'imbuto in metallo e si controlla che la colonna sia completamente riempita. Se così non fosse è necessario rimontare l'imbuto, aggiungere sospensione di solido e procedere con il flusso di fase mobile per almeno un'altra ora. Questo processo viene ripetuto finché la colonna non è completamente riempita. Completato il riempimento, la colonna viene chiusa con l'apposito tappo e non viene né capovolta né percossa in alcun modo per preservarne l'impaccamento. Il verso di scorrimento del flusso va segnalato tramite una targhetta.

3.5.2. Analisi ISEC

Dopo l'impaccamento, la colonna viene collegata a un sistema HPLC (Figura 35).

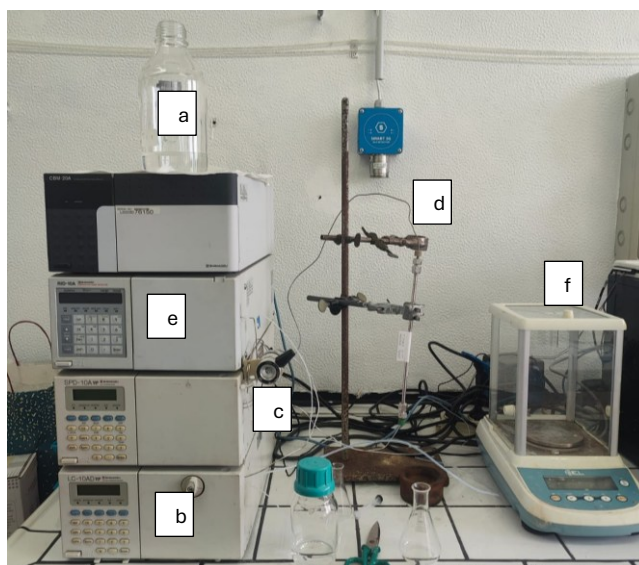


Figura 35. Componenti del sistema per analisi ISEC: a) riserva di fase mobile, b) pompa per HPLC, c) iniettore con loop, d) colonna contenente il campione da analizzare, e) rivelatore a indice di rifrazione, f) bilancia

Questo sistema pesca la fase mobile da un contenitore posto in alto (Figura 35, a) e gli standard vengono iniettati per la misura attraverso la valvola a sei vie (Figura 35, c). La fase mobile passa attraverso la colonna (Figura 35, d). Il rivelatore a indice di rifrazione (Figura 35, e) rivela gli standard. Il volume di eluizione viene determinato per pesata attraverso la bilancia digitale (Figura 35, f).

Dopo aver collegato la colonna, viene accesa la pompa e il flusso viene aumentato di 0.1 ml/min alla volta fino a raggiungere il valore di 1 ml/min, a cui vengono effettuate le misure. Per evitare cambi di impaccamento, tra un aumento e l'altro si dà il tempo alla pressione interna del sistema di stabilizzarsi. Durante tutto il corso del test bisogna verificare che la pressione non aumenti significativamente: ciò è dovuto tipicamente all'intasamento dei setti porosi a causa della presenza di particelle sottili di polimero. Raggiunto il flusso di 1 ml/min, vengono misurati tutti gli standard. Questi sono alcani e polistireni di diverse dimensioni per polimeri apolari e zuccheri e destrani per le colonne polari. Gli standard vengono solubilizzati nella fase mobile, che è THF privo di inibitori per polistireni e alcani, mentre per zuccheri e destrani è una soluzione 0.2M di solfato di sodio in acqua. Questi vengono successivamente iniettati nella valvola a sei vie tramite una siringa con punta piatta. L'analisi che viene fermata manualmente dopo che ciascuno standard è stato eluito. Gli standard vengono misurati in ordine casuale con

qualche ripetuta, tutti in un unico giorno. La durata di ogni eluizione in colonna è di circa cinque minuti. In alcuni casi particolari (come il pentano, l'esano e l'acqua deuterata) l'indice di rifrazione dello standard è minore di quella della fase mobile: di conseguenza, va modificata la polarità del rivelatore. Al termine della misura, la pompa viene spenta abbassando gradualmente il flusso in modo opposto rispetto all'accensione. Nel caso di una resina polare, il sistema va pulito con un flusso minimo costante di acqua deionizzata, per evitare la formazione di cristalli solfato di sodio che possono recare danni alla pompa e creare ostruzioni del circuito idraulico.

4. Risultati e discussione

4.1. Sintesi del catalizzatore

4.1.1. Sintesi del polidivinilbenzene

Il polidivinilbenzene mesoporoso è stato sintetizzato sulla base della procedura riportata da Zhang et al.³⁰ (Paragrafo 3.2.2). È stata condotta una polimerizzazione radicalica di divinilbenzene (sia tecnico all'80% che puro al 100%) in THF, usando AIBN come iniziatore radicalico e acqua come non-solvente templante. Il THF deve essere privo di inibitori radicalici come il Butilidrossitoluene (BHT), perché altrimenti la reazione di polimerizzazione radicalica viene inibita e non si forma la mesoporosità attesa, ma un solido molto più duro e compatto. La reazione decorre per 72 ore, un tempo sufficientemente lungo da consentire la conversione quantitativa dei reagenti. Il tetraidrofurano purificato dai perossidi (Paragrafo 3.2.1) viene impiegato in questa sintesi con un rapporto di diluizione monomero/solvente pari a 1:10 m/m. L'acqua, invece, viene impiegata in rapporto 1:1m/m rispetto al monomero e funge da non solvente per anticipare la sineresi e indurre un aumento della dimensione dei pori (Paragrafo 1.4.3). Le caratteristiche morfologiche del pDVB mesoporoso prodotto con divinilbenzene tecnico all'80% sono state determinate da Sterchele et al.²⁰ sia allo stato secco, mediante fisisorbimento di azoto (Tabella 11), che allo stato rigonfiato, tramite misure ISEC (Tabella 12)²⁰. Le caratteristiche morfologiche allo stato rigonfiato del polivinilbenzene prodotto con divinilbenzene puro al 100% sono state determinate in questo lavoro di Tesi mediante ISEC (Paragrafo 4.5.1).

Tabella 11. Caratteristiche morfologiche del pDVB prodotto con divinilbenzene al 80% allo stato secco determinate via BET

Area superficiale BET (m ² /g)	Volume dei micropori (cm ³ /g)	Area superficiale cumulativa nei pori (m ² /g)	Volume totale dei pori (cm ³ /g)
1096	0.008	436	2.07

Tabella 12. Caratteristiche morfologiche del pDVB prodotto con divinilbenzene al 80% allo stato rigonfiato determinate via ISEC

Diametro dei pori (nm)	Volume dei pori (cm ³ /g)	Area superficiale della parete dei pori (m ² /g)
600	0.62	4
300	0.00	0
150	0.00	0
80	6.78	339
40	0.70	70
20	0.00	0
10	0.00	0
Totale	8.10	413

Il volume totale dei pori allo stato rigonfiato risulta pari a 8.10 cm³/g, valore paragonabile con il volume di non-solvente utilizzato nel corso della sintesi¹. Il volume totale dei pori allo stato secco del polidivinilbenzene prodotto con divinilbenzene al 80% è pari a 2.07 cm³/g, un valore nettamente maggiore rispetto a quelli riscontrati tipicamente nelle resine macroporose¹.

4.1.2. Solfonazione del polidivinilbenzene

Il polidivinilbenzene (Paragrafo 3.2.3) viene sottoposto a solfonazione con acido solforico concentrato (Figura 36), per renderlo adatto a processi di scambio ionico, come la metallazione (Paragrafo 3.2.6).

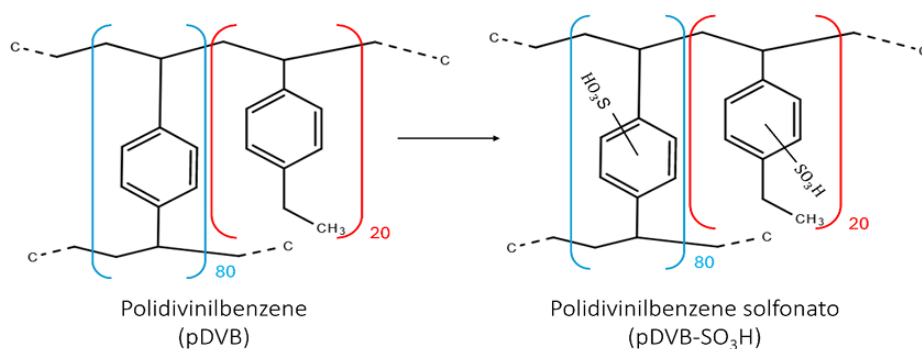


Figura 36. Reazione di solfonazione del polidivinilbenzene

Prima di procedere con la reazione vera la resina è stata rigonfiata con 1,2-dicloroetano (Paragrafo 3.2.3), per prevenire danni strutturali al materiale. I danni strutturali sopraggiungono poiché in seguito alla solfonazione, la resina diventa idrofila e si rigonfia nell'acido. La porzione non solfonata sottostante è lipofila e risulta collassata a contatto con l'acido solforico. All'interfaccia tra la porzione rigonfiata e quella collassata del materiale si crea una forte tensione osmotica che danneggia il materiale³³. Poiché la solfonazione procede dalla superficie del materiale verso l'interno, la zona in cui si verifica la tensione osmotica si sposta progressivamente lungo tutte le particelle di resina³³. Di conseguenza, la solfonazione in assenza di solvente danneggia il materiale che produce una frazione granulometrica molto sottile che rende difficile le lavorazioni e l'esecuzione delle prove catalitiche. Nel corso della reazione, la resina, acquisendo carattere polare, espelle spontaneamente il solvente poco polare (1,2-dicloroetano) sostituendolo con l'acido solforico. Durante il processo di solfonazione la colorazione del solido cambia da bianco a rosa-rosso, per diventare viola scuro a fine reazione (Figura 37, A, B e C).

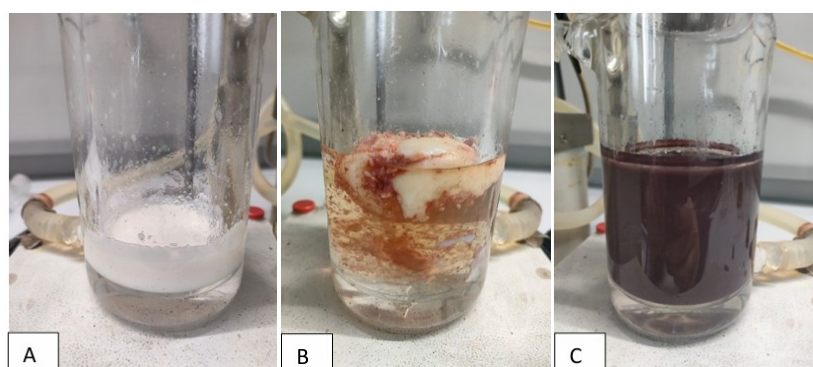


Figura 37. Tre fasi della solfonazione: A) rigonfiamento della resina, B) inserimento dell'acido, C) fine della solfonazione e inizio separazione di fase

Dopo l'eliminazione del solvente apolare (1,2-dicloroetano) la resina è stata recuperata per filtrazione a freddo e lavata ripetutamente fino a neutralità. I lavaggi sono stati eseguiti prima con soluzioni a concentrazione decrescente di acido solforico e poi con acqua, perché lavaggi con acqua rilasciano una grande quantità di calore come risultato della diluizione di H_2SO_4 concentrato, che danneggia il materiale. Durante i lavaggi il solido ha cambiato colore virando dal viola al marrone chiaro (Figura 38).



Figura 38. Polidivinilbenzene solfonato

Alla fine dei lavaggi il polimero è stato lavato in continuo con metanolo in soxhlet al fine di rimuovere l'eventuale acido residuo. Terminata l'essiccazione in stufa il polimero viene macinato e setacciato. Sebbene sia possibile effettuare la vagliatura bagnando il polimero con metanolo, la procedura non è stata utilizzata in questa Tesi a causa della perdita consistente di prodotto che provoca.

4.1.3. Determinazione della carica acida

La determinazione della carica acida del prodotto solfonato è una caratterizzazione importante dei campioni di resina. I gruppi solfonici ($-\text{SO}_3\text{H}$) della matrice polimerica permettono infatti di funzionalizzare il materiale con nanoparticelle metalliche (Paragrafo 3.2.6) e, durante la reazione di sintesi diretta, forniscono l'acidità che serve per produrre H_2O_2 e limitarne la dismutazione³⁴. La determinazione avviene mediante titolazione di ritorno, utilizzando un riferimento privo di resina per determinare la concentrazione dell' NaOH e tener conto della carbonatazione della base durante la neutralizzazione (Paragrafo 3.2.5)³³. La carica acida determinata per le resine solfonate prodotte in questa Tesi è riportata in (Tabella 13).

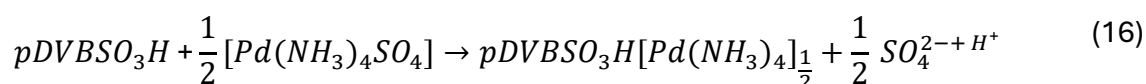
Tabella 13. Risultati delle diverse determinazioni della carica acida

Determinazione della carica acida dei campioni di pDVB-SO₃H				
Lotto	Volume NaOH 0,1M	Massa resina (g)	Concentrazione NaOH (M)	Carica acida (mmol/g)
1	10.0	0.1132	0.092	2.65
2	10.0	0.1063	0.100	2.83
3	10.0	0.1072	0.100	2.61
4(100%)	5.0	0.1016	0.098	2.51

Si nota chiaramente come le cariche acide di tutti i materiali sono abbastanza simili: ciò indica la buona riproducibilità le sintesi dei materiali solfonati.

4.1.4. Metallazione del pDVB solfonato

Il polidivinilbenzene viene metallato tramite reazione di scambio ionico con un precursore cationico di palladio (II), Pd(NH₃)₄]SO₄ (Equazione 16).



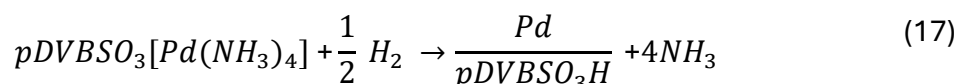
L'obiettivo è ottenere un materiale contenente l'1% in peso di palladio. La reazione di metallazione è termodinamicamente favorita dallo scambio di due cationi monovalenti con un singolo catione bivalente³⁵. Poiché in questa Tesi, non è stato possibile effettuare le analisi del Pd, il contenuto di Pd riportato per i catalizzatori supportati su resina corrisponde al valore atteso per una metallazione completa. Questa assunzione risulta ragionevole alla luce dei risultati riportati in letteratura per lo stesso catalizzatore, che indicano la metallazione completa dei materiali³⁶. Al termine della metallazione la resina metallata viene recuperato per filtrazione e lavata con acqua. Il prodotto finito appare di colore marrone chiaro (Figura 39).



Figura 39. Polidivinilbenzene solfonato e metallato durante l'essiccazione sotto cappa.

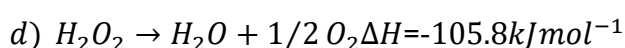
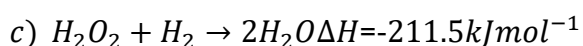
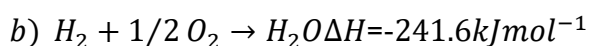
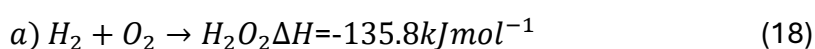
4.1.5. Riduzione del palladio supportato su pDVB-SO₃H

Per ottenere il catalizzatore, il Pd(II) introdotto nel supporto mediante scambio ionico deve essere ridotto per ottenere nanoparticelle corrispondenti (Equazione 17). A tale scopo la resina metallata viene lavata con THF per rimuovere i residui di acqua e viene sospeso in THF purificato, all'interno di un'autoclave in vetro. La riduzione viene condotta con idrogeno a 5 bar alla temperatura di 60°C. L'utilizzo idrogeno gassoso al posto di riducenti idrurici come il sodio boroidruro consente di ottenere le nanoparticelle senza neutralizzare i siti acidi del polimero³¹. Nel corso della reazione il Pd (II) ancorato ai gruppi solfonici della resina viene ridotto a Pd (0) con rilascio di ammoniaca (Equazione 17). Allo stato ridotto, il palladio aggrega in nanoparticelle all'interno dei mesopori della resina.



4.2. Test catalitici di sintesi diretta di H₂O₂

Per valutare le proprietà del catalizzatore è stata considerata principalmente la velocità di consumo dell'idrogeno e non la produttività, in quanto la reazione di sintesi diretta dell'acqua ossigenata (Equazione 18, a) è affetta da tre reazioni parassite termodinamicamente favorite (Equazione 18, b, c e d)³⁷.



I test catalitici sono stati svolti con un reattore semicontinuo, nel quale i reagenti vengono gorgogliati in continuo attraverso il mezzo di reazione, mentre i prodotti rimangono nell'ambiente di reazione, accumulandosi. Questo porta all'accumulo graduale del perossido di idrogeno nel mezzo di reazione, la cui idrogenazione (Equazione 18, c) diventa progressivamente più probabile^{37,38}. Conseguentemente, l'andamento della concentrazione di H₂O₂ prodotta durante il test (Paragrafo 3.4.3) è simile ad un ramo di iperbole. Il valore di plateau dipende in generale dalle condizioni di reazione e dalla tipologia di catalizzatore impiegato. Tutti i test catalitici di questa Tesi sono stati svolti utilizzando metanolo come mezzo di reazione (Paragrafo 1.4.2).

4.2.1. Calibrazione estiva

Durante i mesi estivi la temperatura del laboratorio è risultata così elevata da non consentire al chiller il raffreddamento dei gas in uscita dal reattore alla temperatura impostata di -9°C. Questo ha reso necessario effettuare una calibrazione che tenesse conto della frazione di metanolo evaporata dal reattore. Il metanolo viene rimosso dal reattore dal flusso di gas secchi che viene alimentato in continuo, ma viene ricondensato da un condensatore raffreddato a -9°C. Il metanolo non è così presente nella miscela gassosa a valle del reattore, che viene analizzata mediante gascromatografia per determinare il contenuto di H₂. Quando in laboratorio però la temperatura è troppo alta non è possibile raffreddare il condensatore alla temperatura di -9°C e quindi una frazione significativa di metanolo rimane negli effluenti gassosi e viene campionata dal micro-GC. Ne risulta il progressivo spostamento dei picchi cromatografici a tempi di ritenzione inferiori a causa dell'assorbimento del metanolo sulla fase stazionaria e, soprattutto, la diminuzione delle aree cromatografiche. Per ovviare a questo problema è stata effettuata una calibrazione specifica per le misure condotte in queste condizioni.

4.2.2. Test catalitici con Pd/pDVB-SO₃H e Pd/C

In questo lavoro di Tesi sono stati svolti test catalitici con un catalizzatore all'1% in peso di palladio supportato su polidivinilbenzene solfonato, utilizzando per confronto un catalizzatore

commerciale Pd/C con lo stesso contenuto di metallo. I risultati delle prove catalitiche con entrambi i catalizzatori sono riportati in Tabella 14 e nelle Figure 40 e 41. I test sono stati svolti a 3.5 bar, 25 °C, alimentando 1.5 mL/min di H₂ e 36.0 mL/min di O₂ e utilizzando 25 mg di catalizzatore (entra Pd/pDVB-SO₃H con un contenuto di Pd pari all'1% in peso).

Tabella 14. Velocità di consumo di idrogeno Pd/pDVB-SO₃H per i catalizzatori carbone attivo e polidivinilbenzene solfonato in un intervallo di tempo compreso tra 115 e 900 min. Condizioni di reazione: temperatura 25°C pressione 3.5bar flussi di gas 1:5 mL/min H₂ e 36.0 mL/min O₂.

