



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN CHIMICA INDUSTRIALE

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

**Sviluppo di un reattore semibatch in pressione per la sintesi
diretta del perossido di idrogeno**

Relatore: Prof. Centomo Paolo

Controrelatore: Prof. Licini Giulia Marina

LAUREANDA: Bonora Giulia

ANNO ACCADEMICO 2022/23

INDICE GENERALE

1	INTRODUZIONE	1
1.1	IL PEROSSIDO DI IDROGENO	1
1.2	UTILIZZI DEL PEROSSIDO DI IDROGENO	3
1.3	PRODUZIONE DEL PEROSSIDO DI IDROGENO IN PASSATO	6
1.4	PROCESSO DI AUTO-OSSIDAZIONE DELL'ANTRACHINONE	9
1.5	METODI ALTERNATIVI PER LA PRODUZIONE DI H ₂ O ₂	11
1.6	SINTESI DIRETTA DEL PEROSSIDO DI IDROGENO	13
1.7	RESINE A SCAMBIO IONICO	18
1.8	IL POLIDIVINILBENZENE MESOPOROSO	20
2	SCOPO DELLA TESI	23
3	EFFETTO DELLA PRESSIONE SULLA REAZIONE DI SINTESI DIRETTA DI H ₂ O ₂	25
4	RISULTATI TEST CATALITICI	29
4.1	SINTESI DEL POLIDIVINILBENZENE MESOPOROSO	29
4.2	SOLFONAZIONE DEL POLIDIVILBENZENE MESOPOROSO	33
4.3	CAPACITÀ DI SCAMBIO IONICO DEL POLIDIVINILBENZENE SOLFONATO	35
4.4	METALLAZIONE DEL POLIDIVINILBENZENE SOLFONATO	36
4.5	RIDUZIONE DEL METALLO NEL pDVB-SO ₃ H	37
4.6	DETERMINAZIONE SPETTROFOTOMETRICA DI H ₂ O ₂	39
4.7	REATTORE IN PRESSIONE	40
4.8	DETERMINAZIONE DEL CONSUMO DI IDROGENO	44
4.9	OTTIMIZZAZIONE DEL SET-UP E DELLA PROCEDURA SPERIMENTALE	45
4.10	REQUISITI PER IL CONFRONTO TRA CATALIZZATORI	54
4.11	EFFETTO DELLA VELOCITA' DI ROTAZIONE DELL'ANCORETTA	55
4.12	TEST CATALITICI A QUANTITA' VARIABILE DI CATALIZZATORE	57
4.12.1	Pd/C	57
4.12.2	Pd/pDVB-SO ₃ H	58
4.13	TEST CATALITICI A PRESSIONE AMBIENTE	60
4.13.1	TEST CATALITICI CON QUANTITA' VARIABILI DI CATALIZZATORE	62
4.13.2	SOSTITUZIONE DEI FRANGIFLUTTI	63
4.13.3	SOSTITUZIONE SETTO POROSO CENTRALE	65
4.13.4	MODIFICA DESIGN ANCORETTA MAGNETICA	66

4.13.5 TEST DI RIFERIMENTO	68
4.14 TEST CATALITICI IN PRESSIONE.....	72
4.14.1 Pd/C	72
4.14.2 Pd/pDVB-SO ₃ H.....	74
4.14.3 EFFETTO DELLA PRESSIONE	75
4.14.4 CONFRONTO TRA Pd/C e Pd/pDVB-SO ₃ H	77
5 CONCLUSIONI	81
6 PARTE SPERIMENTALE.....	83
6.1 REAGENTI E SOLVENTI	83
6.2 STRUMENTAZIONE	84
6.3 SINTESI DEL POLIDIVINILBENZENE MESOPOROSO	84
6.4 SOLFONAZIONE DEL POLIDIVINILBENZENE MESOPOROSO	85
6.5 METALLAZIONE DEL POLIDIVINILBENZENE SOLFONATO	86
6.6 PREPARAZIONE DEL CATALIZZATORE PER RIDUZIONE E PREPARAZIONE PER L'ANALISI ICP	87
6.7 PURIFICAZIONE THF DAI PEROSSIDI	87
6.8 DETERMINAZIONE DELLA CARICA ACIDA DEL POLIDIVINILBENZENE	88
6.9 DESCRIZIONE REATTORE	89
6.10 TEST CATALITICO.....	91
6.11 QUANTIFICAZIONE SPETTROFOTOMETRICA DI H ₂ O ₂	92
6.13 CALIBRAZIONE DELLA COLONNA CROMATOGRAFICA.....	94
6.14 MISURA DEL CONSUMO DI IDROGENO.....	96
7 BIBLIOGRAFIA.....	97