	Pd/C 25mg	Pd/pDVBSO₃H 25mg
v(mmol/min)	0,0122	0,0286
v/massa catalizzatore [mmol/(min*g)]	14,653	34,292

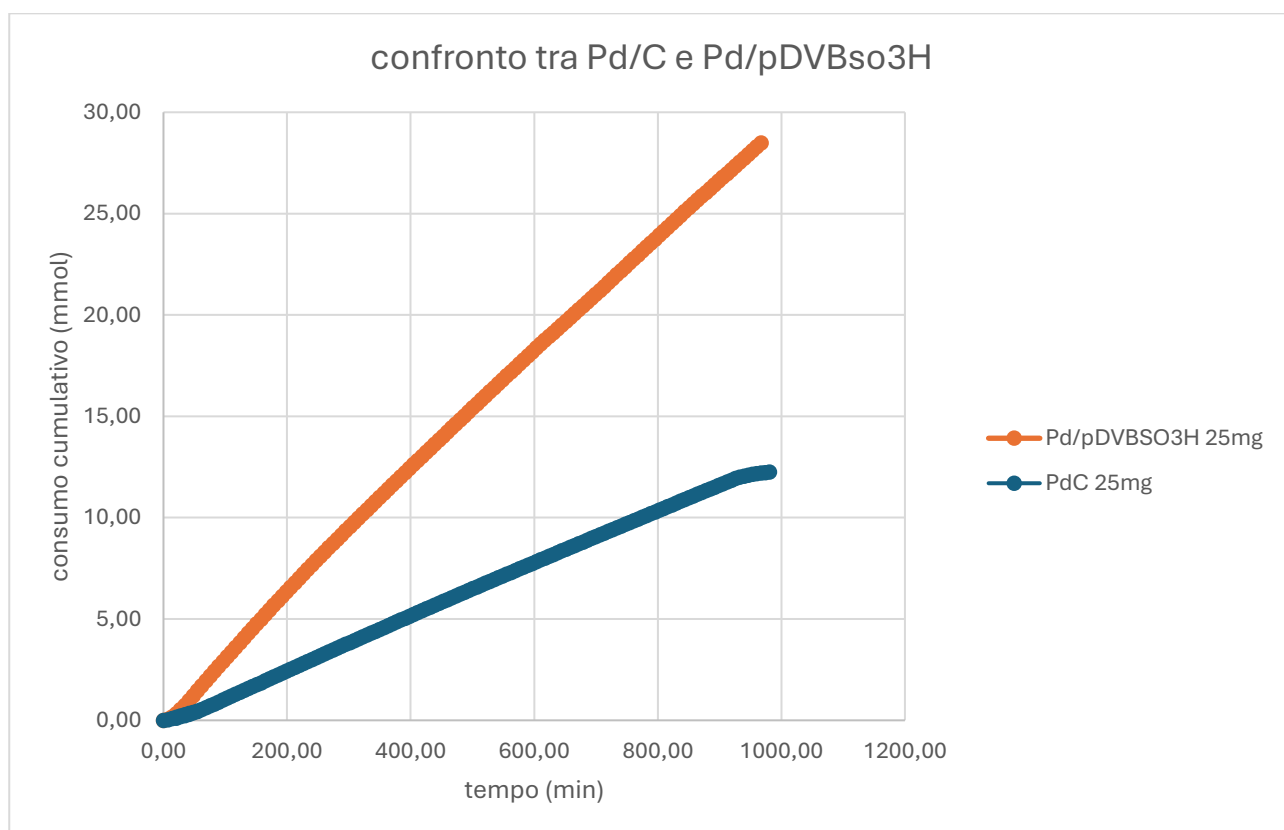


Figura 40. Consumo cumulativo di idrogeno test catalitici eseguiti con supporti diversi (carbone attivo e polidivinilbenzene solfonato) Condizioni di reazione: temperatura 25°C pressione 3.5 bar flussi di gas 1:5 mL/min H₂ e 36.0 mL/min O₂.

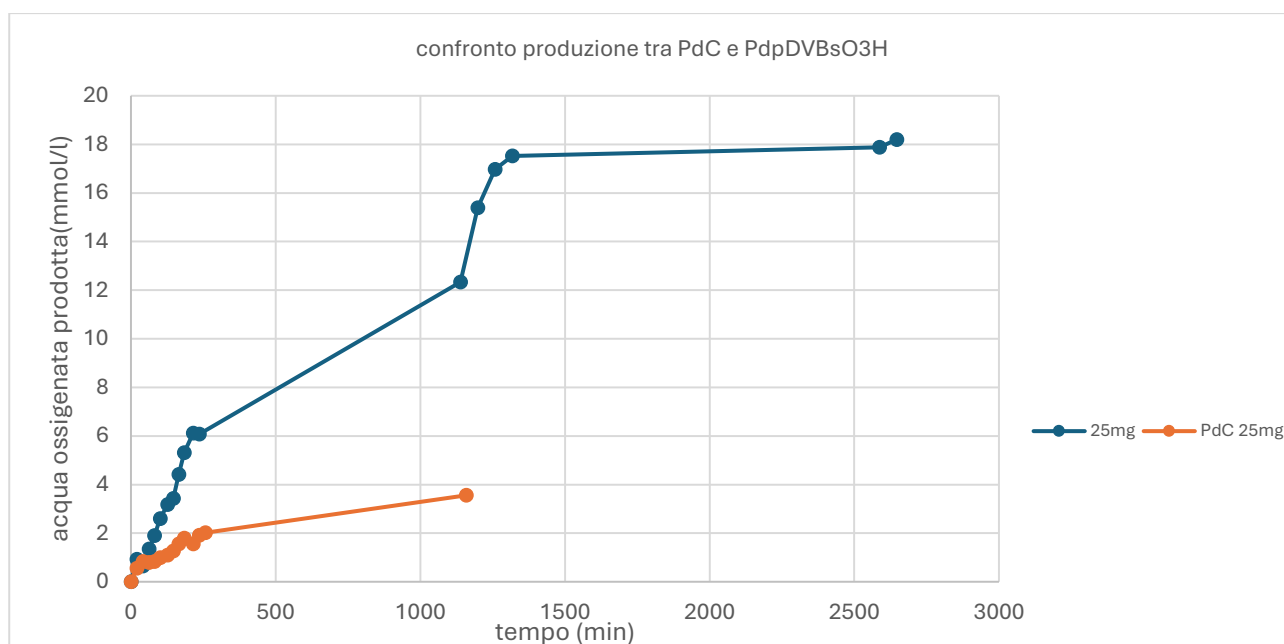


Figura 41. Confronto della produzione tra test catalitici eseguiti con supporti diversi (carbone attivo e polidivinilbenzene solfonato). Condizioni di reazione: temperatura 25°C pressione 3.5bar flussi di gas 1:5 ml/min H_2 e 36.0 ml/min O_2 .

Il profilo del consumo cumulativo di idrogeno nel tempo (Figura 40) risulta approssimativamente rettilineo ed indica che la velocità di consumo di idrogeno rimane pressoché costante lungo l'intera prova catalitica. Spesso si nota nella fase iniziale del test un breve periodo di induzione, durante il quale il catalizzatore a contatto con la miscela di reazione assume la sua forma attiva. Per tempi di reazione prolungati si può invece osservare una lieve diminuzione della pendenza, dovuta verosimilmente al cambiamento progressivo del catalizzatore nell'ambiente di reazione gradualmente più ossidante. Inoltre, la presenza di quantità limitate ma crescenti di acqua nella miscela di reazione, che si formano dalle reazioni parassite che accompagnano la sintesi diretta di H_2O_2 , (Paragrafo 4.2.1) tendono a diminuire la quantità di H_2 disciolta e la velocità di consumo del reagente per tempi di reazione prolungati. In Tabella 14 la velocità di consumo di idrogeno del catalizzatore Pd/pDVBSO₃H (0,0629 mmol/min), calcolata come la pendenza media della curva di consumo cumulativo di H_2 tra 115 e 900 minuti, risulta circa doppia rispetto a quella di Pd/C (0,0310 mmol/min). Poiché l'andamento del consumo di H_2 durante il test non è perfettamente rettilineo, la velocità di consumo è stata determinata in un intervallo di tempo successivo al periodo di induzione iniziale che sia sufficientemente esteso da permettere una determinazione precisa senza essere influenzato dai fenomeni di disattivazione limitati che si osservano a tempi di reazione prolungati. La produzione di acqua ossigenata mostra tipicamente un andamento crescente nel tempo, fino a raggiungere un valore massimo che tende a rimanere approssimativamente

costante. Infatti, all'aumentare della quantità di H_2O_2 presente in soluzione aumenta la probabilità che possa essere idrogenata ad acqua sugli stessi siti catalitici sui quali avviene la riduzione selettiva di O_2 a H_2O_2 . Poiché quando viene raggiunto il valore di plateau, particolarmente evidente per Pd/pDVBSO₃H, il catalizzatore risulta ancora attivo, la quantità di H_2O_2 che si forma corrisponde alla quantità di prodotto di interesse che viene trasformata in H_2O . I risultati ottenuti mostrano una produzione di H_2O_2 molto maggiore nel test con Pd/pDVBSO₃H rispetto a Pd/C (rispettivamente 5.5 mmol e 1.1 mmol) (Figura 41). In accordo con la letteratura, l'attività e la produzione di H_2O_2 più elevate per Pd/pDVB-SO₃H sono dovute alla natura mesoporosa del supporto polimerico^{22,33}. Essa, infatti, garantisce, rispetto al carbone attivo caratterizzato da una struttura microporosa, una diffusione più rapida dei reagenti gassosi verso i siti catalitici, da deriva un'attività catalitica più elevata^{22,33}. Inoltre, la presenza di pori di grandi dimensioni permette una retrodiffusione più efficiente di H_2O_2 dai siti catalitici verso la soluzione massiva, che limita la permanenza del prodotto desiderato nelle vicinanze delle nanoparticelle di Pd e riduce, conseguentemente, la probabilità della successiva idrogenazione ad acqua^{22,33}.

4.3. Ottenimento delle condizioni cinetiche

Uno degli obiettivi principali di questa Tesi è l'identificazione di condizioni e procedure sperimentali per eseguire test catalitici in condizioni cinetiche. L'impiego di queste condizioni per lo svolgimento dei test è imprescindibile per poter valutare le prestazioni di sistemi catalitici diversi, in quanto in condizioni cinetiche la velocità osservata non dipende da fenomeni diversi dalla reazione sui siti catalitici, come la diffusione dei gas^{29,39}. La velocità di consumo dell'idrogeno (Paragrafo 4.2) consente di identificare due regimi limite guidati dallo stadio chimico-fisico più lento del processo catalitico^{29,39}. Se la reazione sui siti attivi procede a una velocità nettamente superiore rispetto al trasporto di materia, la diffusione e la solubilizzazione dei reagenti gassosi nella fase liquida rappresentano lo stadio più lento del processo: in questo caso la reazione decorre in condizioni diffusive (o sotto controllo di trasporto di massa)³⁷. In queste condizioni, la velocità globale osservata coincide con la velocità di trasferimento dei gas nella miscela liquida. Test catalitici svolti in condizioni diffusive non consentono di determinare le proprietà del catalizzatore, in quanto il risultato è dovuto principalmente alla diffusione dei reagenti, che a sua volta, dipende fortemente dalle caratteristiche geometriche del reattore impiegato. Diversamente, se la diffusione e la

dissoluzione dei reagenti avvengono molto più rapidamente rispetto alla reazione chimica sulla superficie del catalizzatore, il trasporto di massa non costituisce un ostacolo: la velocità osservata corrisponde alla velocità della reazione sui siti attivi e la reazione decorre in condizioni cinetiche³⁷. L'obiettivo di questa parte della Tesi è l'ottimizzazione delle condizioni sperimentali per raggiungere il regime cinetico e individuare i limiti entro i quali questa condizione viene rispettata.

4.3.1 Confronto delle condizioni cinetiche per Pd/C e Pd/pDVBSO₃H

Inizialmente le condizioni cinetiche sono state valutate per il catalizzatore Pd/C, a partire dagli esperimenti riportati in una Tesi precedente³¹. Per determinare le condizioni cinetiche per il catalizzatore Pd/C sono stati eseguiti test con quantità diverse di catalizzatore (25 mg e 50 mg), nelle stesse condizioni di temperatura, pressione e portata volumetrica dei gas (temperatura: 25 °C, pressione: 3.5 bar e flusso di H₂:1.5ml/min e flusso di O₂: 36 ml/min). Per ottenere condizioni cinetiche è necessario che le velocità di reazione siano proporzionali alla quantità di catalizzatore utilizzato. I risultati delle prove catalitiche sono riportati nelle Figure 42 e 43 e Tabella 15. La velocità di reazione è stata determinata come pendenza nel tratto più lineare della curva di consumo cumulativo dei test eseguiti (indicativamente tra 115 e 900 minuti)

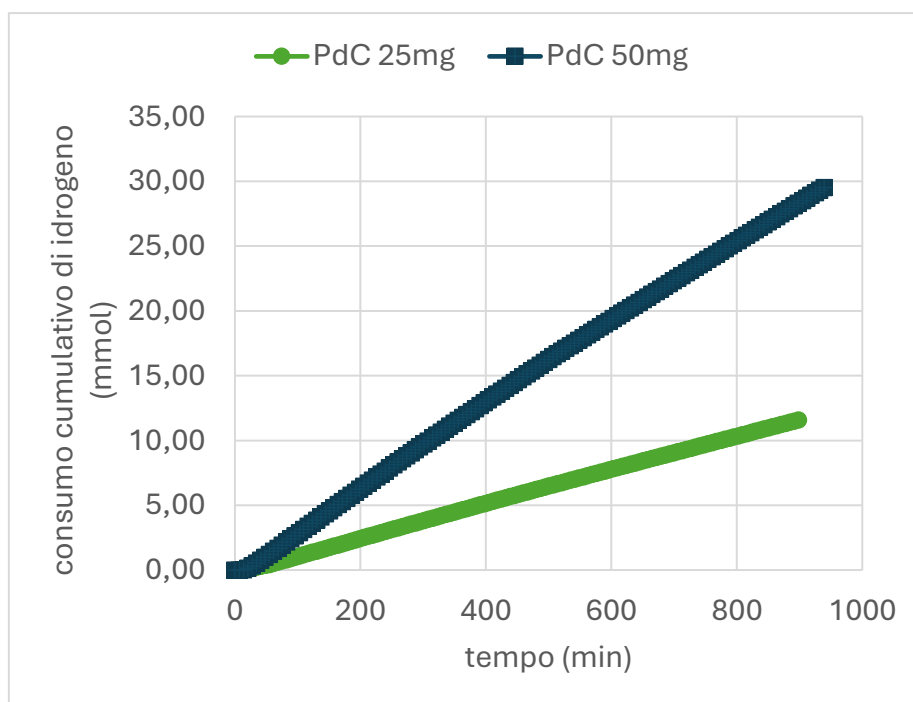


Figura 42. Consumo cumulativo di idrogeno test catalitici eseguiti con 25 mg e 50 mg di catalizzatore di Pd/C. Condizioni di reazione: temperatura 25°C pressione 3.5 bar flussi di gas 1:5 ml/min H₂ e 36.0 ml/min O₂.

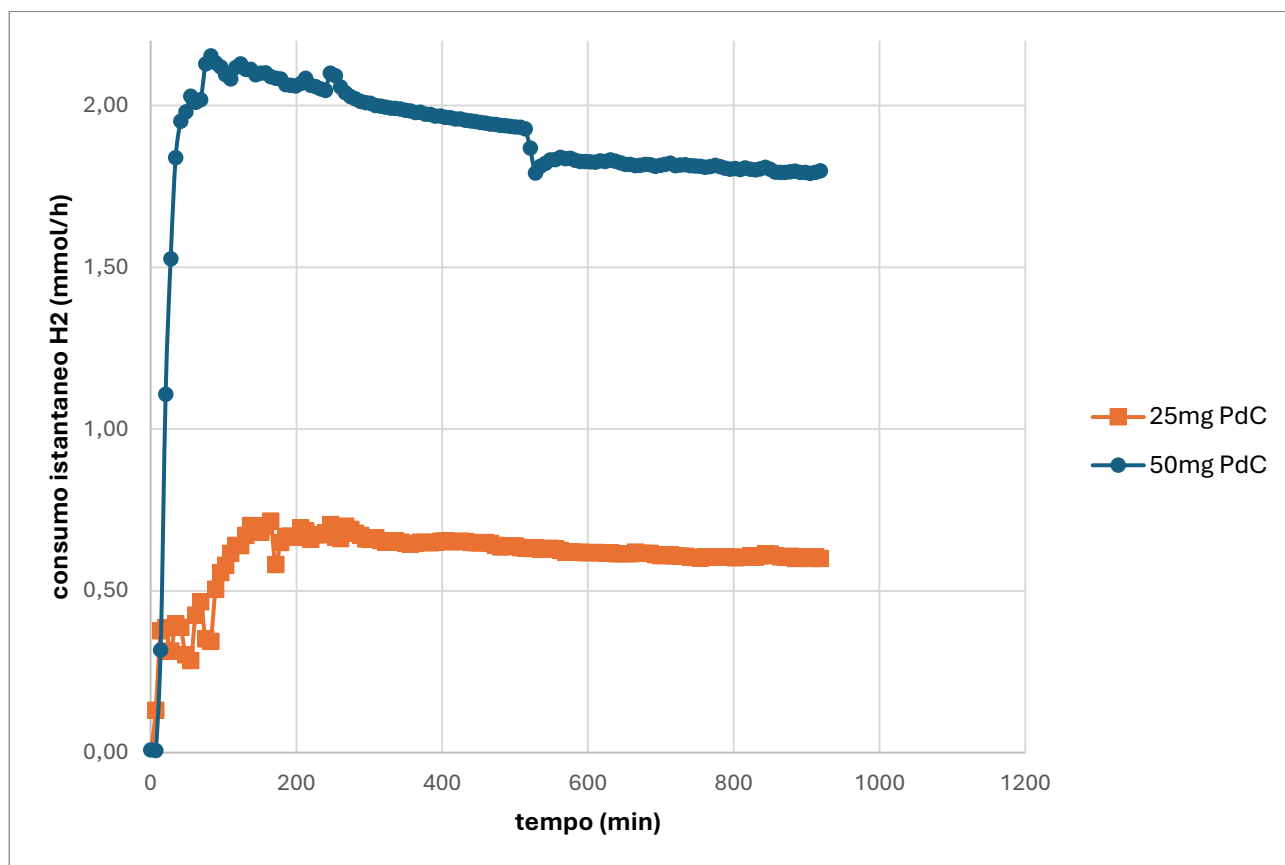


Figura 43. Consumo istantaneo di idrogeno test catalitici eseguiti con 25 mg e 50 mg di catalizzatore di Pd/C. Condizioni di reazione: temperatura 25°C pressione 3.5 bar flussi di gas 1:5 mL/min H₂ e 36.0 mL/min O₂

Tabella 15. Velocità di consumo di idrogeno per catalizzatore di palladio su carbone Pd/C in un intervallo di tempo compreso tra 115 e 900 min. Condizioni di reazione: temperatura 25°C pressione 3.5bar flussi di gas 1:5 mL/min H₂ e 36.0 mL/min O₂.

	Velocità di consumo di idrogeno (mmol/h)
Pd/C 25mg	0,79
Pd/C 50mg	1,90

Come registrato nei test con 25 mg di catalizzatore (Figura 42), l'andamento del consumo cumulativo di H₂ nel tempo è approssimativamente rettilineo e la pendenza della retta corrispondente test con 50 mg di catalizzatore risulta evidentemente maggiore rispetto a quella del test con 25 mg. Tuttavia, per valutare correttamente un test catalitico è necessario

escludere che siano occorsi problemi di natura pratica. A questo scopo, è utile valutare il consumo istantaneo di H_2 durante il test catalitico, che permette di visualizzare facilmente eventuali piccole differenze di attività catalitica che sono difficilmente individuabili nell'andamento del consumo cumulativo (Figura 43). Gli andamenti del consumo istantaneo di idrogeno mostrano tipicamente un tratto rapidamente crescente nella fase iniziale del test, durante il quale il catalizzatore si trova a contatto con il solvente saturo di H_2 e si converte nella forma attiva. Successivamente il consumo istantaneo raggiunge un valore massimo che diminuisce in modo relativamente limitato durante il resto del test a causa di fenomeni di disattivazione del catalizzatore e della progressiva diminuzione della solubilità di H_2 nella miscela di reazione, quest'ultima a causa della formazione di H_2O . Il profilo del consumo istantaneo di H_2 può mostrare irregolarità significative rispetto a questo andamento, qualora durante il test catalitico si verificassero problemi sperimentali che ostacolano la dissoluzione dei gas nella fase liquida, come irregolarità o interruzione dell'agitazione magnetica, otturazione degli sparger delle linee di alimentazione dei gas o lo sganciamento dalla sede di parti del reattore, quali frangiflutti e gli stessi sparger. L'andamento del consumo istantaneo di H_2 risulta così sensibile alle perturbazioni del sistema che i piccoli picchi verso l'alto corrispondono tipicamente al campionamento della miscela di reazione. Durante il prelievo, infatti, una piccola quantità di gas, che permette l'espulsione del campione liquido dal reattore, viene inevitabilmente persa e risulta in un lieve aumento istantaneo del consumo di H_2 . Queste caratteristiche possono essere osservate in tutti i grafici e risultano particolarmente riconoscibili per i catalizzatori poco attivi. Poiché gli andamenti del consumo istantaneo di H_2 registrato per i test con 25 mg e 50 mg di Pd/C non si osservano particolari irregolarità rispetto all'andamento atteso, si può concludere che non sono occorsi problemi durante le prove catalitiche. Per cercare di limitare l'insorgenza di problemi di mescolamento, è stato costruito un supporto in plastica per bloccare lo spostamento del reattore dall'asse di mescolamento della piastra. Questo strumento si è dimostrato estremamente utile evitando lo spreco di molti test (Figura 44) e aiutando a mantenere stabile il reattore durante i prelievi. (Figura 45)

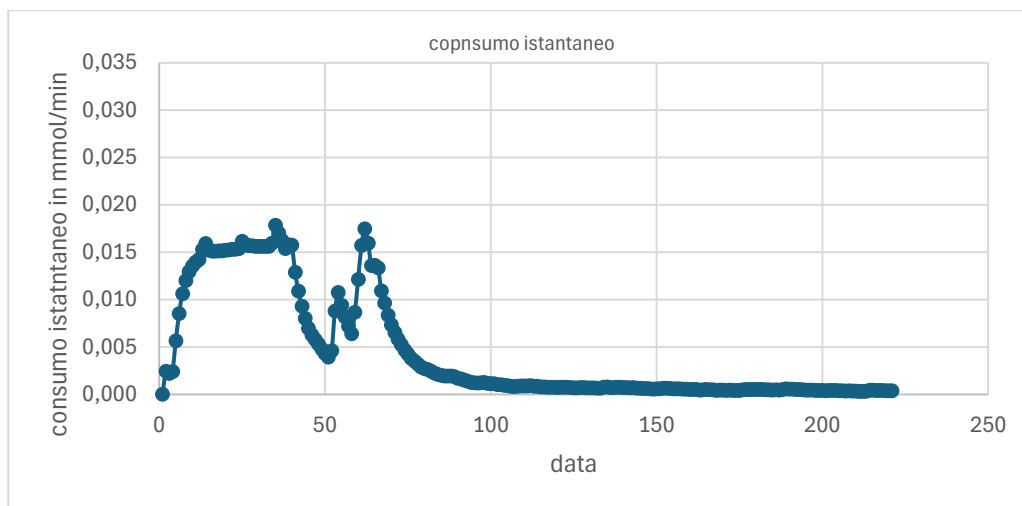


Figura 44. Consumo cumulativo di un test con problemi di mescolamento che inibiscono completamente la reazione



Figura 45. Strumento in plastica, con viti per il fissaggio, in grado di impedire lo spostamento del reattore dall'asse di mescolamento

Dalla valutazione del tratto lineare degli andamenti di consumo cumulativo di idrogeno nell'intervallo di tempo 115-900 minuti si ottengono i valori di velocità di consumo di H_2 riportati in Tabella 15. Si nota che la velocità di consumo di H_2 nel test con 50 mg di Pd/C risulta circa doppia rispetto a quella del test con 25 mg, in accordo con quanto atteso per le condizioni di una reazione in regime cinetico.

Nelle stesse condizioni di reazione sono state misurate le proprietà catalitiche anche di Pd/pDVBSO₃H (nelle Figure 46 e 47 e Tabella 16).

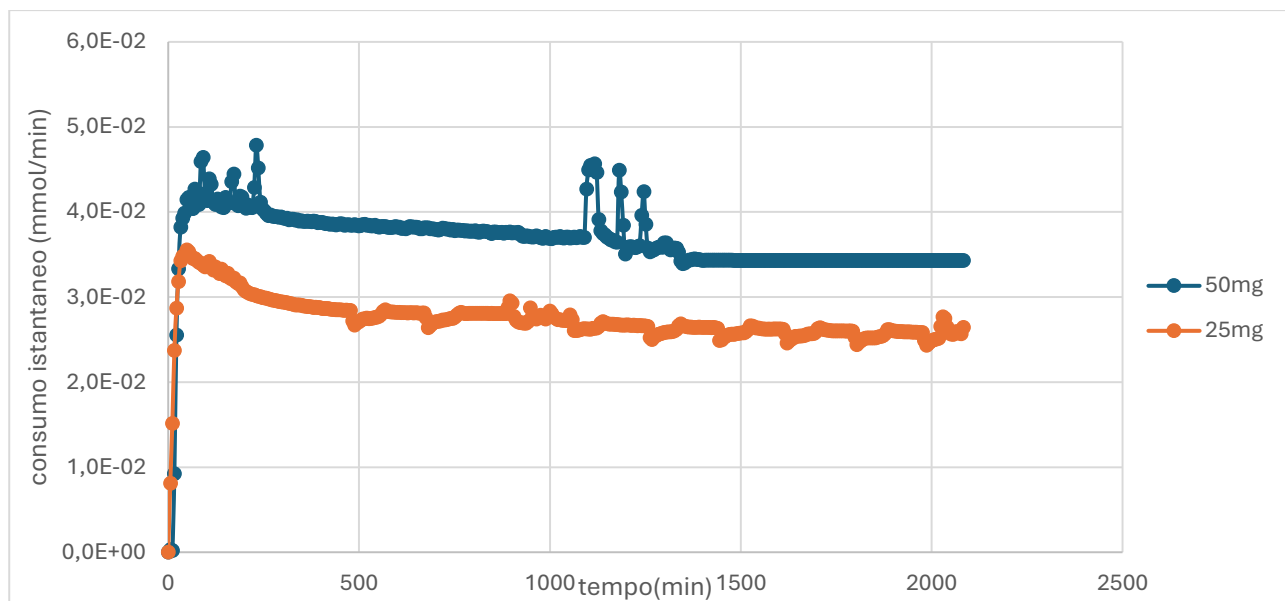


Figura 46. Consumo istantaneo di idrogeno in test catalitici eseguiti con 25 mg e 50 mg di catalizzatore di Pd/pDVBSO₃H.

Condizioni di reazione: temperatura 25°C pressione 3.5 bar flussi di gas 1:5 ml/min H₂ e 36.0 ml/min O₂.

L'andamento del consumo istantaneo di H₂ non evidenzia problemi significativi occorsi durante il test catalitico (Figura 46). È interessante notare che i picchi positivi, particolarmente evidenti per il test eseguito con 50 mg di catalizzatore, corrispondono ai prelievi di miscela di reazione per la determinazione della quantità di H₂O₂ prodotta. Nel test con 25 mg, invece, si notano anche picchi negativi che si ripetono periodicamente, dovuti probabilmente all'agitazione non perfettamente regolare, legata a sua volta alla non perfetta centratura del reattore sull'agitatore magnetico. Tuttavia, considerato l'effetto limitato sull'andamento del consumo istantaneo di H₂, l'esito del test è stato considerato accettabile.

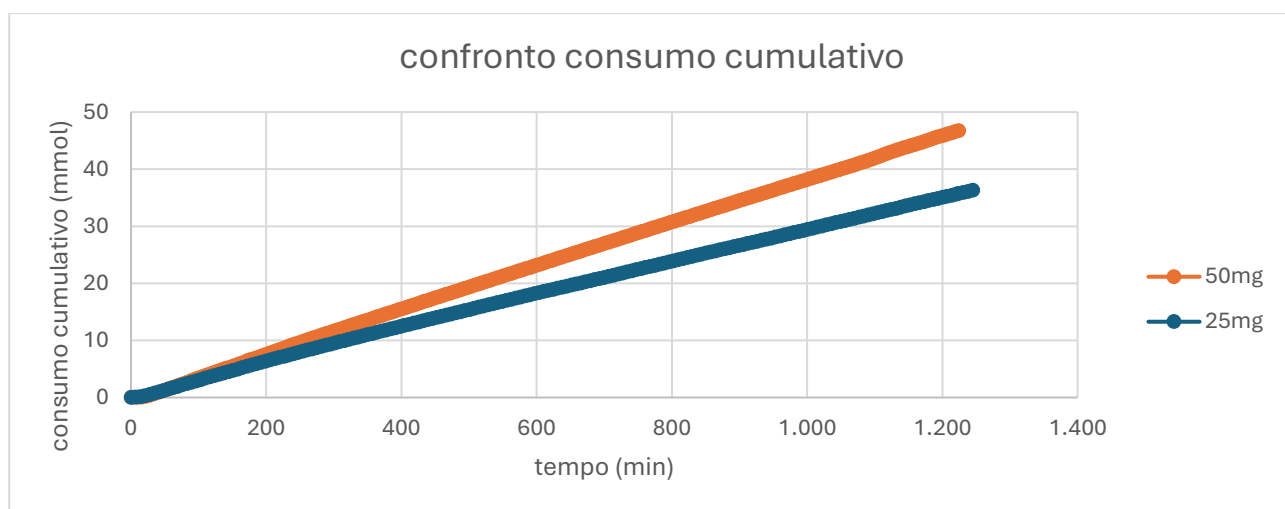


Figura 47. Consumo cumulativo di idrogeno in test catalitici eseguiti con 25 mg e 50 mg di catalizzatore di Pd/pDVBSO₃H.
Condizioni di reazione: temperatura 25°C pressione 3.5 bar flussi di gas 1:5 ml/min H₂ e 36.0 ml/min O₂.

Le curve di consumo cumulativo di H₂ ottenute con 25 mg e 50 mg di catalizzatore presentano una pendenza poco diversa tra loro (Figura 47), come confermato da valori di velocità di reazione, determinati nel tratto lineare tra 115 e 900 minuti, di $2.9 \cdot 10^{-2}$ mmol/min e $3.9 \cdot 10^{-2}$ mmol/min (Tabella 16).

Tabella 16. Velocità di consumo di idrogeno per catalizzatore di polidivinilbenzene solfonato Pd/pDVBSO₃H in un intervallo di tempo compreso tra 115 e 900 min. Condizioni di reazione: temperatura 25°C pressione 3.5bar flussi di gas 1:5 ml/min H₂ e 36.0 ml/min O₂.

Pd/pDVBSO ₃ H	25 mg	50 mg
V (mmol/min)	0,029	0,039
v/massa catalizzatore [mmol/(min*g)]	1,143	0,771

Questi valori di velocità di reazione, che non sono proporzionali alla quantità di catalizzatore utilizzata, indicano chiaramente che, nelle medesime condizioni di reazione Pd/C opera in condizioni cinetiche e il catalizzatore Pd/pDVBSO₃H in condizioni diffusive. Questo risultato è ragionevole rispetto ai test con 25 mg di Pd/pDVBSO₃H e Pd/C (Figure 42 e 47, Tabelle 13 e 14): le condizioni di reazione utilizzate garantiscono, quindi, la diffusione efficiente di H₂ verso i siti catalitici nel caso del catalizzatore meno attivo (Pd/C), mentre Pd/pDVBSO₃H consuma H₂ così velocemente da rendere la diffusione di H₂ lo stadio lento del processo catalitico.

4.3.2. Diminuzione della quantità di catalizzatore

Poiché l'impiego di 50 mg di catalizzatore Pd/pDVBSO₃H non permette di ottenere condizioni cinetiche (Paragrafo 4.3.1), è stata ridotta progressivamente la quantità di catalizzatore (50 mg, 40 mg, 30 mg e 25 mg) per ridurre la quantità di idrogeno consumata e renderne più semplice il ripristino. Le condizioni di reazione sono state mantenute le stesse dei test precedenti (Paragrafo 4.3.1), ovvero una temperatura di 25 °C, una pressione di 3.5 bar e flussi di reagenti pari a 1.5 ml/min di H₂ e 36.0 ml/min di O₂. In condizioni cinetiche, la velocità della reazione risulta proporzionale alla quantità di catalizzatore utilizzato^{39,41}. I risultati delle prove catalitiche sono riportati nelle Figure 48 e 49 e Tabella 17.

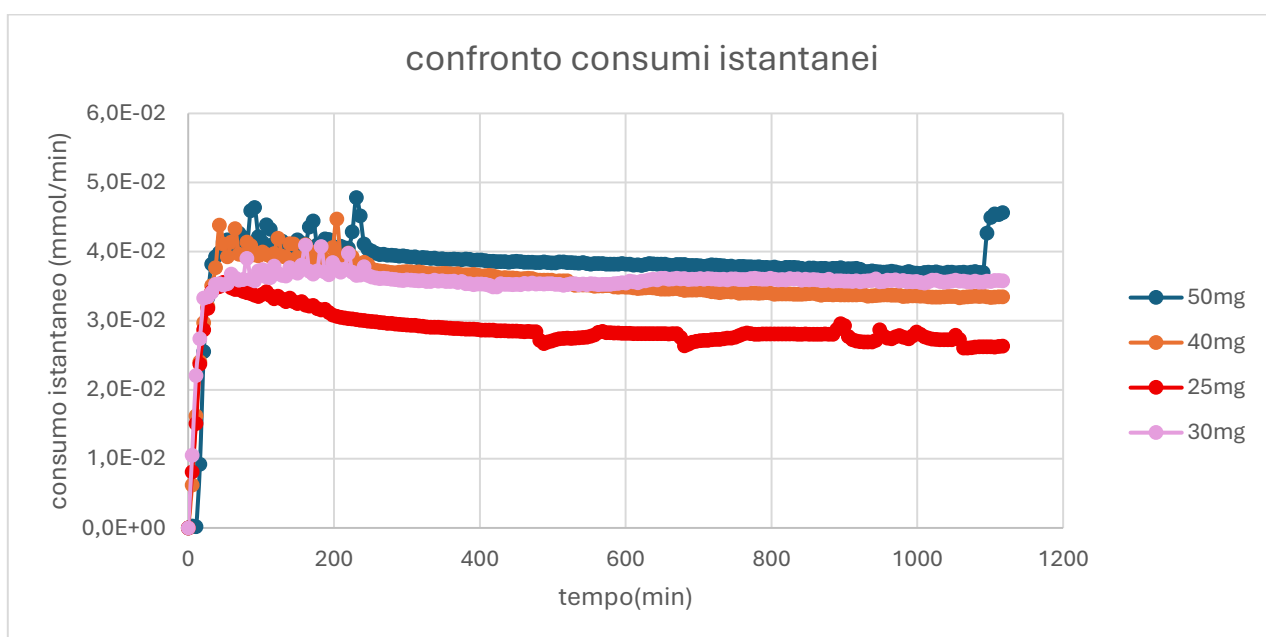


Figura 48. Consumo istantaneo di idrogeno in test catalitici eseguiti con 25 mg, 30 mg, 40 mg e 50 mg di catalizzatore di Pd/pDVBSO₃H. Condizioni di reazione: temperatura 25°C pressione 3.5 bar flussi di gas 1:5 ml/min H₂ e 36.0 ml/min O₂.

Poiché l'andamento del consumo istantaneo di H₂ (Figura 48), non presenta caratteristiche che suggeriscano problemi durante lo svolgimento dei test catalitici, i risultati vengono ritenuti affidabili (Paragrafo 4.3.1). I picchi positivi, particolarmente evidenti, corrispondono ai prelievi di miscela di reazione per la determinazione della quantità di H₂O₂ prodotta.

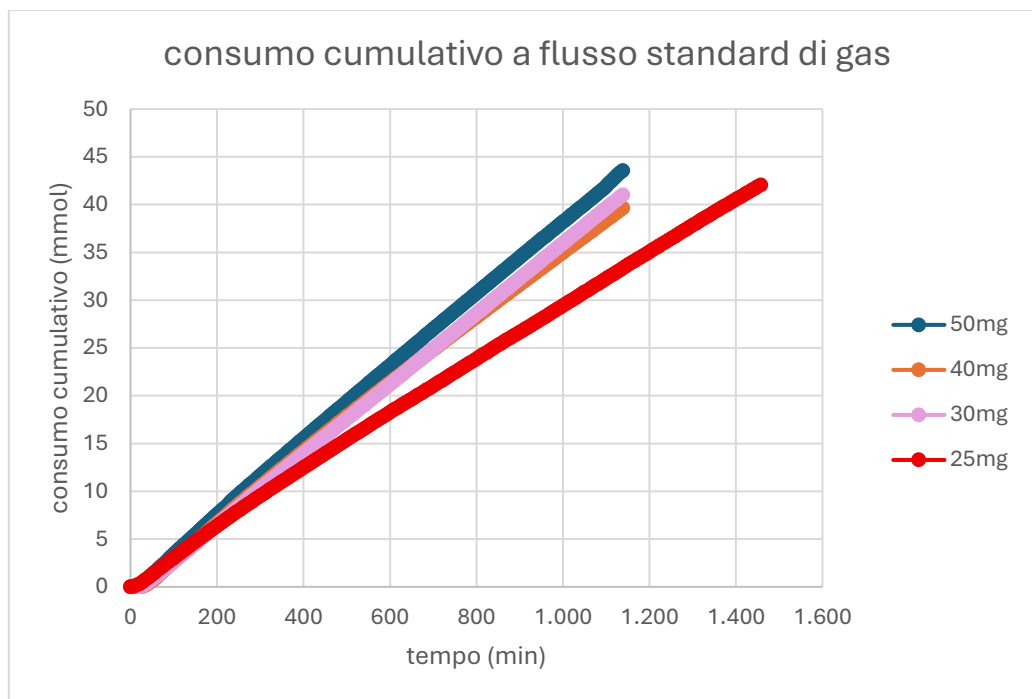


Figura 49. Consumo cumulativo di idrogeno in test catalitici eseguiti con 25 mg, 30 mg, 40mg, e 50 mg di catalizzatore di Pd/pDVBSO₃H. Condizioni di reazione: temperatura 25°C pressione 3.5 bar flussi di gas 1:5 ml/min H₂ e 36.0 ml/min O₂.

Tabella 17. Velocità di consumo di idrogeno, velocità normalizzate per peso di catalizzatore e velocità rapportate con la velocità del test con minore massa di catalizzatore per test eseguiti con catalizzatore di Pd/pDVBSO₃H in un intervallo di tempo compreso tra 115 e 900 min. Condizioni di reazione: temperatura 25°C pressione 3.5bar flussi di gas 1:5 ml/min H₂ e 36.0 ml/min O₂.

	25 mg	30 mg	40 mg	50 mg
V (mmol/min)	0,029	0,033	0,036	0,039
v/massa catalizzatore [mmol/(min·mg)]	1,143	1,085	0,899	0,771
Velocità di reazione normalizzata con 25 mg	1,00	1,14	1,26	1,35
rapporto teorico con 25 mg (riferimento)	1,00	1,2	1,60	2,00

Le curve del consumo cumulativo (Figura 49) mostrano che i test eseguiti con 40 mg e 50 mg di catalizzatore di Pd/pDVBSO₃H presentano una pendenza poco differente da quella misurata per il test eseguito con 30 mg di catalizzatore. I valori di velocità di reazione, determinati nel tratto lineare tra 115 e 900 minuti, risultano pari a $3.6 \cdot 10^{-2}$ mmol/min, $3.9 \cdot 10^{-2}$ mmol/min e $3.3 \cdot 10^{-2}$ mmol/min rispettivamente per le prove con 30 mg, 40 mg e 50 mg di catalizzatore (Tabella 17). Le velocità di reazione normalizzate per la quantità di catalizzatore utilizzato risultano diverse per le tre prove. La proporzionalità tra la velocità di reazione e la massa di catalizzatore è stata verificata anche utilizzando 25 mg di catalizzatore. Normalizzando le velocità di reazione dei test catalitici rispetto a quella della prova con 25 mg, risulta evidente non solo che non esiste una proporzionalità diretta tra velocità di reazione e quantità di catalizzatore impiegato, ma anche che lo scostamento dal valore atteso aumenta all'aumentare della quantità di catalizzatore.