1 INTRODUZIONE

1.1 IL PEROSSIDO DI IDROGENO

Il perossido di idrogeno, o acqua ossigenata, è una sostanza chimica che, a temperatura e pressione ambiente, si presenta come un liquido inodore e trasparente con una colorazione blu molto pallido. La molecola di acqua ossigenata, di formula chimica H_2O_2 non è planare e, in particolare, presenta una struttura “a libro” in cui i due legami O-H formano un angolo diedro, a causa della repulsione dei due doppietti elettronici spaiati sugli atomi di ossigeno. L’ampiezza dell’angolo di legame dipende dallo stato di aggregazione: vale 111° in fase gas, 90° allo stato solido, ma può acquisire anche valori maggiori in alcuni addotti come $Na_2C_2O_4 \cdot H_2O_2$ in cui raggiunge 180° . La struttura di H_2O_2 allo stato solido è riportata in Figura 1.

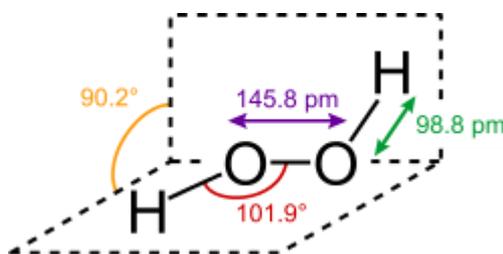


Figura 1. Struttura H_2O_2 allo stato solido.

Grazie ai due doppietti spaiati, ha una tendenza spiccata a formare legami ad idrogeno che le conferiscono una maggiore densità (1.45 g/cm^3) rispetto all’acqua e anche un punto di ebollizione superiore (150.2°C). Il punto di congelamento è a $-0.43^\circ\text{C}^{[1]}$.

È solubile in acqua in tutte le proporzioni, quindi, non forma miscele azeotropiche con essa e può essere separata tramite distillazione. È possibile ottenere il perossido di idrogeno puro mediante cristallizzazione frazionata di soluzioni altamente concentrate^[1].

In soluzione acquosa diluita, H_2O_2 è più acida rispetto all’acqua. L’equilibrio di dissociazione è riportato nell’equazione (1):



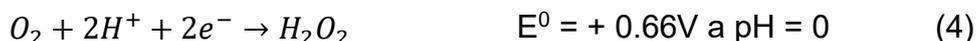
La costante di dissociazione acida a 20°C risulta pari a $K_a = 1.5 \cdot 10^{-12}$ e l’acqua ossigenata pura ha un pH di 6.2.

L'atomo di ossigeno, che presenta numero di ossidazione +1, permette ad H₂O₂ di partecipare sia alle reazioni di riduzione sia a quelle di ossidazione. Di seguito sono riportate le corrispondenti semireazioni:

Riduzione^[2]:



Ossidazione:



Il perossido di idrogeno è un ossidante versatile, efficace in tutto l'intervallo di pH, grazie al suo potenziale di ossidazione elevato anche a pH basici. H₂O₂ è un riducente in ambiente alcalino migliore di H₂ nei confronti di agenti ossidanti molto forti, come il permanganato, e forma ossigeno molecolare, con un potenziale E⁰ = - 0.15V a pH = 14. A differenza degli agenti ossidanti tradizionali, H₂O₂ è ecocompatibile, perché forma come sottoprodotto soltanto acqua e, se al termine della reazione è presente un eccesso di H₂O₂, può essere facilmente decomposto per dismutazione. Tale processo avviene alla temperatura di ebollizione e deve essere controllato perché la reazione produce ossigeno gassoso e calore (100.4 kJ/mol)^[2]:

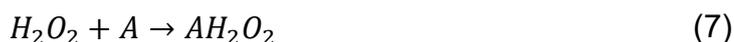


La velocità di dismutazione dipende dalla temperatura, dal pH, dall'irraggiamento con luce UV e dalla concentrazione della soluzione di perossido di idrogeno. La reazione è promossa anche dall'enzima catalasi, la cui funzione principale all'interno del corpo umano è rimuovere i sottoprodotti tossici del metabolismo e ridurre lo stress ossidativo. Inoltre, la decomposizione viene innescata dalla presenza, anche solo in tracce, di cationi di metalli di transizione. In particolare, quando sono presenti ioni Fe²⁺ a pH acido, a partire dall'acqua ossigenata, si formano radicali OH· secondo il "ciclo di Fenton"^[2] e gli ioni Fe²⁺ vengono ossidati a Fe³⁺. I radicali OH· sono in grado di reagire con molte sostanze organiche causandone la degradazione. Gli ioni Fe²⁺ vengono poi rigenerati tramite riduzione degli ioni Fe³⁺ e il ciclo ricomincia. La velocità di dismutazione può

essere minimizzata rimuovendo le impurezze e aggiungendo stabilizzanti opportuni, come il pirofosfato di sodio, che agisce da agente chelante nei confronti di eventuali ioni metallici, e lo stannato di sodio che forma un colloide protettivo^[2].

Nonostante l'elevata reattività, il perossido di idrogeno puro è relativamente stabile e, se mantenuto in condizioni ottimali, può essere conservato per anni. Infatti, a $\text{pH} < 3$, la reazione di dismutazione è lenta e, in presenza di stabilizzanti, la concentrazione di H_2O_2 diminuisce meno dell'1% dopo 12 mesi di conservazione a 20°C ^[3].

Inoltre, il perossido di idrogeno può dare reazioni di addizione in fase liquida, ad esempio con composti dell'azoto per formare perossoidrati cristallini^[2]:



Può dare anche reazioni di sostituzione con composti organici per produrre una grande varietà di perossidi usati in sintesi organica:



1.2 UTILIZZI DEL PEROSSIDO DI IDROGENO

Il perossido di idrogeno puro viene utilizzato solamente in ambito accademico, mentre le soluzioni acquose di H_2O_2 trovano impiego in diversi settori, grazie alle loro proprietà sbiancanti e ossidanti^[4], come riportato in Figura 2^[2].

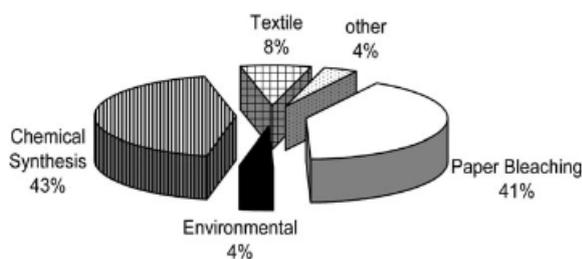


Figura 2. Settori di utilizzo di H_2O_2 .

Uno dei principali utilizzi del perossido di idrogeno si riscontra nell'industria cartiera, per lo più per lo sbiancamento della polpa di cellulosa, ma anche per la rimozione dell'inchiostro durante il riciclo della carta per ossidare tutte le impurezze che rimangono adese alle fibre. Ad oggi, la maggior parte della produzione mondiale di carta sfrutta il processo Kraft, che utilizza Na_2S e NaOH per rimuovere la lignina e risulta più efficiente rispetto ai processi precedentemente utilizzati come il "soda pulping" e il "sulfite process". Il processo prevede inizialmente una fase di cottura che, al termine, dona un colore scuro

alla polpa di cellulosa. Per conferire il classico colore bianco e per aumentare la brillantezza, è necessario rimuovere tutte le impurezze (derivanti dalla pianta, dal processo o da fattori esterni, se la carta è riciclata) che potrebbero degradare la colorazione nel tempo. Di conseguenza, si procede con la fase di sbianca in cui si possono utilizzare diversi reagenti, che esibiscono per lo più proprietà ossidanti. Gli agenti sbiancanti, infatti, sono in grado di attaccare selettivamente anelli aromatici, strutture olefiniche e gruppi carbonilici presenti all'interno delle impurezze, ma che sono rari nella cellulosa. Il perossido di idrogeno è un ottimo agente sbiancante^[5-7] se usato in combinazione con attivatori di sbianca, per aumentare la sua efficienza.