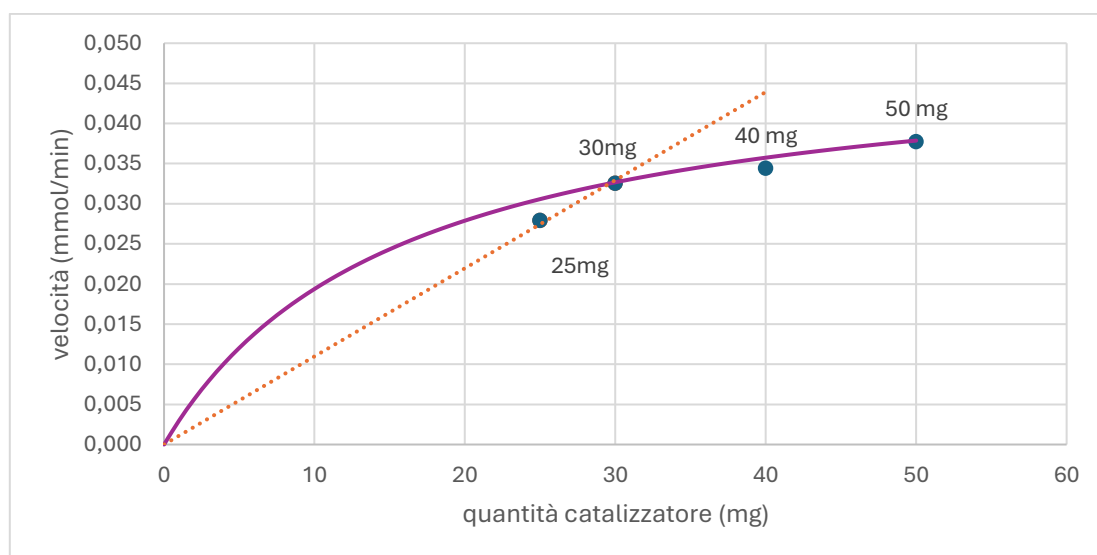


Figura 50. Velocità di consumo di idrogeno rispetto al peso di catalizzatore per Pd/pDVBSO₃H in un intervallo di tempo compreso tra 115 e 900 min. Condizioni di reazione: temperatura 25°C pressione 3.5bar flussi di gas 1:5 mL/min H₂ e 36.0 mL/min O₂.

Per valutare più facilmente le condizioni di reazione, l'andamento della velocità di reazione in funzione della quantità di catalizzatore sono riportati in Figura 50. Poiché per i test condotti con 40 mg e 50 mg la velocità di consumo di H₂ non varia in maniera lineare con la quantità di catalizzatore, tali prove sono state condotte in regime diffusivo^{39,41}. Diversamente, nei test con 30 mg e 25 mg di catalizzatore di Pd/pDVBSO₃H, le velocità registrate ($3.3 \cdot 10^{-2}$ mmol/min e $2.9 \cdot 10^{-2}$ mmol/min) sono proporzionali rispetto alla quantità di catalizzatore utilizzata. Questo risultato conferma che le prove condotte con quantità di catalizzatore ridotte sono state

condotte in condizioni di controllo cinetico. Da questo test è emerso che con quantità elevate di catalizzatore (40 mg e 50 mg) la reazione non decorre in regime cinetico. In queste condizioni, solo una parte del catalizzatore prende parte alla reazione. Infatti, in regime diffusivo la quantità di reagente limitante (idrogeno) disciolta non è sufficiente per saturare tutti i siti attivi del catalizzatore nello stesso momento⁴¹. Conseguentemente, nelle condizioni di flusso utilizzate, l'idrogeno presenta una velocità di dissoluzione e di diffusione verso il catalizzatore troppo bassa rispetto alla velocità della reazione sui siti catalitici, quando viene utilizzata una quantità di catalizzatore superiore a 30mg. Quindi viene dimostrato che la quantità di idrogeno disponibile per la reazione limita la quantità di catalizzatore che può operare in regime cinetico⁴¹. La quantità di catalizzatore di Pd/pDVBSO₃H limite corrisponde a 30 mg. poiché la velocità di consumo dipende dal numero di siti attivi, e con quantità maggiore di catalizzatore si avrà un numero maggiore di siti attivi e una velocità di consumo maggiore. Al contrario, la velocità di dissoluzione dipende dalla portata del reagente limitante. Mantenendo costante la portata di idrogeno e aumentando la quantità di catalizzatore nell'ambiente di reazione, a un certo punto la velocità di consumo eguaglierà la velocità di dissoluzione del gas. Questo rapporto corrisponde al limite di permanenza delle condizioni cinetiche. Se questo rapporto viene alterato, variando la velocità di consumo (cambiando la quantità di catalizzatore) o dissoluzione (variando la portata di gas), cambierà anche il regime diffusivo o cinetico che domina il processo⁴¹.

4.3.3. Aumento del flusso di gas

Considerata la dipendenza delle condizioni cinetiche dalla velocità di dissoluzione dei gas in soluzione (Paragrafo 4.3.2) è stato svolto un test con portate di reagenti aumentate⁴². Il test è stato eseguito per valutare se l'aumento della portata e quindi la velocità di dissoluzione del gas permetta di operare in regime cinetico, a dispetto della maggiore quantità di catalizzatore presente nel mezzo di reazione^{41,42}. Tale approccio mira a superare le limitazioni di trasporto di massa aumentando la quantità di reagenti gorgogliati, in modo che le pressioni parziali rimangano costanti e solo la velocità di dissoluzione del gas risulti aumentata^{41,42}. Questo test è stato condotto alla temperatura di 25 °C, alla pressione di 3.5 bar, utilizzando 50 mg di catalizzatore di Pd/pDVBSO₃H e con portate di reagenti gassosi pari a 2 ml/min di H₂ e 48 ml/min O₂. Il flusso dei reagenti è stato aumentato rispetto al test presentato nel Paragrafo 4.3.2, mantenendo una percentuale di idrogeno pari al 4% per confrontare direttamente i risultati e garantire le condizioni di non esplosività. I risultati della prova catalitica sono riportati

nelle Figure 51 e 52 e Tabella 18; per confronto sono stati inclusi i risultati delle prove catalitiche svolte con 1.5 ml/min di H_2 , 36.0 ml/min O_2 e 25 mg, 30mg e 50 mg di catalizzatore di $pDVBSO_3H$ (Paragrafo 4.3.2).

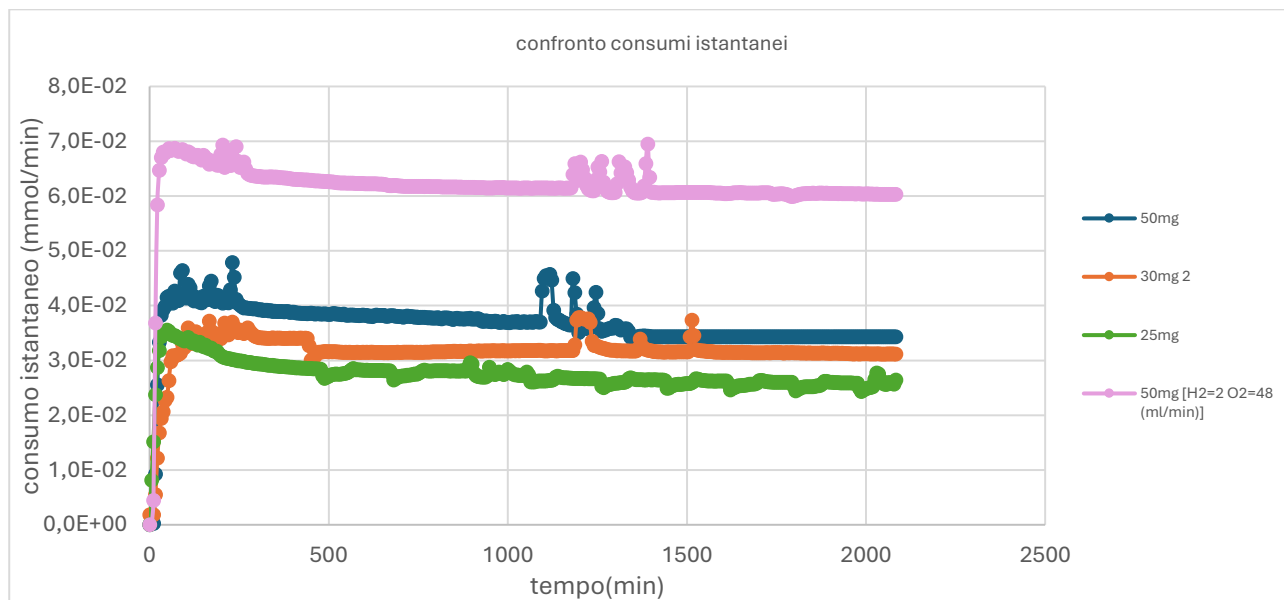


Figura 51. Consumo istantaneo di idrogeno in test catalitici eseguiti con 25 mg, 30 mg, e 50 mg di catalizzatore di $Pd/pDVBSO_3H$. Condizioni di reazione: temperatura 25°C pressione 3.5 bar flussi di gas 1:5 ml/min H_2 e 36.0 ml/min O_2 per i test nominati come 25 mg, 30mg e 50 mg. Per il test con 50 mg di catalizzatore di $Pd/pDVBSO_3H$ indicato come: 50 mg [$H_2=2$ ml/min e $O_2=48$ ml/min] le condizioni di reazione sono state: temperatura 25°C pressione 3.5 bar flussi di gas 2.0 ml/min H_2 e 48.0 ml/min O_2

Poiché l'andamento del consumo istantaneo di H_2 (Figura 51), non presenta caratteristiche che suggeriscano problemi durante lo svolgimento dei test catalitici (Paragrafo 4.3.1), i risultati vengono ritenuti affidabili. I picchi positivi, particolarmente evidenti, corrispondono ai prelievi di miscela di reazione per la determinazione della quantità di H_2O_2 prodotta.

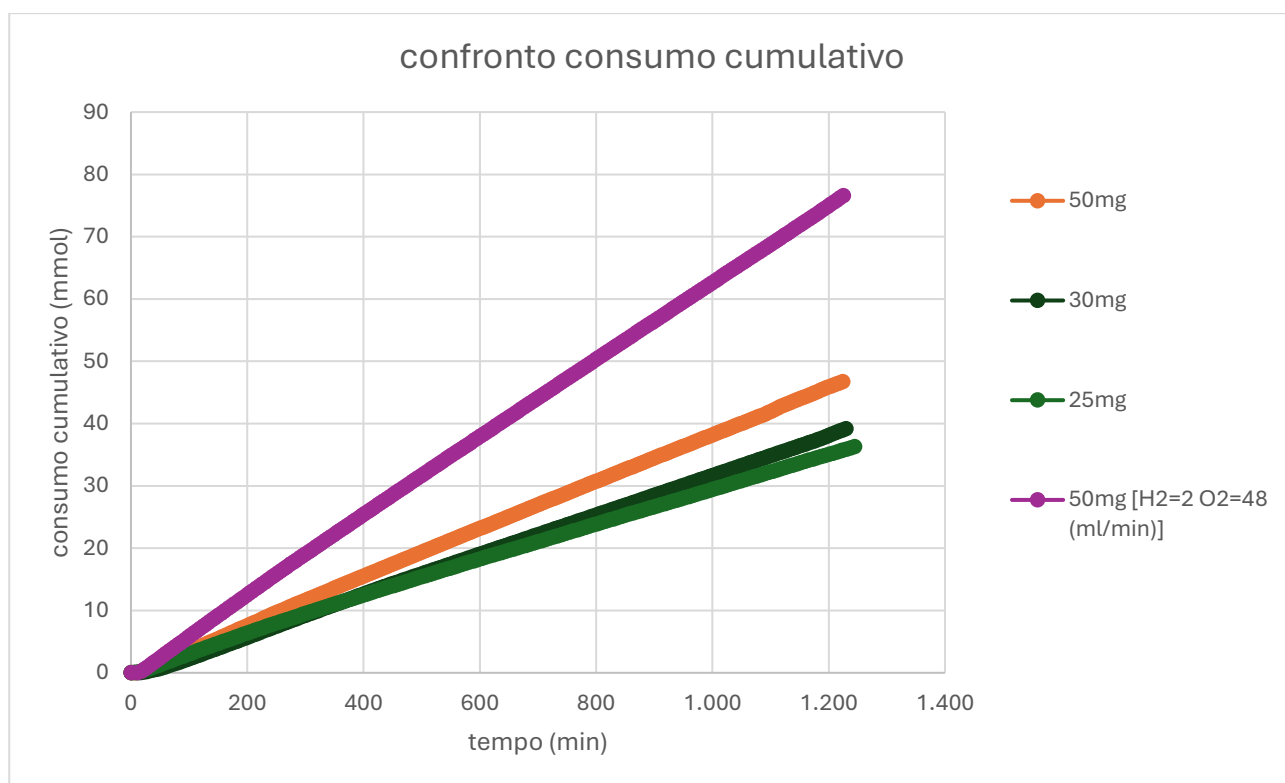


Figura 52. Consumo cumulativo di idrogeno in test catalitici eseguiti con 25 mg, 30 mg, e 50 mg di catalizzatore di Pd/pDVBSO₃H. Condizioni di reazione: temperatura 25°C pressione 3.5 bar flussi di gas 1:5 mL/min H₂ e 36.0 mL/min O₂ per i test nominati come 25mg, 30mg e 50 mg. Per il test con 50 mg di catalizzatore di Pd/pDVBSO₃H indicato come: 50 mg [H₂=2mL/min e O₂=48 mL/min] le condizioni di reazione sono state: temperatura 25°C pressione 3.5 bar flussi di gas 2.0 mL/min H₂ e 48.0 mL/min O₂

Tabella 18. Velocità di consumo di idrogeno, velocità normalizzate per peso di catalizzatore e velocità rapportate con la velocità del test con minore peso di catalizzatore per test eseguiti con catalizzatore di Pd/pDVBSO₃H in un intervallo di tempo compreso tra 115 e 900 min. Condizioni di reazione: temperatura 25°C pressione 3.5 bar flussi di gas 1:5 mL/min H₂ e 36.0 mL/min O₂ per i test nominati come 25 mg, 30mg e 50 mg. Per il test con 50 mg di catalizzatore di Pd/pDVBSO₃H indicato come: 50 mg [H₂=2 O₂=48 mL/min] le condizioni di reazione sono state: temperatura 25°C pressione 3.5 bar flussi di gas 2.0 mL/min H₂ e 48.0 mL/min O₂

	25 mg	30 mg	50 mg	50mg H ₂ :2 mL/min, O ₂ :48 mL/min
V (mmol/min)	0,029	0,033	0,039	0,063
v/massa catalizzatore [mmol/(min*g)]	1,143	1,085	0,771	1,258
Velocità di reazione normalizzata con 25 mg	1,000	1,140	1,350	2,200
rapporto teorico con 25 mg (riferimento)	1,000	1,200	2,000	2,000

La pendenza delle curve di consumo cumulativo (Figura 52) aumenta nel test 50 mg [H₂:2.0 O₂:48.0 (mL/min)] rispetto al test eseguito con la stessa quantità di catalizzatore, ma flussi standard (50 mg [H₂:1.5 O₂:36.0 (mL/min)]). Con 50 mg di catalizzatore (Tabella 18), i valori di velocità di reazione determinati nel tratto lineare tra 115 e 900 minuti, risultano pari a 0,039 mmol/min, per il test eseguito con flussi standard e 0,063 mmol/min per il test eseguito con flussi pari a H₂:2 mL/min, O₂:48 mL/min. Le velocità di reazione normalizzate per la quantità di catalizzatore utilizzato risultano diverse per le due prove. La proporzionalità tra la velocità di reazione e la massa di catalizzatore è stata verificata anche utilizzando 25 mg di catalizzatore. Normalizzando le velocità di reazione dei test catalitici rispetto a quella della prova con 25 mg, risulta evidente non solo che i due test eseguiti con 50 mg di catalizzatore danno risultati completamente diversi, ma che il test 50 mg [H₂:2.0 O₂:48.0 (mL/min)], presenta un valore molto simile a quanto atteso, mentre il test eseguito con flussi standard ([H₂:1.5 O₂:36.0 (mL/min)]) si discosta completamente dal valore atteso.

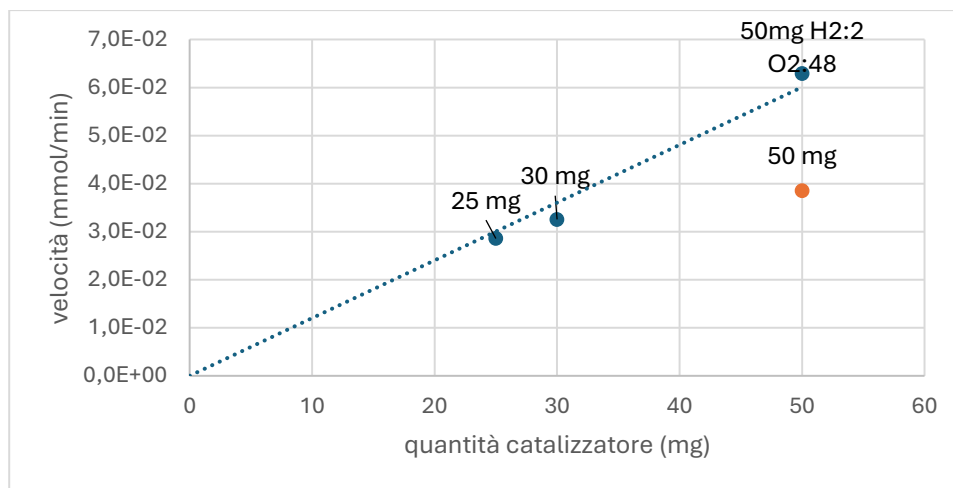


Figura 53. Velocità di consumo di idrogeno rispetto al peso di catalizzatore di Pd/pDVBSO₃H nell'intervallo di tempo compreso tra 115 e 900 min. Per il test indicato come 50 mg [H₂=2ml/min e O₂=48 ml/min] le condizioni di reazione sono state: temperatura 25°C pressione 3.5 bar flussi di gas 2.0 ml/min H₂ e 48.0 ml/min O₂

Osservando il grafico che descrive le velocità di consumo di idrogeno rispetto alla massa di catalizzatore (Figura 53) e considerando come riferimento i test con 25 mg e 50 mg di catalizzatore di Pd/pDVBSO₃H, mentre la prova con portate standard ricade nel plateau diffusivo imposto dal limite di trasferimento di massa, per il test con portate incrementate dei reagenti gassosi la velocità di consumo di H₂ risulta proporzionale alla quantità di catalizzatore. I risultati ottenuti indicano chiaramente che a un aumento della portata dei gas alimentati corrisponde un aumento della quantità di catalizzatore che può essere usata per un test in regime cinetico^{41,42}. Questa proporzionalità, inoltre, indica che l'ordine di reazione rispetto al catalizzatore sia 1^{28,41}.

4.3.3. Test a pressione ambiente

Data la dipendenza del regime cinetico dalla solubilità dei reagenti gassosi e considerando il ruolo esercitato dalla pressione sulla solubilità dei gas (Paragrafo 1.6), sono stati effettuati due test a pressione quasi-atmosferica (1.7 bar). Queste prove mirano a studiare il comportamento della reazione in condizioni tali da ridurre la concentrazione di idrogeno disciolto nella fase liquida, mantenendo costante la portata dei gas alimentati al reattore²⁶. Le condizioni di reazione sono state mantenute le stesse per entrambi i test, con temperatura di 25 °C, pressione di 1.7 bar e flussi di reagenti costanti pari a 1.5 ml/min di H₂ e 36.0 ml/min di O₂, come per i test descritti al Paragrafo 3.4.1. I due test in questione sono stati effettuati rispettivamente con 30 mg e 50 mg di catalizzatore di Pd/pDVBSO₃H.

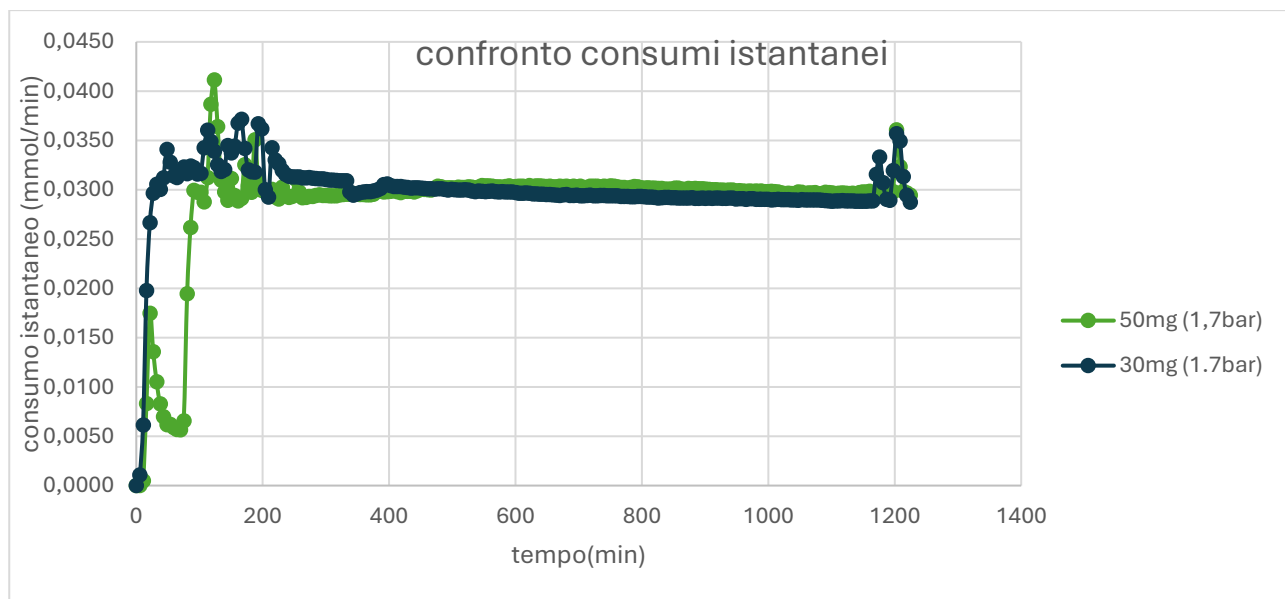


Figura 54. Consumo istantaneo di idrogeno in test catalitici eseguiti con 30 e 50 mg di catalizzatore di Pd/pDVBSO₃H. Le condizioni di reazione sono state: temperatura 25°C pressione 1.7 bar, flussi di gas 1.5 ml/min H₂ e 36.0 ml/min O₂

L'andamento dei consumi istantanei (Figura 54) presenta un picco negativo temporaneo dovuto a un'agitazione non regolare, causata dal disallineamento del reattore sull'agitatore magnetico. Il fenomeno non compromette tuttavia l'affidabilità dell'analisi, poiché il problema di miscelazione si è interrotto al minuto 100 e la velocità di reazione è stata determinata a partire dal minuto 115. I risultati vengono ritenuti affidabili, come descritto nel Paragrafo 4.3.1. I picchi positivi, particolarmente evidenti, corrispondono ai prelievi di miscela di reazione per la determinazione della quantità di H₂O₂ prodotta.

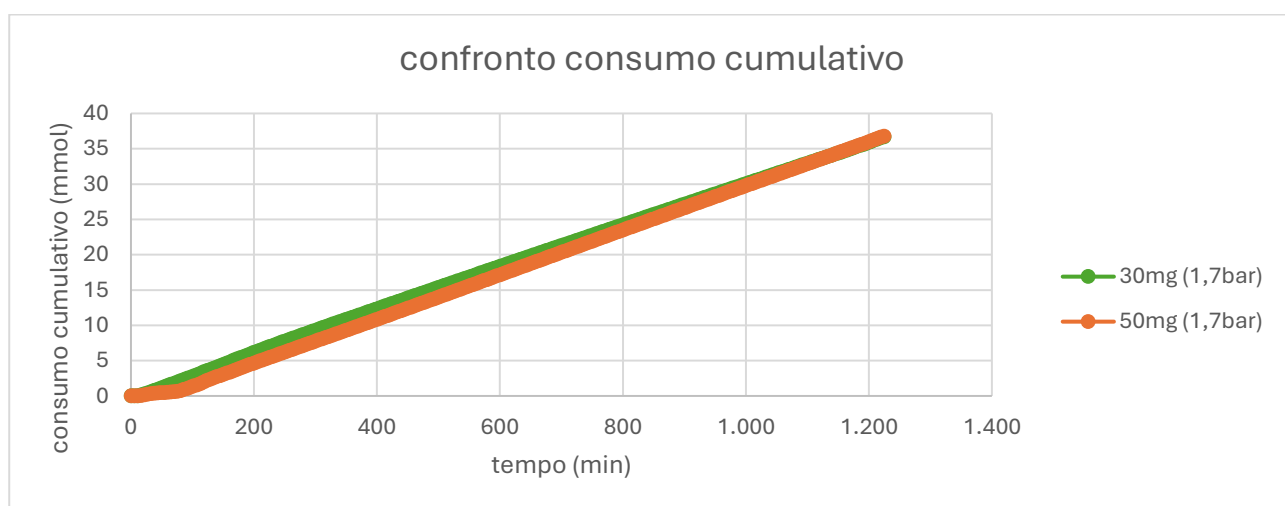


Figura 55 Consumo cumulativo di idrogeno in test catalitici eseguiti con 30 e 50 mg di catalizzatore di Pd/pDVBSO₃H indicati come: 50 mg (1.7bar) e 30mg (1.7bar) le condizioni di reazione sono state: temperatura 25°C pressione 1.7 bar, flussi di gas 1.5 ml/min H₂ e 36.0 ml/min O₂

Tabella 19. Velocità di consumo di idrogeno e velocità normalizzate per peso di catalizzatore per test eseguiti con catalizzatore di Pd/pDVBSO₃H in un intervallo di tempo compreso tra 115 e 900 min. sono stati utilizzati 30 e 50 mg di catalizzatore di Pd/pDVBSO₃H indicati come: 30 mg (1.7bar) e 50 mg(1.7bar) le condizioni di reazione sono state: temperatura 25°C pressione 1.7 bar, flussi di gas 1.5 ml/min H₂ e 36.0 ml/min O₂

	30 mg (1,7bar)	50 mg(1,7bar)
V (mmol/min)	0,030	0,031
v/massa catalizzatore [mmol/(min·g)]	1,004419158	0,629038042

Il consumo cumulativo (Figura 55) ottenuti nei test con 30 mg e 50 mg di catalizzatore risultano sovrapponibili ($3.0 \cdot 10^{-2}$ e di $3.1 \cdot 10^{-2}$ mmol/min Tabella 19). Questo risultato indica che la velocità della reazione non varia proporzionalmente con la quantità di catalizzatore utilizzato e che almeno il test con 50 mg di catalizzatore di Pd/pDVBSO₃H non decorre in condizioni di controllo cinetico. Queste evidenze sperimentali indicano che la minor concentrazione di gas disciolto rende impossibile raggiungere il regime cinetico almeno per il test eseguito con 50 mg di catalizzatore.

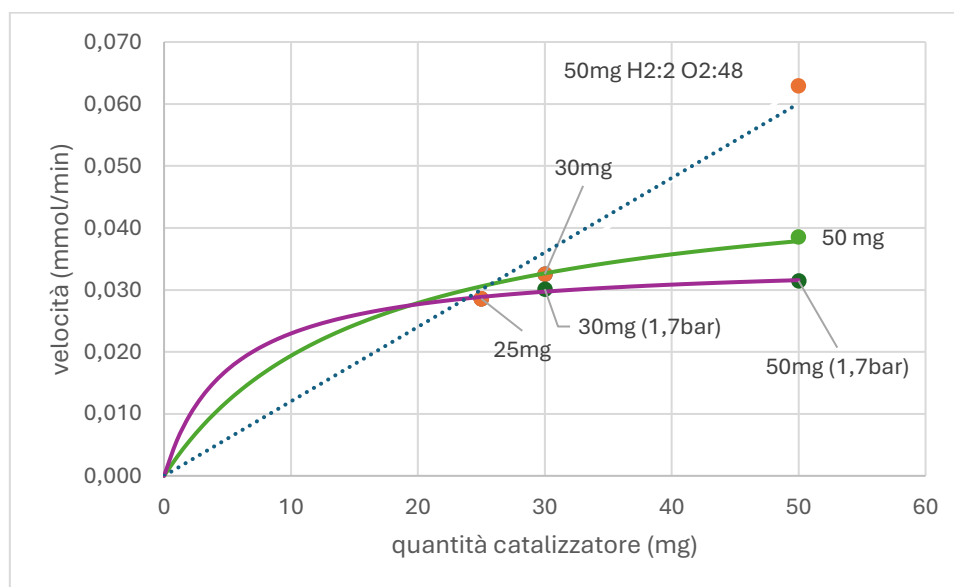


Figura 56. Velocità di consumo di idrogeno rispetto al peso di catalizzatore per catalizzatore di palladio polidivinilbenzene solfonato Pd/pDVBSO₃H in un intervallo di tempo compreso tra 115 e 900 min. Eseguiti con 30 e 50 mg di catalizzatore di Pd/pDVBSO₃H indicati come: 50 mg (1.7bar) e 30mg(1.7bar). Le condizioni di reazione sono state: temperatura 25°C pressione 1.7 bar, flussi di gas 1.5 ml/min H₂ e 36.0 ml/min O₂. Velocità di consumo di idrogeno rispetto al peso di catalizzatore per catalizzatore di palladio polidivinilbenzene solfonato Pd/pDVBSO₃H in un intervallo di tempo compreso tra 115 e 900 min per test eseguiti con 25 mg, 30 mg e 50 mg di Pd/pDVBSO₃H, Le condizioni di reazione sono state: temperatura 25°C pressione 3.5 bar, flussi di gas 1.5 ml/min H₂ e 36.0 ml/min O₂. Velocità di consumo di idrogeno rispetto al peso di catalizzatore per catalizzatore di palladio polidivinilbenzene solfonato Pd/pDVBSO₃H in un intervallo di tempo compreso tra 115 e 900 min per test eseguiti con 50 mg di Pd/pDVBSO₃H, indicato come 50mg H₂:2 O₂:48, Le condizioni di reazione sono state: temperatura 25°C pressione 3.5 bar, flussi di gas 2.0 ml/min H₂ e 48.0 ml/min O₂.

Rappresentando le velocità di reazione in funzione della quantità di catalizzatore utilizzata (Figura 56), si nota che non solo i punti che rappresentano i test eseguiti non dipendono linearmente dalla quantità di catalizzatore, ma che il plateau che viene raggiunto è più basso rispetto a quello raggiunto nei test (in condizioni diffusive) a 3.5 bar. Questa evidenza è consistente con l'aumento della concentrazione di gas disciolto all'aumentare della pressione. I risultati ottenuti con questi test indicano che la diminuzione della concentrazione di idrogeno in soluzione determinata dalla pressione operativa più bassa, a parità di flusso dei reagenti, determina l'abbassamento del valore di plateau della velocità di reazione associato alle condizioni diffusive, di conseguenza, una riduzione del tratto lineare corrispondente al regime cinetico (Figura 56). Questo comportamento può essere attribuito alla minore disponibilità di idrogeno disciolto nella fase liquida⁴³. Anche mantenendo costanti i flussi dei reagenti, la riduzione della pressione comporta una diminuzione della concentrazione di equilibrio dell'idrogeno in soluzione, determinando condizioni di reazione diffusive⁴³.

4.4. Determinazione dell'ordine di reazione

L'ordine di reazione è stato ricercato rispetto all'idrogeno, sia per il Pd/pDVBSO₃H, che per il catalizzatore commerciale di riferimento, Pd/C. Questi test possono essere utili per razionalizzare diverse proprietà catalitiche dei due materiali (Paragrafo 4.1), che possono suggerire un possibile effetto co-catalitico del supporto. Questa ipotesi è in accordo con la reattività radicalica intrinseca della matrice polimerica, legata alla formazione di radicali all'ossigeno in posizione benzilica degli anelli aromatici del polidivinilbenzene riportata da F. Sandri et al²², che può portare alla formazione di H₂O₂ tramite un processo di auto-ossidazione. Un ordine di reazione significativamente diverso per Pd/pDVBSO₃H e Pd/C potrebbe quindi indicare un diverso *rate determining step* del processo per i catalizzatori considerati²⁷.

Per indagare l'ordine di reazione apparente, è stata determinata la velocità di reazione (Paragrafo 4.3.1) in un intervallo di tempo compreso tra 370 e 700 minuti, con 30 mg di catalizzatore, a diverse pressioni parziali di idrogeno, ottenute cambiando il flusso erogato (0.75 ml/min, 1.0 ml/min, 1.15 ml/min, 1.25 ml/min e 1.5 ml/min). Per determinare l'ordine di reazione e la costante cinetica della reazione, i valori di velocità di consumo di H₂ sono stati interpolati utilizzando l'Equazione 19.

$$v = k \cdot p_{H_2}^r \quad (19)$$

Dove v rappresenta la velocità della reazione, k rappresenta la costante cinetica, r rappresenta l'ordine di reazione e $[H]$ rappresenta la concentrazione di idrogeno, che essendo un gas è espressa come pressione parziale secondo la legge di Henry (Paragrafo 1.6 eq. Numero 5)

4.4.1. Determinazione dell'ordine di reazione per Pd/pDVBSO₃H

Per determinare l'ordine di reazione con il catalizzatore di Pd/pDVBSO₃H, i test sono stati effettuati alla temperatura di 25 °C, con una pressione totale di 3.5 bar, un flusso di O₂ di 36 ml/min, e 30 mg di catalizzatore di pDVBSO₃H.

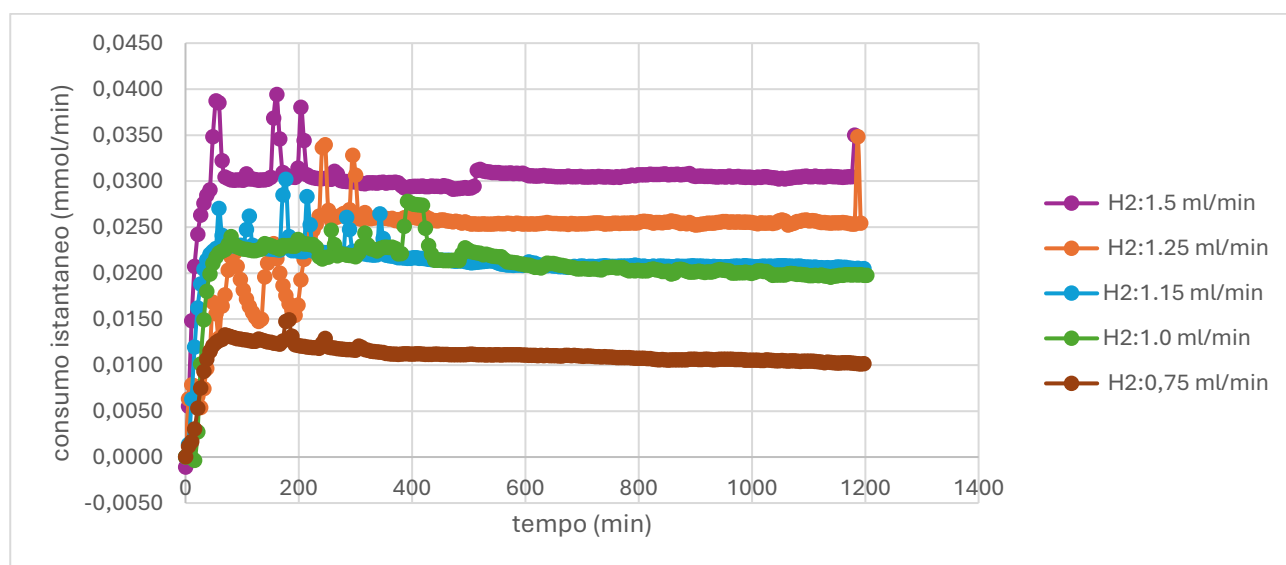


Figura 57. Consumo istantaneo di idrogeno in test catalitici eseguiti con 30 mg di catalizzatore di Pd/pDVBSO₃H. Condizioni di reazione: temperatura 25°C pressione 3.5 bar flussi di gas 1.5 ml/min, 1.25 ml/min, 1.15 ml/min, 1.0 ml/min, 0.75 ml/min H₂ e 36.0 ml/min O₂.

Osservando il grafico dei consumi istantanei (Figura 57), nella prova eseguita con la portata di 1.25 ml/min, si rilevano picchi negativi temporanei dovuti a un'agitazione non regolare, causata dal disallineamento del reattore sull'agitatore magnetico. Il fenomeno non compromette tuttavia l'affidabilità dell'analisi, poiché le problematiche di miscelazione sono cessate al minuto 252, mentre il calcolo della velocità di reazione parte dal minuto 370. Il test eseguito con un flusso di H₂ pari a 1.0 ml/min presenta un picco positivo allargato, dovuto a un prelievo

di lunga durata, da attribuire all'intasamento dello sparger preposto. Quando questi ultimi si intasano rendono infatti difficoltoso il passaggio del liquido, rendendo i prelievi più lunghi e pertanto costituendo una perdita di gas di durata maggiore, senza però compromettere la stabilità del sistema. Come descritto in Paragrafo 4.3.1. i piccoli picchi positivi, particolarmente evidenti, corrispondono ai prelievi di miscela di reazione per la determinazione della quantità di H_2O_2 prodotta.

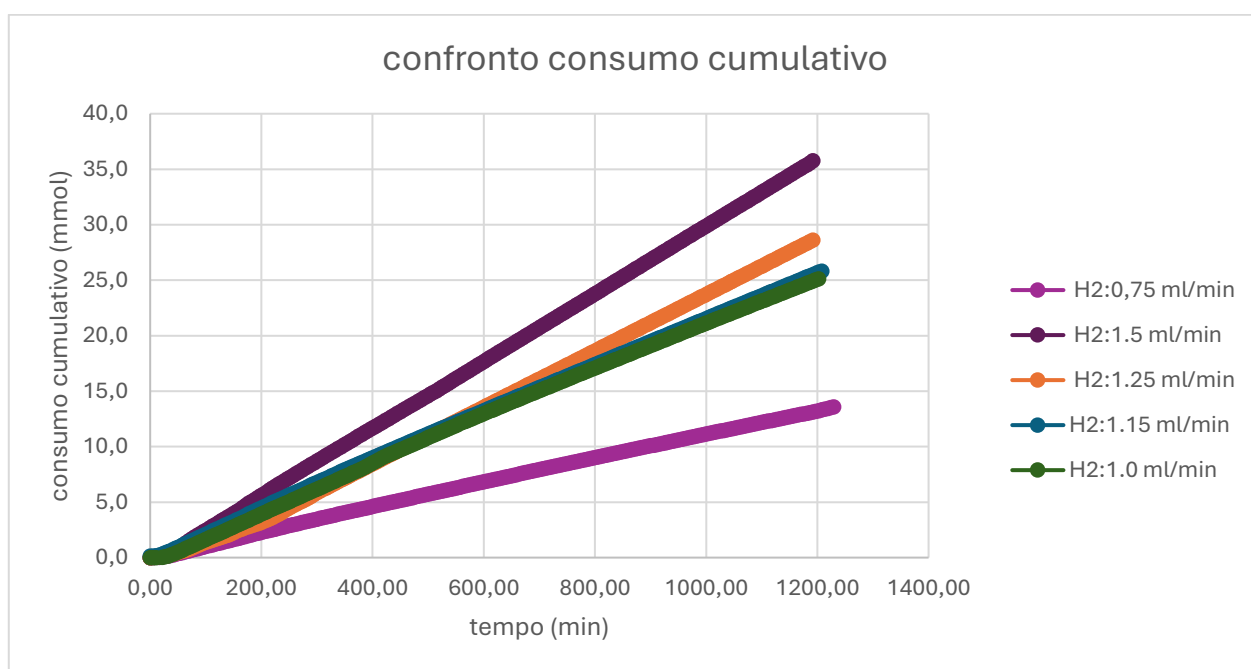


Figura 58. Consumo cumulativo di idrogeno in test catalitici eseguiti con 30 mg di catalizzatore di $\text{Pd/pDVBSO}_3\text{H}$. Condizioni di reazione: temperatura 25°C pressione 3.5 bar flussi di gas 1.5 ml/min, 1.25 ml/min, 1.15 ml/min, 1.0 ml/min, 0.75 ml/min H_2 e 36.0 ml/min O_2 .