H₂O₂ trova applicazione anche nell'industria tessile come ossidante e sbiancante per fibre e tessuti^[8]. Il perossido di idrogeno viene impiegato anche nell'industria della detergenza, nell'ambito della quale costituisce il sistema di sbianca principalmente nelle formulazioni liquide: sebbene H₂O₂ presenti una scarsa reattività, in ambiente basico dissocia per formare l'anione OOH⁻, che è molto più reattivo ed è in grado di rimuovere le macchie, preservando il colore dei capi.

Nel corso degli anni, H₂O₂ ha sostituito su larga scala gli ossidanti a base di cloro nel trattamento delle acque reflue, perché è in grado di ossidare alcune sostanze tossiche come tiocianati, nitriti e ipocloriti. Inoltre, il suo utilizzo è stato incentivato dalle legislazioni ambientali sempre più stringenti dato che, a differenza degli ossidanti tradizionali, forma come sottoprodotto solamente acqua. Il perossido di idrogeno permette anche di rimuovere dai carburanti i residui di composti aromatici contenenti zolfo^[9].

Altri impieghi di nicchia di H₂O₂ ne prevedono l'uso nell'estrazione dell'oro e nella purificazione dell'uranio^[10].

In basse concentrazioni, viene utilizzato anche come disinfettante perché, durante la sua decomposizione a ossigeno ed acqua, forma radicali liberi che possono essere utilizzati per distruggere i patogeni e prevenire le infezioni.

Soluzioni concentrate al 90% in peso vengono, invece, impiegate come propellente^[11] per razzi, fungendo da comburente per l'ossidazione dell'idrazina oppure come precursore di ossigeno molecolare, che viene generato mediante dismutazione in presenza di metalli.

L'impiego maggiore di acqua ossigenata avviene nell'ambito della sintesi chimica, in particolare nel processo *Hydrogen Peroxide Propylene Oxide* (HPPO). Il processo HPPO^[12] permette di produrre ossido di propilene in un

singolo stadio attraverso la reazione tra acqua ossigenata e propilene, con la sola formazione di acqua come sottoprodotto (Figura 3). La sintesi è condotta in metanolo e catalizzata da titanio-silicalite (TS-1), materiale cristallino poroso costituito da unità tetraedriche $[\text{TiO}_4]$ e $[\text{SiO}_4]$ che compongono una struttura simile a una zeolite MFI.

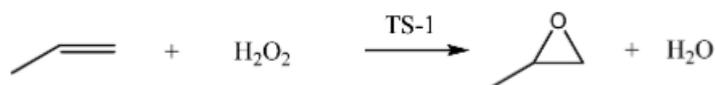


Figura 3. Singolo stadio del processo HPPO.

Il solvente deve essere alcolico in modo tale che il propilene sia solubile e, tra quelli disponibili, si preferisce il metanolo perché permette di ottenere la velocità di epossidazione più elevata. La velocità di epossidazione diminuisce nel seguente ordine: metanolo > etanolo > i-propanolo > t-butanolo, con una differenza superiore ad un ordine di grandezza agli estremi della serie. Inoltre, in metanolo si raggiungono valori di conversione e selettività verso l'ossido di propilene più alti rispetto a tutti gli altri solventi.

Il catalizzatore TS-1 promuove anche altre epossidazioni selettive di olefine utilizzando H_2O_2 come fonte di ossigeno. Ciò incoraggia l'utilizzo su larga scala di questo ossidante, ad esempio nel processo che, a partire dal cicloesanone, porta all'ottenimento di cicloesanone ossima^[13], intermedio fondamentale nella sintesi del Nylon-6.

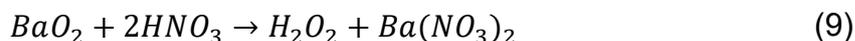
La TS-1 presenta, però, una limitazione in sintesi organica: a causa delle dimensioni limitate, i suoi micropori sono accessibili solo a molecole lineari relativamente piccole^[4].