Osservando le curve di consumo cumulativo (Figura 58) si evidenzia una sovrapposizione tra le prove eseguite a 1.0 ml/min e 1.15 ml/min. Questo mostra una deviazione dalla linearità attesa. Il test eseguito con 1.0 ml/min di H_2 , infatti, dovrebbe avere una pendenza inferiore rispetto al test eseguito con 1.15 ml/min di H_2 . L'andamento in questione non viene però rispettato, ma la deviazione dalla linearità attesa è attribuita a semplici oscillazioni sperimentali. Considerata, infatti, la piccola differenza di flusso tra i due test, è plausibile che le condizioni ottimali siano molto vicine tra loro e che la differenza riscontrata nei risultati sperimentali sia riconducibile alle normali oscillazioni sperimentali. Le velocità di consumo di idrogeno derivate dalle curve di consumo cumulativo sono riportate in tabella 20.

Tabella 20. Velocità di consumo di idrogeno per test eseguiti con catalizzatore di Pd/pDVBSO₃H in un intervallo di tempo compreso tra 370 e 700 min. Condizioni di reazione: temperatura 25°C pressione 3.5bar flussi di gas 1.5 ml/min, 1.25 ml/min, 1.15 ml/min, 1.0 ml/min e 0.75 ml/min H₂ e 36.0 ml/min O₂.

	H ₂ :1.5 ml/min	H ₂ :1.25 ml/min	H ₂ :1.15 ml/min	H ₂ :1.0 ml/min	H ₂ :0,75 ml/min
Velocità (mmol/min)	0,030	0,025	0,021	0,022	0,011

Tabella 21. Velocità di consumo di idrogeno, pressioni parziali di idrogeno, logaritmo della velocità di consumo di idrogeno e per test eseguiti con catalizzatore di Pd/pDVBSO₃H in un intervallo di tempo compreso tra 370 e 700 min. Condizioni di reazione: temperatura 25°C pressione 3.5bar flussi di gas 1.5 ml/min, 1.25 ml/min, 1.15 ml/min, 1.0 ml/min H₂ e 36.0 ml/min O₂.

(ml/min)	P. parziale (bar)	Velocità(mmol/min)
1.50	0,140	0,030
1,25	0,117	0,025
1,15	0,108	0,021
1.00	0,095	0,022
0.75	0,071	0,011

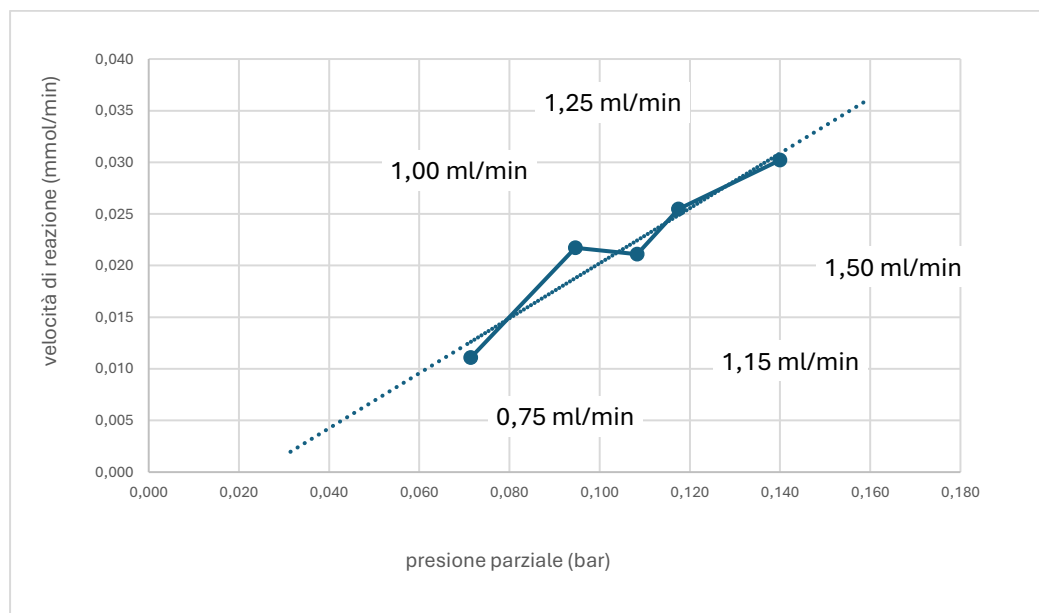


Figura 59. Grafico della velocità di consumo di idrogeno rispetto alla pressione parziale di idrogeno con 30 mg di catalizzatore di Pd/pDVBSO₃H. temperatura di 25 °C e pressione totale di 3.5 bar, flussi di gas 1.5 ml/min, 1.25 ml/min, 1.15 ml/min, 1.0 ml/min H₂ e 36.0 ml/min O₂.

Le velocità di reazione ottenute sono state interpolate con le rispettive pressioni parziali in Figura 59. I dati utilizzati per l'interpolazione sono riportati in (Tabella 21). Osservando i dati ottenuti, e interpolandoli secondo l'equazione presentata nel Paragrafo 4.3, viene calcolato un ordine di reazione r pari a 1.27, mentre una costante cinetica k pari a 0.20, rendendo l'equazione che descrive la velocità come riportata in Equazione 20.

$$v = 0.20 \cdot [H]^{1.27} \quad (20)$$

I dati così ottenuti vanno però confrontati con l'ordine di reazione per l'idrogeno utilizzando come catalizzatore il Pd/C.

4.4.2. Determinazione dell'ordine di reazione per il catalizzatore di Pd/C

Per determinare l'ordine di reazione con il catalizzatore di Pd/C, i test sono stati effettuati alla temperatura di 25 °C, con una pressione totale di 3.5 bar, un flusso di O₂ di 36 ml/min e 30 mg di catalizzatore di Pd/C.

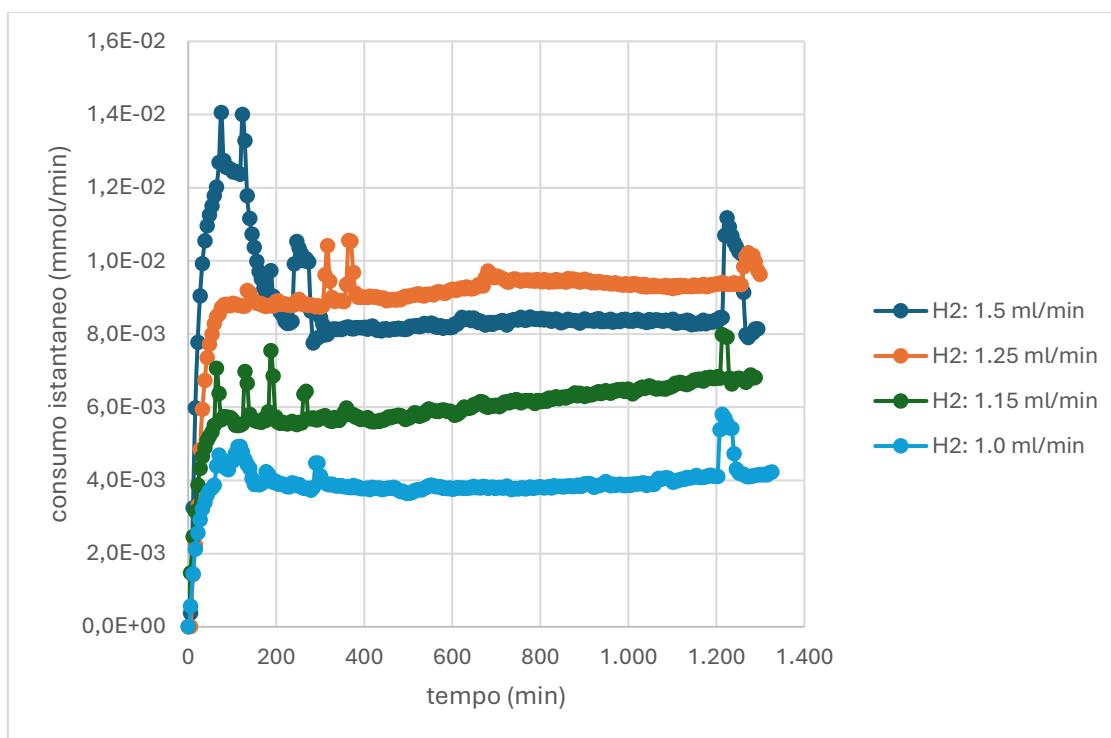


Figura 60. Consumo istantaneo di idrogeno in test catalitici eseguiti con 30 mg di catalizzatore di Pd/C. Condizioni di reazione: temperatura 25°C pressione 3.5 bar flussi di gas 1.5 ml/min, 1.25 ml/min, 1.15 ml/min, 1.0 ml/min H₂ e 36.0 ml/min O₂.

Nel grafico dei consumi istantanei (Figura 60), la prova eseguita a 1.5 ml/min mostra un picco positivo temporaneo dovuto a un'irregolarità del termostato per una strozzatura accidentale del tubo flessibile che trasporta l'acqua nell'incamiciatura del reattore. Il fenomeno risulta

irrelevante ai fini dell'elaborazione dati, in quanto l'anomalia termica si è risolta al minuto 225, ben prima del minuto 370, punto d'inizio dell'intervallo considerato per il calcolo della velocità di reazione. Come descritto in Paragrafo 4.3.1. i piccoli picchi positivi, particolarmente evidenti, corrispondono invece ai prelievi di miscela di reazione per la determinazione della quantità di H_2O_2 prodotta.

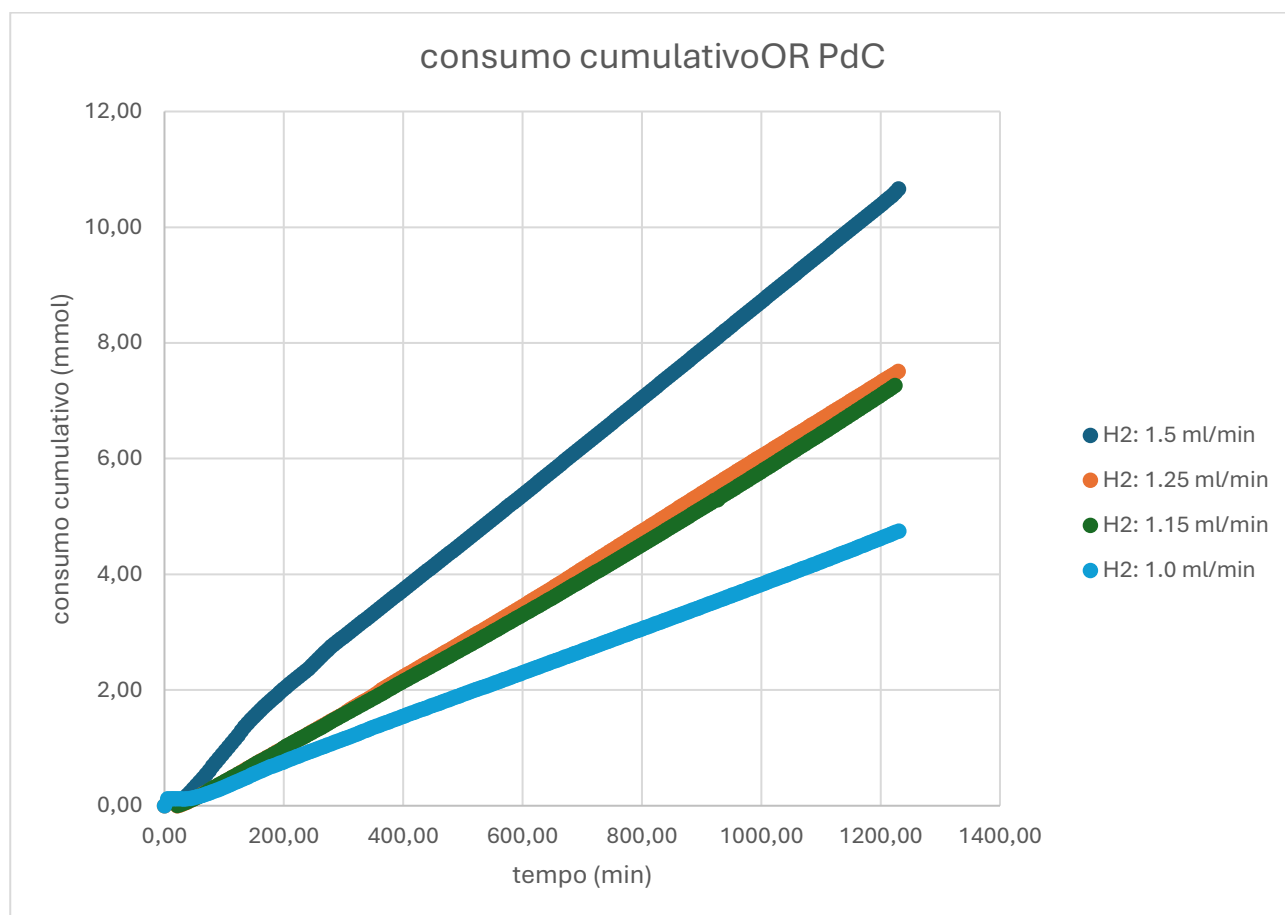


Figura 61. Consumo cumulativo di idrogeno in test catalitici eseguiti con 30 mg di catalizzatore di Pd/C. Condizioni di reazione: temperatura 25°C pressione 3.5 bar flussi di gas 1.5 ml/min, 1.25 ml/min, 1.15 ml/min, 1.0 ml/min H_2 e 36.0 ml/min O_2 .

L'andamento delle curve di consumo cumulativo (Figura 61) rispecchia perfettamente quanto atteso, la pendenza ottenuta risulta differente nei diversi test e paragonabile alla quantità di idrogeno erogata. Le velocità di consumo di idrogeno calcolate dal tratto più lineare delle curve di consumo cumulativo sono riportate in Tabella 22.

Tabella 22. Velocità di consumo di idrogeno per test eseguiti con catalizzatore di Pd/C in un intervallo di tempo compreso tra 370 e 700 min. Condizioni di reazione: temperatura 25°C pressione 3.5bar flussi di gas 1.5 ml/min, 1.25 ml/min, 1.15 ml/min, 1.0 ml/min H₂ e 36.0 ml/min O₂.

	H ₂ =1.5 Pd/C	H ₂ =1.25 Pd/C	H ₂ =1.15 Pd/C	H ₂ =1.0 Pd/C
velocità (mmol/min)	0,0084	0,0062	0,0059	0,0038

Tabella 23. Velocità di consumo di idrogeno, pressioni parziali di idrogeno, per test eseguiti con catalizzatore di Pd/pDVBSO₃H in un intervallo di tempo compreso tra 370 e 700 min. Condizioni di reazione: temperatura 25°C pressione 3.5bar flussi di gas 1.5 ml/min, 1.25 ml/min, 1.15 ml/min, 1.0 ml/min H₂ e 36.0 ml/min O₂.

ml/min	Pressione parziale (bar)	velocità(mmol/min)
1,50	0,1400	0,0084
1,25	0,1174	0,0062
1,15	0,1083	0,0059
1,00	0,0946	0,0038

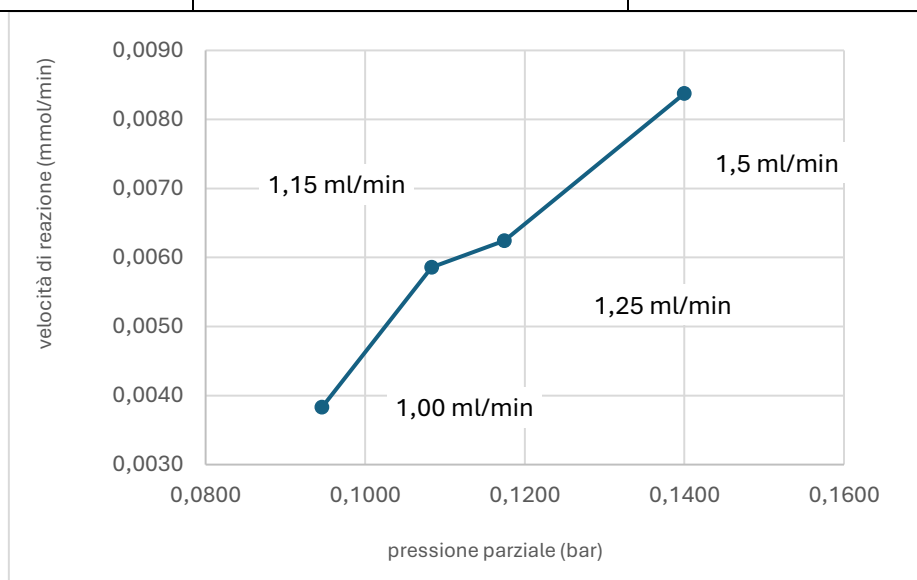


Figura 62. Grafico della velocità di consumo di idrogeno rispetto alla pressione parziale di idrogeno con 30 mg di catalizzatore di Pd/C. temperatura di 25 °C e pressione totale di 3.5 bar, flussi di gas 1.5 ml/min, 1.25 ml/min, 1.15 ml/min, 1.0 ml/min H₂ e 36.0 ml/min O₂.

Le velocità di consumo di idrogeno sono state quindi correlate alle relative pressioni parziali (Figura 62 e Tabella 23). La regressione secondo l'equazione descritta in Paragrafo 4.3 ha determinato un ordine di reazione $r=1.77$ e una costante cinetica $k=0.28$, tradotta nella legge cinetica riportata nell'Equazione 21.

$$v = 0.28 \cdot [H]^{1.77} \quad (21)$$

Osservando i risultati ottenuti dai due studi sull'ordine di reazione per il catalizzatore di Pd/pDVBSO₃H e il catalizzatore di Pd/C risulta interessante notare che nessuno dei due ordini di reazione sia riconducibile a un meccanismo di chemisorbimento dissociativo dell'idrogeno, in quanto quest'ultimo dovrebbe presentare un ordine di reazione pari a 0.5. Nel caso del catalizzatore di Pd/pDVBSO₃H, questa differenza potrebbe riconducibile ad un possibile effetto cocatalitico esercitato dal supporto polimerico come ipotizzato da Sandri et al. esplicitato con maggiore chiarezza nel Paragrafo 1.4.3. Per quanto riguarda il catalizzatore di Pd/C il differente ordine di reazione rispetto al valore atteso, sarebbe possibile ricondurlo alla presenza di reazioni parassite per il consumo di idrogeno, come la riduzione dell'acqua ossigenata prodotta, che spiegherebbero in parte anche la grande differenza di selettività nei due catalizzatori, come esplicitato nel Paragrafo 4.3.1.

4.5. Polidivinilbenzene prodotto con divinilbenzene al 100%

Il supporto di polidivinilbenzene è una resina mesoporosa (Paragrafo 1.5), caratterizzato da un'area superficiale specifica molto elevata, dovuta principalmente alla presenza di mesopori. Questa morfologia è importante per la selettività del catalizzatore, in quanto permette che la retrodiffusione di H₂O₂ sia veloce in modo da rendere meno probabile l'idrogenazione dell'acqua ossigenata. In questa parte della Tesi è stato sintetizzato un supporto che massimizzasse questa caratteristica, aumentando la rigidità strutturale del polimero. A questo scopo, è stata aumentata la concentrazione di reticolate nella miscela di reazione, utilizzando per la sintesi divinilbenzene puro, anziché all'80%. La morfologia di questo materiale, tal quale e dopo solfonazione, è stata studiata allo stato rigonfiato tramite ISEC (Paragrafo 4.5). Per verificarne le potenzialità catalitiche di questo supporto nella sintesi diretta dell'acqua ossigenata, è stato effettuato un test catalitico a 72 ore, con un catalizzatore di palladio

supportato su polidivinilbenzene solfonato prodotto con divinilbenzene puro al 100% (Pd/pDVBSO₃H-100%).