Grazie al suo potere ossidante, H_2O_2 può essere utilizzata per ossidare alcoli primari ad aldeidi e alcoli secondari a chetoni. Soluzioni acquose di H_2O_2 al 30% possono essere utilizzate per convertire cicloesene ad acido adipico. Attualmente, il metodo più utilizzato per produrre acido adipico prevede l'ossidazione di cicloesano con acido nitrico per ottenere una miscela di cicloesanololo e cicloesanone. Questa miscela viene successivamente convertita, in maniera piuttosto inefficace, ad acido adipico (e altri prodotti) utilizzando un catalizzatore a base di cobalto^[14]. La sostituzione di HNO_3 con H_2O_2 risulta vantaggiosa per questo processo non solo in termini di conversione e selettività, ma anche perché si evita la formazione di sottoprodotti di ossidazione tossici e pericolosi per l'ambiente. Inoltre, il catalizzatore a base di cobalto viene sostituito

da TAPO-5, che è una zeolite microporosa a base di $AlPO_4$ in cui vengono incorporati degli ioni Ti^{3+} e Ti^{4+} .

1.3 PRODUZIONE DEL PEROSSIDO DI IDROGENO IN PASSATO

L'acqua ossigenata fu prodotta per la prima volta nel 1818 dal chimico francese L. J. Thenard come prodotto della reazione del perossido di bario con l'acido nitrico:



La prima produzione industriale del perossido di idrogeno fu sviluppata, a partire da questo processo, nel 1880. L'acido nitrico è stato sostituito con l'acido cloridrico per ottenere acqua ossigenata e cloruro di bario, entrambi solubili in acqua. Il cloruro di bario veniva successivamente rimosso per precipitazione con acido solforico. Questo processo presentava però alcuni svantaggi: le soluzioni di acqua ossigenata risultanti avevano concentrazioni solo del 3% in peso e i costi di produzione erano spropositati. Infine, a causa della presenza di impurezze, le soluzioni risultavano piuttosto instabili. Tuttavia, all'inizio del diciannovesimo secolo, approssimativamente 10000 tonnellate metriche di perossido di bario all'anno venivano convertite in 2000 tonnellate metriche di H_2O_2 . Questo processo rimase operativo fino alla metà del ventesimo secolo^[1].

Nel 1853, con il processo Degussa-Weißenstein^[1,15], fu sviluppata la prima sintesi per via elettrochimica, in cui una soluzione acquosa di acido solforico veniva ossidata su un anodo di platino ad acido perossodisolforico, che in acqua idrolizza ad acido perossomonosolforico. Quest'ultimo a sua volta decompone ad acqua ossigenata e acido solforico. Lo schema di reazioni sfruttate nel processo è il seguente:



Nel 1908, con il processo Lowenstein-Riedel^[1,15], fu sviluppato il primo impianto di sintesi elettrochimica di acqua ossigenata. Esso sfruttava uno schema di reazioni simile a quello del processo Degussa-Weißenstein, che inizia con l'elettrolisi del solfato di ammonio $(NH_4)_2SO_4$ per produrre perossodisolfato di

Il processo, però, non è catalitico ed è poco redditizio perché si ottiene un chetone a partire da un alcol. Inoltre, è necessario lavorare in condizioni di ricircolo a bassa conversione per minimizzare la formazione di sottoprodotti di ossidazione. Infine, l'acqua ossigenata ottenuta è contaminata dall'alcol di partenza, il quale è solubile nella soluzione acquosa. Questi fattori limitarono la diffusione e l'utilizzo del processo, il quale fu sfruttato solo per un breve periodo, dal 1957 al 1980.

Contemporaneamente, la Lyondell Chemical e la Repsol Química brevettarono un processo per la sintesi industriale del perossido di idrogeno basato sull'ossidazione del metilbenzilalcol (MBA)^[2]. Esso è rappresentato in Figura 5:

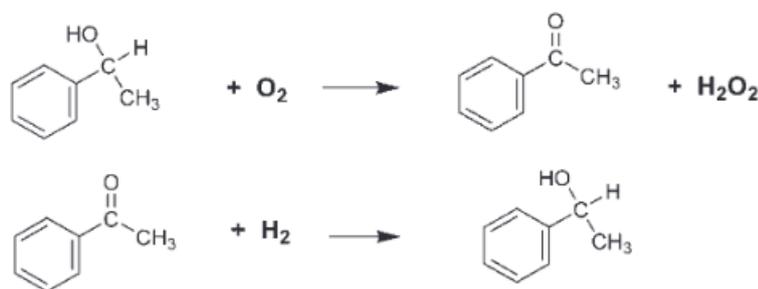


Figura 5. Sintesi perossido di idrogeno da metilbenzilalcol.

L'ossidazione del MBA è solitamente condotta in fase liquida, in assenza di catalizzatore, alla temperatura di 120–180 °C e alla pressione di 3–10 bar. Si ottiene così una conversione del 32% per il MBA e selettività verso H₂O₂ pari al 97%. La soluzione ottenuta viene inviata alle unità di estrazione e distillazione, per recuperare il perossido di idrogeno alla concentrazione desiderata. Il distillato, invece, viene idrogenato per rigenerare l'acetofenone a MBA. L'ossidazione può essere anche condotta in presenza di un catalizzatore, ad esempio un complesso di Ni(II), che non catalizza la decomposizione di H₂O₂. L'impiego di complessi di Ni aumenta la conversione dell'alcol di partenza e la resa in H₂O₂ dipende dalla natura dei leganti utilizzati.

Un brevetto recente^[16] descrive che, per ottenere elevate rese in H₂O₂, si può aggiungere N-idrossiimmide che favorisce la formazione di radicali a partire da MBA. Il processo prevede selettività molto alta e più del 99% di MBA viene consumato.

1.4 PROCESSO DI AUTO-OSSIDAZIONE DELL'ANTRACHINONE

Oggi, più del 95% della produzione globale di acqua ossigenata avviene attraverso il processo all'antrachinone. Sviluppato per la prima volta nel 1939 in BASF da Riedl e Pfeiderer^[4,17], è stato migliorato continuamente per arrivare al processo ottimizzato che viene utilizzato ora. Esso è costituito da 4 stadi fondamentali: idrogenazione, ossidazione, estrazione di H₂O₂ e trattamento della soluzione ottenuta. Come riportato in Figura 6, il processo inizia con l'idrogenazione catalitica, in un opportuno solvente o miscela di solventi organici, di un alchilantrachinone (AQ), solitamente 2-etilantrachinone, per ottenere l'alchilantraidrochinone (AHQ) corrispondente, utilizzando una pressione di H₂ compresa tra 3 e 5 atm.^[2]

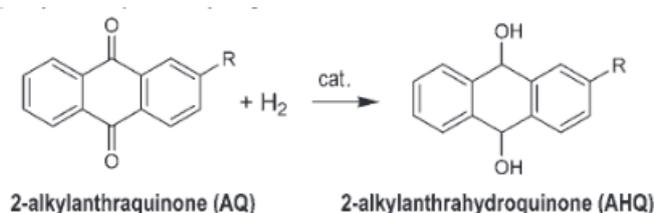


Figura 6. Idrogenazione del 2-alchilantrachinone.

La reazione avviene a 50°C e la resa viene mantenuta al di sotto del 60%, in modo da evitare le reazioni secondarie di idrogenazione dell'antraidrochinone. Originariamente, come catalizzatore, veniva utilizzato il Nickel Raney, ma presentava 3 svantaggi principali: è piroforico, porta a un'idrogenazione eccessiva e si disattiva rapidamente. La seconda generazione di catalizzatori, basati sul palladio (nero, oppure supportato), era più selettiva verso l'idrogenazione, ma si formavano molti sottoprodotti di idrogenazione, che causavano un consumo eccessivo di idrogeno e AQ. Di conseguenza, la nuova generazione di catalizzatori doveva essere in grado di idrogenare selettivamente il gruppo carbonilico e lasciare intatto l'anello aromatico. Tali richieste furono soddisfatte utilizzando leghe amorfe nanostrutturate di Ni/B^[18] e Ni/Cr/B^[19], nelle quali il cromo aumenta la stabilità del catalizzatore. Si aggiunge, inoltre, del lantanio per migliorare la dispersione del Ni.