4.5.1. Test catalitico con Pd/pDVBSO₃H-100% e confronto con il catalizzatore Pd/pDVBSO₃H

Il test con il catalizzatore Pd/pDVBSO₃H-100% è stato effettuato nelle medesime condizioni sperimentali utilizzate per la prova catalitica con 30 mg di catalizzatore di Pd/pDVBSO₃H (Paragrafo 4.3.2). I risultati del test catalitico sono riportati in tabella 24.

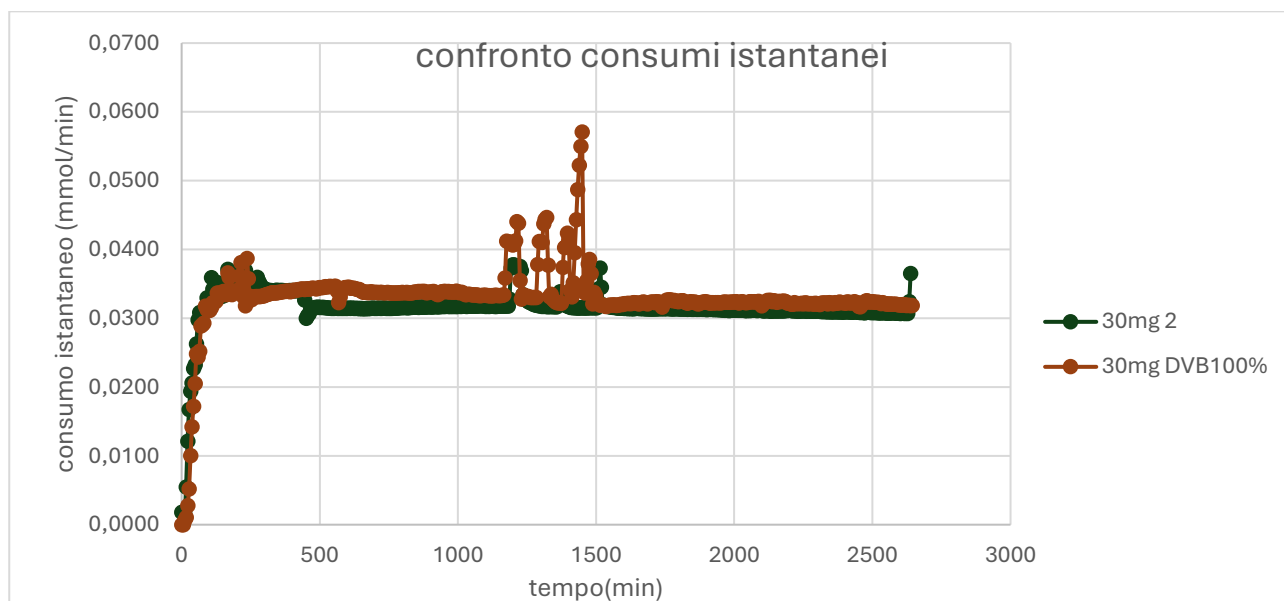


Figura 63. Consumo istantaneo di idrogeno nei test catalitici eseguiti con 30mg di catalizzatori di pDVBSO₃H e pDVBSO₃H-100%. Condizioni di reazione: temperatura 25°C pressione 3.5 bar flussi di gas 1:5 ml/min H₂ e 36.0 ml/min O₂.

Poiché l'andamento del consumo istantaneo di H₂ (Figura 63), non presenta caratteristiche che suggeriscano problemi durante lo svolgimento dei test catalitici (Paragrafo 4.3.1), i risultati vengono ritenuti affidabili. I picchi positivi, particolarmente evidenti, corrispondono ai prelievi di miscela di reazione per la determinazione della quantità di H₂O₂ prodotta.

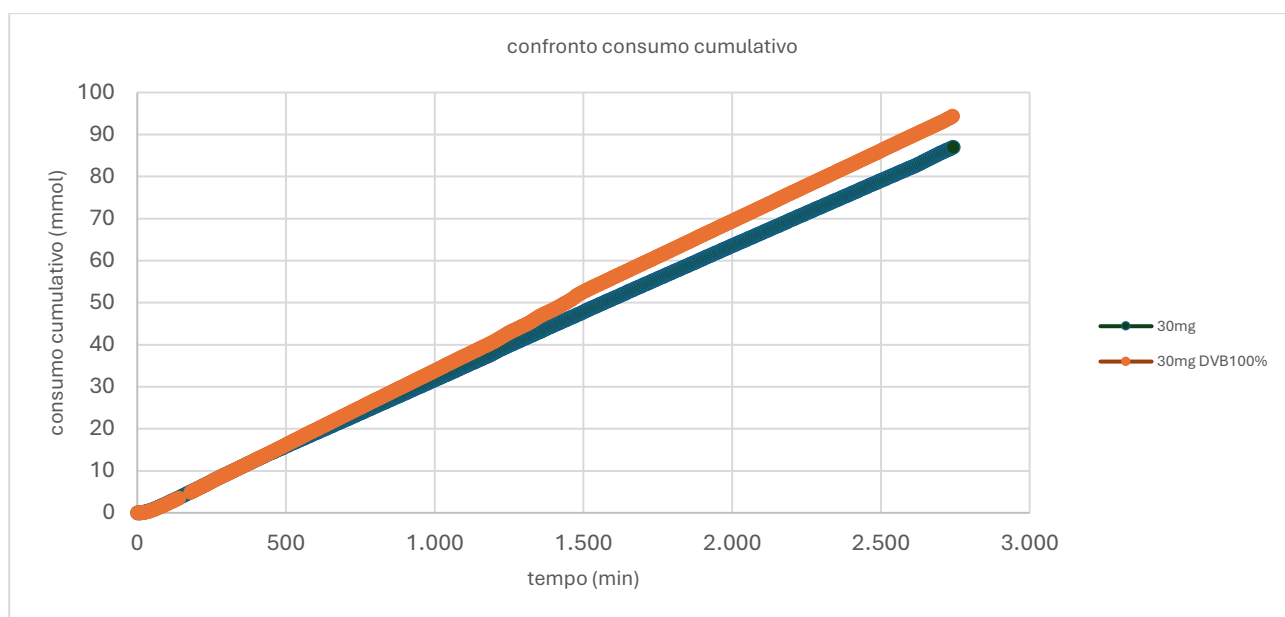


Figura 64. Consumo cumulativo di idrogeno nei test catalitici eseguiti con 30mg di catalizzatori di $\text{Pd/pDVBSO}_3\text{H}$ e $\text{Pd/pDVBSO}_3\text{H-100\%}$. Condizioni di reazione: temperatura 25°C pressione 3.5 bar flussi di gas 1:5 ml/min H_2 e 36.0 ml/min O_2 .

Il consumo cumulativo di idrogeno (Figura 64) ottenuto con i catalizzatori $\text{Pd/pDVBSO}_3\text{H-100\%}$ e $\text{Pd/pDVBSO}_3\text{H}$, risulta simile, con una velocità di consumo pressoché costante durante il test e lievemente superiore per il catalizzatore supportato su $\text{pDVBSO}_3\text{H-100\%}$ (0.035 mmol/min contro 0.033 mmol/min , Tabella 24).

Tabella 24. Velocità di consumo di idrogeno, velocità di consumo di idrogeno normalizzata per massa di catalizzatore per test eseguito con 30 mg di catalizzatore di $\text{Pd/pDVBSO}_3\text{H}$ e 30 mg di catalizzatore di $\text{Pd/pDVBSO}_3\text{H-100\%}$ in un intervallo di tempo compreso tra 370 e 700 min. Condizioni di reazione: temperatura 25°C pressione 3.5bar flussi di gas 1.5 ml/min H_2 e 36.0 ml/min O_2 .

	30 mg $\text{Pd/pDVBSO}_3\text{H-100\%}$	30 mg $\text{Pd/pDVBSO}_3\text{H}$
V (mmol/min)	0,035	0,033
v/massa catalizzatore [$\text{mmol}/(\text{min}\cdot\text{g})$]	1,176	1,071

La produttività di H_2O_2 per i test con $\text{Pd/pDVBSO}_3\text{H-100\%}$ e $\text{Pd/pDVBSO}_3\text{H}$ è riportata in Figura 65.

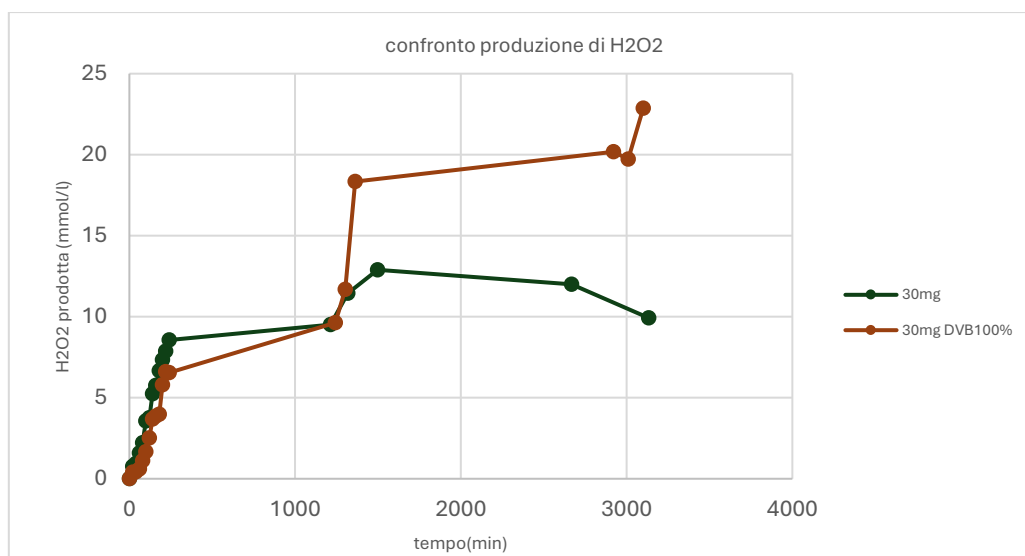


Figura 65. Confronto della produzione tra test catalitici eseguiti con 30mg di catalizzatori di pDVBSO_3H e $\text{pDVBSO}_3\text{H-100\%}$. Condizioni di reazione: temperatura 25°C pressione 3.5bar flussi di gas 1:5 ml/min H_2 e 36.0 ml/min O_2 .

Nella fase avanzata del test catalitico eseguito con catalizzatore di $\text{Pd/pDVBSO}_3\text{H-100\%}$ (dopo ca. 2900 minuti) il campionamento della miscela di reazione è risultato difficile a causa dell'intasamento del setto poroso della linea di prelievo (Paragrafo 4.3.1). Questa circostanza suggerisce che il catalizzatore sia meccanicamente meno stabile rispetto a $\text{Pd/pDVBSO}_3\text{H}$ e ha impedito il completo svuotamento della linea dalla soluzione stagnante prima del prelievo. Di conseguenza, i prelievi a 2920 e 3010 minuti erano probabilmente costituiti da una frazione significativa di soluzione che si è accumulata nella linea dopo il prelievo a 1362 minuti: a causa del tempo di permanenza prolungato nella linea di prelievo, parte dell' H_2O_2 presente è stata persa per dismutazione. La conseguente sottostima dell'effettiva concentrazione di H_2O_2 in soluzione che si ottiene con i campioni a 2920 e 3010 minuti viene confermata dal valore di concentrazione ottenuto con l'ultimo prelievo, in quanto, il prelievo, è stato effettuato all'interno del liner dopo l'apertura del reattore (Paragrafo 3.4.1). Il valore di concentrazione di H_2O_2 a fine test, rappresentativo dell'effettiva concentrazione di prodotto nella miscela di reazione, risulta significativamente superiore ai due valori immediatamente precedenti. Al netto dell'errore sulla determinazione della concentrazione di H_2O_2 che si commette nella seconda parte del test, il catalizzatore di $\text{Pd/pDVBSO}_3\text{H-100\%}$ presenta inizialmente la stessa produttività del catalizzatore omologo $\text{Pd/pDVBSO}_3\text{H}$, ma risulta notevolmente più produttivo per tempi di reazione prolungati. La concentrazione di acqua ossigenata prodotta dal catalizzatore $\text{Pd/pDVBSO}_3\text{H-100\%}$ a fine test raggiunge una concentrazione pari a 23 mM,

rispetto a 12 mM ottenuta con Pd/pDVBSO₃H. Poiché i catalizzatori presentano un'attività catalitica molto simile (Figura 64), Pd/pDVBSO₃H-100% risulta notevolmente più selettivo verso H₂O₂ rispetto a Pd/pDVBSO₃H. Alla luce della caratterizzazione ISEC delle matrici polimeriche rigonfiate (Paragrafo 4.6), la selettività notevole di Pd/pDVBSO₃H-100% è ragionevolmente dovuta alla presenza di una porosità di dimensioni notevolmente maggiori dei pori nel supporto polimerico. Questa circostanza facilita la retrodiffusione di H₂O₂ che si forma sulle nanoparticelle di Pd verso l'esterno del catalizzatore, limitando il tempo di contatto con il sito attivo e, di conseguenza, la probabilità che il prodotto di interesse venga ridotto ad acqua.

4.6. Determinazione della morfologia sul supporto di pDVBSO₃H-100% tramite cromatografia di esclusione dimensionale inversa

Per valutare le prestazioni catalitiche di Pd/pDVBSO₃H-100% è importante conoscere la morfologia del supporto polimerico. A questo scopo è stata utilizzata la tecnica ISEC, in quanto consente di determinare la morfologia del materiale nelle condizioni in cui opera, ovvero allo stato rigonfiato (Paragrafo 1.5).

4.6.1. ISEC pDVB-100%

Il materiale è stato impaccato in una colonna da 4.4915 cm³ con un flusso di 2 ml/min ed è stata raggiunta una pressione di circa 40 bar. Le misure sono state eseguite con un flusso di 1 ml/min, che produce una pressione di ca. 20 bar. La distribuzione della porosità del materiale ottenuta mediante caratterizzazione ISEC è riportata in Figura 66 e Tabella 25.

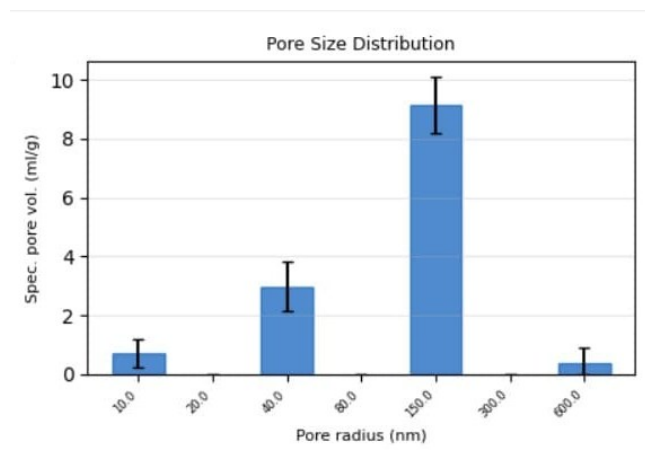


Figura 66. Disposizione della porosità del pDVB-100%

Tabella 25. Caratteristiche morfologiche del pDVB-100% allo stato rigonfiato determinate tramite ISEC

Diametro dei pori (nm)	Volume dei pori (cm ³ /g)	Area superficiale della parete dei pori (m ² /g)
600	0,37	2.4
300	0,00	0,00
150	9.16	244,1
80	0,00	0,0
40	2.98	297,9
20	0,00	0,0
10	0,71	283,1
Totale	13,21	827,7

La matrice polimerica è principalmente costituita da pori a 150 nm, con una frazione limitata di pori di 40 nm e di dimensioni inferiori a 10 nm. Le dimensioni dei pori risultano significativamente superiori a quelle riportate da Sterchele et al²⁰. per il polidivinilbenzene sintetizzato con divinilbenzene tecnico, caratterizzato principalmente da pori di 5-50 nm (Paragrafo 4.1.1). Inoltre, l'area superficiale complessiva del materiale prodotto con DVB puro risulta notevolmente superiore (827,7 m²/g rispetto a 417 m²/g di pDVB ottenuto con DVB tecnico). Questo risultato è apparentemente controintuitivo, perché solitamente i materiali che presentano valori di area superficiale molto elevati sono presentano pori molto

piccoli (tipicamente micropori). In questo caso, la concentrazione di reticolante più elevata permette di stressare le condizioni di microsineresi: la maggiore rigidità strutturale del polimero aumenta ulteriormente la tendenza del materiale di svilupparsi attorno all'agente templante e formare pori di grandi dimensioni. La presenza di pori di dimensioni più grandi in pDVB-100% facilita lievemente la diffusione dei reagenti verso le nanoparticelle di palladio e la retrodiffusione di H_2O_2 dal catalizzatore verso la soluzione massiva. Poiché le dimensioni dell'idrogeno sono molto piccole, l'aumento delle dimensioni dei pori migliora in modo molto limitato l'attività del catalizzatore. Di contro, l'effetto sulla retrodiffusione di H_2O_2 risulta notevole e produce un aumento significativo della produttività di H_2O_2 .

4.6.2. ISEC pDVBSO₃H-100%

Il materiale è stato impaccato in una colonna da 4.0503 cm³ con un flusso di 2 ml/min ed è stata raggiunta una pressione di circa 40 bar. Le misure sono state eseguite con un flusso di 1 ml/min, che produce una pressione di ca. 20 bar. La distribuzione della porosità del materiale ottenuta mediante caratterizzazione ISEC è riportata in figura 67 e Tabella 26.

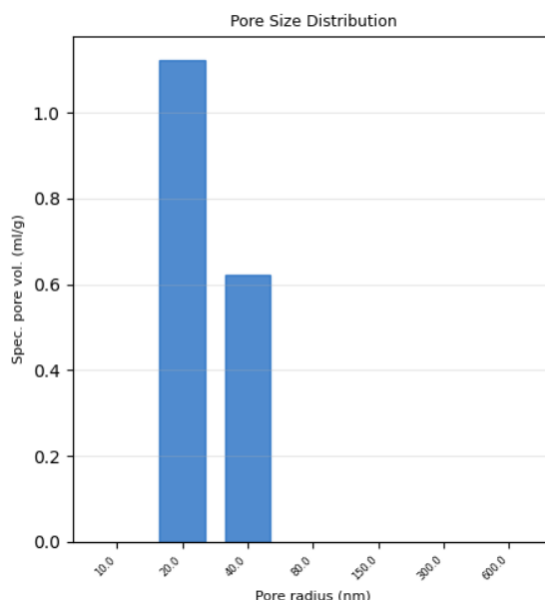


Figura 67. Distribuzione della porosità del pDVBSO₃H-100% determinata mediante ISEC in solfato di sodio 0.2M

Tabella 26. Caratteristiche morfologiche del pDVBSO₃H-100% allo stato rigonfiato determinate mediante ISEC in solfato di sodio 0.2M

Diametro dei pori (nm)	Volume dei pori (cm ³ /g)	Area superficiale della parete dei pori (m ² /g)
600	0,00	0.0
300	0,00	0,0
150	0,00	0,0
80	0,00	0,0
40	1,16	115,9
20	1,92	383,4
10	0,00	0,0
Totale	3,08	499,3

pDVBSO₃H-100% rigonfiato in soluzione acquosa presenta una porosità di 20-40 nm che sviluppa un'area superficiale di 500 m²/g. Questi risultati non possono essere paragonati direttamente con quelli del corrispondente materiale non solfonato, in quanto si tratta di materiali diversi rigonfiati in condizioni diverse. Tuttavia, il valore elevato di area superficiale, generato da macropori conferma la natura microsineretica del materiale e indica che il processo di solfonazione non ha danneggiato la morfologia del materiale di partenza.

4.7. Confronto con la letteratura

Per valutare le prestazioni del sistema proposto in questa Tesi è stato messo a confronto con altri sistemi presenti in letteratura. Nonostante la velocità di consumo di idrogeno sia stata utilizzata per confrontare i diversi test condotti durante la Tesi, per il seguente confronto saranno considerati altri parametri, tra cui: le condizioni operative, la produttività, la conversione e la selettività (Tabella 27).

Tabella 27 . Caratteristiche e funzionalità del reattore proposto in questa tesi e quelli presi come esempio in letteratura

	Questa Tesi	Biasi et Al.	Menegazzo et al.	Ghedini et al.
catalizzatore	Pd/ Pd/pDVBSO ₃ H	PdAu-ZS/SiO	Pd/SiO ₂	ZS-PdAu
tipo reattore	semi-batch	<i>Trickle-Bed Reactor</i> (equicorrente)	semi-batch	semi-batch
Flusso H ₂ (mL/min)	1,5	0,16	2	2
Flusso O ₂ (mL/min)	36	0,64(3,2mL/min inerte)	48	48
Pressione (bar)	3,5	10	1	1
temperatura (°C)	25	-10	20	20
quantità di catalizzatore (mg)[%Pd]	30 [1%]	36[1%]	135[2%]	135 [2,5]
solvente	metanolo	metanolo	metanolo	metanol o
promotori	no	no	H ₂ SO ₄ (0,03 M)	H ₂ SO ₄ (0,03 M)
volume totale di reazione ml	300	0,623 (2ml/min)	100	100
produzione di acqua ossigenata [mol/(gPd*h)]	16,34	0,18	8,50	1,3
conversione	42,6%	35%	5%	5%
selettività	25,4%	90,0%	63,0%	61%

I sistemi presi come riferimento sono stati scelti per confrontare le caratteristiche del sistema proposto in questa tesi. I due sistemi proposti da Menegazzo et al⁴⁴. e Ghedini et al⁴⁵. operano in semicontinuo, similmente a quanto proposto in questa tesi, mentre il sistema proposto da Biasi et al⁴⁶. opera con un sistema continuo costituito da un *trickle bed reactor (TBR)*, con condizioni di lavoro completamente differenti. I reattori semicontinui utilizzati come

riferimento, operano a pressione atmosferica^{44,45} mentre il reattore continuo TBR a 10 bar⁴⁶, il reattore utilizzato in questa Tesi opera a 3,5 bar. Questo valore intermedio di pressione permette di aumentare la concentrazione dei reagenti gassosi in soluzione rispetto ai *semibatch* proposti in letteratura (Paragrafo 3.4.3). Inoltre, i test catalitici eseguiti in questa Tesi operano a una temperatura di 25 °C che risulta realistica rispetto ad un possibile impiego su scala industriale se paragonata alla temperatura di -10 °C impiegata per il reattore TBR⁴⁶. La temperatura molto bassa utilizzata per il sistema continuo che sfrutta un reattore TBR permette di aumentare notevolmente la concentrazione dei gas disciolti nel mezzo di reazione e rallenta le reazioni competitive di idrogenazione e dismutazione di H₂O₂⁴⁶. Sotto il profilo idrodinamico e dei tempi di contatto, emerge una differenza sostanziale tra le diverse configurazioni. Il TBR lavora con volumi di liquido ridotti e tempi di permanenza brevi per ridurre il tempo di contatto dei reagenti con il catalizzatore, riducendo al minimo l'insorgenza di reazioni parassite⁴⁶. Per aumentare la selettività, i sistemi semicontinui presi come riferimento in letteratura ricorrono all'uso di promotori acidi, come l'acido solforico 0,3 M^{44,45}. Sebbene l'acido migliori la selettività, riduce la conversione, corrode le apparecchiature e richiede costosi stadi di purificazione del prodotto a valle. Il sistema catalitico proposto in questa Tesi elimina del tutto i promotori acidi rendendo il processo più sicuro, pulito ed economicamente conveniente anche in ottica di *Green Chemistry*. Tutti i sistemi confrontati impiegano catalizzatori a base di palladio monometallico^{37,46}, fatta eccezione per il sistema bimetallico palladio-oro studiato da Menegazzo et al.⁴⁴. La differenza fondamentale tra i diversi sistemi catalitici risiede tuttavia anche nel supporto utilizzato: mentre gli altri lavori utilizzano supporti inorganici porosi come la silice o la zirconia solfonata, il sistema proposto adotta un supporto organico. Le reazioni condotte in un sistema continuo costituito da un reattore TBR presentano una selettività elevata a scapito della conversione, mentre le reazioni condotte in reattori *semibatch*, presi come confronto, presentano una selettività maggiore compromettendo la sostenibilità e l'applicabilità con l'uso di acidi come promotori. Il sistema catalitico utilizzato in questa Tesi sfrutta condizioni di reazione adatte in vista di un possibile sviluppo industriale: accettando una contenuta diminuzione della selettività, permette di raggiungere una produttività nettamente superiore rispetto a tutti gli altri sistemi, operando in condizioni di pressione e temperatura moderate, in totale assenza di promotori, utilizzando un catalizzatore supportato su una matrice.

5. Conclusioni

In questa Tesi sono state identificate le condizioni di reazione da utilizzare in un reattore in semibatch in pressione per ottenere condizioni cinetiche per la sintesi diretta di acqua ossigenata. Tali condizioni prevedono flussi di H_2 e O_2 di 1.5 ml/min e 36.0 ml/min, una quantità di Pd/pDVBSO₃H pari a 30 mg, una temperatura di reazione di 25°C e una pressione di 3.5 bar. Lo studio del comportamento del reattore in condizioni di pressione ambiente ha dimostrato, come prevedibile, che abbassando la quantità reagente alimentato risulta più difficile raggiungere le condizioni cinetiche. Definite le condizioni cinetiche, è stato determinato l'ordine di reazione della reazione rispetto all'idrogeno, mediante test con 30 mg dei catalizzatori Pd/pDVBSO₃H e Pd/C, variando il flusso di idrogeno alimentato. L'ordine di reazione è risultato 1.27 per Pd/pDVBSO₃H e 1.77 per Pd/C. Gli ordini di reazione ottenuti sono notevolmente diversi da 0.5, il valore atteso per un meccanismo che basato sul chemisorbimento dissociativo dell'idrogeno. Nel caso del catalizzatore di Pd/pDVBSO₃H, tale comportamento potrebbe essere riconducibile a un possibile contributo cocatalitico del supporto, come descritto da Sandri et al., mentre per il catalizzatore di Pd/C, questo fenomeno, potrebbe essere ricondotto alla presenza di reazioni parassite di consumo dell'idrogeno.

È stato, infine, preparato un supporto catalitico polimerizzando DVB puro, in modo da rendere più efficace il meccanismo basato sulla microsineresi che porta alla formazione di macropori. Il supporto polimerico è stato inoltre indagato dal punto di vista morfologico tramite la caratterizzazione ISEC del materiale non funzionalizzato (pDVB-100%) rigonfiato in THF ha evidenziato un'area superficiale specifica doppia rispetto al materiale corrispondente preparato polimerizzando DVB tecnico (827,65 m²/g contro 417 m²/g). È importante notare che l'area superficiale molto elevata di pDVB-100% è sviluppata da pori di 40 e 150 nm di diametro, mentre pDVB presenta pori significativamente più piccoli di 5 e 50 nm. Questa grande differenza dal punto di vista morfologico è stata attribuita alla maggiore rigidità strutturale di pDVB-100% che ha permesso di stressare le condizioni di microsineresi.

Il materiale Pd/pDVBSO₃H-100% è stato solfonato e utilizzato per preparare il corrispondente catalizzatore di Pd, Pd/pDVBSO₃H-100%. In un test di 72 ore, il catalizzatore Pd/pDVBSO₃H-100% ha mostrato un'attività paragonabile a quella del catalizzatore Pd/pDVBSO₃H. Tuttavia, la produttività di H_2O_2 del catalizzatore Pd/pDVBSO₃H-100% è risultata molto più elevata, raggiungendo la di 23 mM a fine test. Il risultato, in accordo con studi precedenti, suggerisce

che un supporto catalitico con pori di grandi dimensioni possa rendere più efficace la retrodiffusione del perossido di idrogeno prodotto verso la soluzione massiva, rendendo meno probabile la sua idrogenazione ad acqua.

6. Bibliografia

- (1) Goor, G.; Glenneberg, J.; Jacobi, S. Hydrogen Peroxide. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH, Ed.; Wiley, 2007.
https://doi.org/10.1002/14356007.a13_443.pub2
- (2) Busing, W. R.; Levy, H. A. Crystal and Molecular Structure of Hydrogen Peroxide: A Neutron-Diffraction Study. *J. Chem. Phys.* **1965**, 42 (9), 3054–3059.
<https://doi.org/10.1063/1.1696379>
- (3) Levikhin, A. A.; Boryaev, A. A. Hydrogen Peroxide—a Promising Oxidizer for Rocket Engines: Physical and Chemical Properties: Decomposition in the Liquid Phase. *Adsorption* **2024**, 30 (8), 2187–2217. <https://doi.org/10.1007/s10450-024-00547-7>
- (4) Satterfield, C. N.; Kavanagh, G. M.; Resnick, H. Explosive Characteristics of Hydrogen Peroxide Vapor. *Ind. Eng. Chem.* **1951**, 43 (11), 2507–2514.
<https://doi.org/10.1021/ie50503a034>
- (5) Nishimi, T.; Kamachi, T.; Kato, K.; Kato, T.; Yoshizawa, K. Mechanistic Study on the Production of Hydrogen Peroxide in the Anthraquinone Process. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 2011 (22), 4113–4120. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201100300>
- (6) Campos-Martin, J. M.; Blanco-Brieva, G.; Fierro, J. L. G. Hydrogen Peroxide Synthesis: An Outlook beyond the Anthraquinone Process. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45 (42), 6962–6984. <https://doi.org/10.1002/anie.200503779>
- (7) Edwards, J. K.; Freakley, S. J.; Lewis, R. J.; Pritchard, J. C.; Hutchings, G. J. Advances in the Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide from Hydrogen and Oxygen. *Catal. Today* **2015**, 248, 3–9. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.03.011>
- (8) Abejón, R.; Abejón, A.; Biasi, P.; Gemo, N.; Garea, A.; Salmi, T.; Irabien, J. A. Hydrogen Peroxide Obtained via Direct Synthesis as Alternative Raw Material for Ultrapurification Process to Produce Electronic Grade Chemical. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2016**, 91 (4), 1136–1148. <https://doi.org/10.1002/jctb.4699>
- (9) Noyori, R.; Aoki, M.; Sato, K. Green Oxidation with Aqueous Hydrogen Peroxide. *Chem. Commun.* **2003**, No. 16, 1977. <https://doi.org/10.1039/b303160h>
- (10) Cai, X.; Ding, W.; Zhu, Y. Advances in the In Situ Synthesis of Hydrogen Peroxide Using Hydrogen Substitutes. *Carbon Hydrog.* **2025**, 27 (1), 10–19.
<https://doi.org/10.1002/cbh2.70002>
- (11) Ventura, M.; Mullens, P. The Use of Hydrogen Peroxide for Propulsion and Power. In *35th Joint Propulsion Conference and Exhibit*; American Institute of Aeronautics and Astronautics: Los Angeles, CA, U.S.A., 1999. <https://doi.org/10.2514/6.1999-2880>
- (12) Nicol, M. J. The Role and Use of Hydrogen Peroxide as an Oxidant in the Leaching of Minerals. II. Alkaline Solutions. *Hydrometallurgy* **2020**, 194, 105365.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105365>
- (13) Lewis, R. J.; Hutchings, G. J. Recent Advances in the Direct Synthesis of H₂ O₂. *ChemCatChem* **2019**, 11 (1), 298–308. <https://doi.org/10.1002/cctc.201801435>
- (14) Ciriminna, R.; Albanese, L.; Meneguzzo, F.; Pagliaro, M. Hydrogen Peroxide: A Key Chemical for Today's Sustainable Development. *ChemSusChem* **2016**, 9 (24), 3374–3381. <https://doi.org/10.1002/cssc.201600895>
- (15) Palmisano, G.; Jitan, S. A.; Garlisi, C. Adsorption Models, Surface Reaction, and Catalyst Architectures. In *Heterogeneous Catalysis*; Elsevier, 2022; pp 63–99.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-323-89845-4.00005-9>

- (16) Palmisano, G.; Jitan, S. A.; Garlisi, C. Surface Area and Porosity. In *Heterogeneous Catalysis*; Elsevier, 2022; pp 101–140. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-89845-4.00003-5>
- (17) Albright, R. L. Porous Polymers as an Anchor for Catalysis. *React. Polym. Ion Exch. Sorbents* **1986**, 4 (2), 155–174. [https://doi.org/10.1016/0167-6989\(86\)90010-3](https://doi.org/10.1016/0167-6989(86)90010-3)
- (18) Abrams, I. M.; Millar, J. R. A History of the Origin and Development of Macroporous Ion-Exchange Resins. *React. Funct. Polym.* **1997**, 35 (1–2), 7–22. [https://doi.org/10.1016/S1381-5148\(97\)00058-8](https://doi.org/10.1016/S1381-5148(97)00058-8)
- (19) Corain, B.; Kralik, M. Generating Palladium Nanoclusters inside Functional Cross-Linked Polymer Frameworks. *J. Mol. Catal. Chem.* **2001**, 173 (1–2), 99–115. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(01\)00147-9](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(01)00147-9)
- (20) Sterchele, S.; Centomo, P.; Zecca, M.; Hanková, L.; Jeřábek, K. Dry- and Swollen-State Morphology of Novel High Surface Area Polymers. *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, 185, 26–29. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.10.005>
- (21) Alexandratos, S. D. Ion-Exchange Resins: A Retrospective from *Industrial and Engineering Chemistry Research*. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, 48 (1), 388–398. <https://doi.org/10.1021/ie801242v>
- (22) Sandri, F.; Danieli, M.; Guarise, M.; Marelli, M.; Zorzi, F.; Franco, L.; Zecca, M.; Centomo, P. Radical Reactivity of Mesoporous Sulfonic Polydivinylbenzene as the Catalytic Support in the Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide and Its Role in the Formation of Palladium Hydrides. *Appl. Catal. Gen.* **2024**, 675, 119630. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2024.119630>
- (23) Marco, Z.; Paolo, C.; Benedetto, C. Metal Nanoclusters Supported on Cross-Linked Functional Polymers: A Class of Emerging Metal Catalysts. In *Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science*; Elsevier, 2008; pp 201–232. <https://doi.org/10.1016/B978-044453057-8.50012-X>
- (24) Jerabek, Karel. Determination of Pore Volume Distribution from Size Exclusion Chromatography Data. *Anal. Chem.* **1985**, 57 (8), 1595–1597. <https://doi.org/10.1021/ac00285a022>
- (25) Jerabek, Karel. Characterization of Swollen Polymer Gels Using Size Exclusion Chromatography. *Anal. Chem.* **1985**, 57 (8), 1598–1602. <https://doi.org/10.1021/ac00285a023>
- (26) Carrero, J. I. Beyond Henry's Law in the Gas–Liquid Equilibrium. *ChemTexts* **2021**, 8 (1), 1. <https://doi.org/10.1007/s40828-021-00153-y>
- (27) Temkin, O. N. *Homogeneous Catalysis with Metal Complexes: Kinetic Aspects and Mechanisms*; Wiley: Oxford, 2012.
- (28) Blackmond, D. G. Reaction Progress Kinetic Analysis: A Powerful Methodology for Mechanistic Studies of Complex Catalytic Reactions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44 (28), 4302–4320. <https://doi.org/10.1002/anie.200462544>
- (29) Weisz, P. B.; Prater, C. D. Interpretation of Measurements in Experimental Catalysis. In *Advances in Catalysis*; Elsevier, 1954; Vol. 6, pp 143–196. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60390-9](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60390-9)
- (30) Zhang, Y.; Wei, S.; Liu, F.; Du, Y.; Liu, S.; Ji, Y.; Yokoi, T.; Tatsumi, T.; Xiao, F.-S. Superhydrophobic Nanoporous Polymers as Efficient Adsorbents for Organic Compounds. *Nano Today* **2009**, 4 (2), 135–142. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2009.02.010>
- (31) Venti, L. studio della reazione di sintesi diretta di perossido di idrogeno in pressione. 2024/25

- (32) Comberlato, A. Sistemi catalitici innovativi per la reazione di sintesi diretta del perossido di idrogeno. 2022/23
- (33) Frison, F.; Dalla Valle, C.; Evangelisti, C.; Centomo, P.; Zecca, M. Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide under Semi-Batch Conditions over Un-Promoted Palladium Catalysts Supported by Ion-Exchange Sulfonated Resins: Effects of the Support Morphology. *Catalysts* **2019**, 9 (2), 124. <https://doi.org/10.3390/catal9020124>
- (34) Kim, J.; Chung, Y.-M.; Kang, S.-M.; Choi, C.-H.; Kim, B.-Y.; Kwon, Y.-T.; Kim, T. J.; Oh, S.-H.; Lee, C.-S. Palladium Nanocatalysts Immobilized on Functionalized Resin for the Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide from Hydrogen and Oxygen. *ACS Catal.* **2012**, 2 (6), 1042–1048. <https://doi.org/10.1021/cs300090h>
- (35) Harland, C. E.; Harland, C. E. *Ion-Exchange: Theory and Practice*, 2nd ed.; Royal Society of Chemistry: London, 1994.
- (36) Sandri, F.; De Boni, F.; Marelli, M.; Sedona, F.; Causin, V.; Centomo, P.; Zecca, M. The Role of Acetonitrile in the Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide over Palladium Supported by Ion-Exchange Resins. *Catal. Commun.* **2023**, 174, 106585. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2022.106585>
- (37) Samanta, C. Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide from Hydrogen and Oxygen: An Overview of Recent Developments in the Process. *Appl. Catal. Gen.* **2008**, 350 (2), 133–149. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.07.043>
- (38) Edwards, J. K.; Freakley, S. J.; Lewis, R. J.; Pritchard, J. C.; Hutchings, G. J. Advances in the Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide from Hydrogen and Oxygen. *Catal. Today* **2015**, 248, 3–9. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.03.011>
- (39) Joshi, J. B.; Shertukde, P. V.; Godbole, S. P. Modelling of Three Phase Sparged Catalytic Reactors. *Rev. Chem. Eng.* **1988**, 5 (1–4). <https://doi.org/10.1515/REVCE.1988.5.1-4.71>
- (40) Berkemeier, T.; Huisman, A. J.; Ammann, M.; Shiraiwa, M.; Koop, T.; Pöschl, U. Kinetic Regimes and Limiting Cases of Gas Uptake and Heterogeneous Reactions in Atmospheric Aerosols and Clouds: A General Classification Scheme. *Atmos. Chem. Phys.* **2013**, 13 (14), 6663–6686. <https://doi.org/10.5194/acp-13-6663-2013>
- (41) Madon, R. J.; Boudart, M. Experimental Criterion for the Absence of Artifacts in the Measurement of Rates of Heterogeneous Catalytic Reactions. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1982**, 21 (4), 438–447. <https://doi.org/10.1021/i100008a022>
- (42) Flagiello, D.; Parisi, A.; Lancia, A.; Di Natale, F. A Review on Gas-Liquid Mass Transfer Coefficients in Packed-Bed Columns. *ChemEngineering* **2021**, 5 (3), 43. <https://doi.org/10.3390/chemengineering5030043>
- (43) Salmi, T.; Murzin, D. Yu.; Mikkola, J.-P.; Wärnå, J.; Mäki-Arvela, P.; Toukoniitty, E.; Toppinen, S. Advanced Kinetic Concepts and Experimental Methods for Catalytic Three-Phase Processes. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, 43 (16), 4540–4550. <https://doi.org/10.1021/ie0307481>
- (44) Menegazzo, F.; Burti, P.; Signoretto, M.; Manzoli, M.; Vankova, S.; Boccuzzi, F.; Pinna, F.; Strukul, G. Effect of the Addition of Au in Zirconia and Ceria Supported Pd Catalysts for the Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide. *J. Catal.* **2008**, 257 (2), 369–381. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.05.019>
- (45) Ghedini, E.; Menegazzo, F.; Signoretto, M.; Manzoli, M.; Pinna, F.; Strukul, G. Mesoporous Silica as Supports for Pd-Catalyzed H₂O₂ Direct Synthesis: Effect of the Textural Properties of the Support on the Activity and Selectivity. *J. Catal.* **2010**, 273 (2), 266–273. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.06.003>

- (46) Biasi, P.; Menegazzo, F.; Pinna, F.; Eränen, K.; Salmi, T. O.; Canu, P. Continuous H₂O₂ Direct Synthesis over PdAu Catalysts. *Chem. Eng. J.* **2011**, 176–177, 172–177.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.073>