Successivamente, come riportato in Figura 7, AHQ viene quindi ossidato nuovamente ad AQ per reazione con l'aria alla temperatura di 30-60°C e a una pressione prossima a quella ambiente.

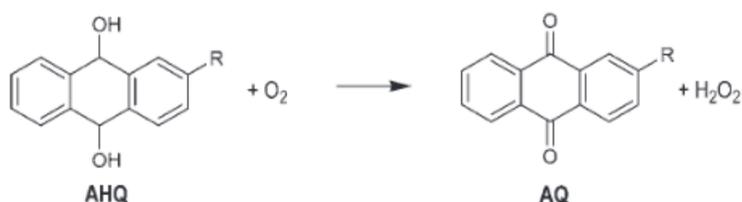


Figura 7. Ossidazione dell'antraidrochinone.

La reazione avviene all'interfaccia tra le fasi liquida e gassosa, con un meccanismo a catena riportato in Figura 8. Nel primo stadio, un atomo di idrogeno legato al carbonio terziario dell'AHQ viene strappato dall'iniziatore e il prodotto di questa reazione può diventare un'impurezza nella soluzione di H₂O₂ ottenuta. Il radicale al carbonio reagisce con l'ossigeno per formare un radicale idroperossido, che reagisce, a sua volta, con una seconda molecola di AHQ per formare un alcol idroperossido instabile e un radicale AHQ. Il prodotto della reazione si decompone in chetone corrispondente e H₂O₂^[2].

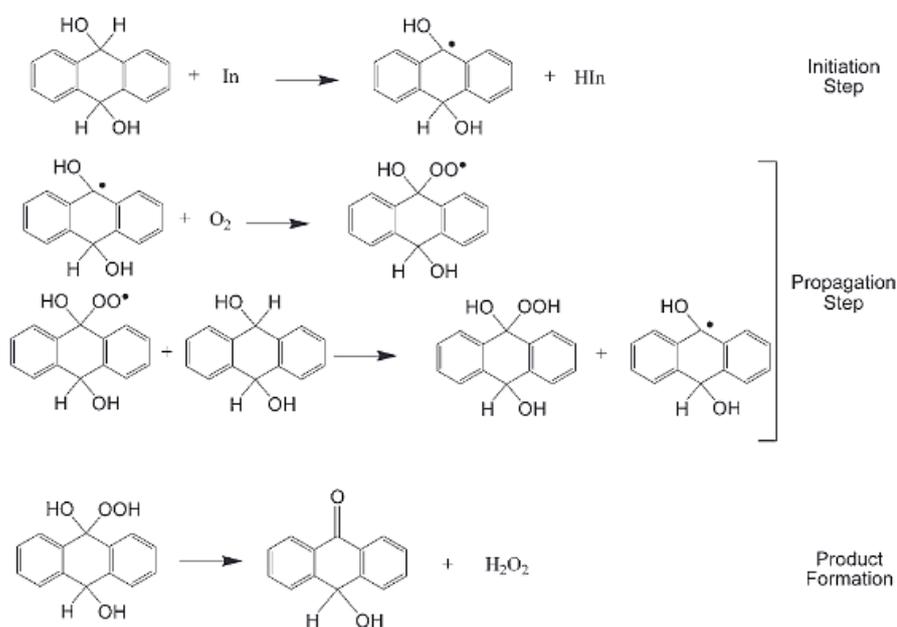


Figura 8. Sintesi di H₂O₂ dalla reazione di ossidazione dell'antraidrochinone.

Si ottiene così H₂O₂ in quantità equimolare rispetto all'AHQ che, alla fine dello step di ossidazione, viene recuperata in soluzione con una concentrazione dell'1-2% in peso^[4], per cui servono numerosi cicli per ottenerne quantità elevate. Segue un'estrazione in colonna con acqua in controcorrente, per ottenere una soluzione solitamente al 30% in peso di H₂O₂. La soluzione acquosa viene successivamente distillata per rimuovere le impurezze e aumentare la concentrazione fino al 70% e la miscela solvente/antrachinone viene riciclata^[2]. La soluzione sarà infine diluita fino a 1-10% in peso a seconda dell'applicazione.

Le diverse operazioni che si eseguono in campo industriale si osservano in Figura 9.

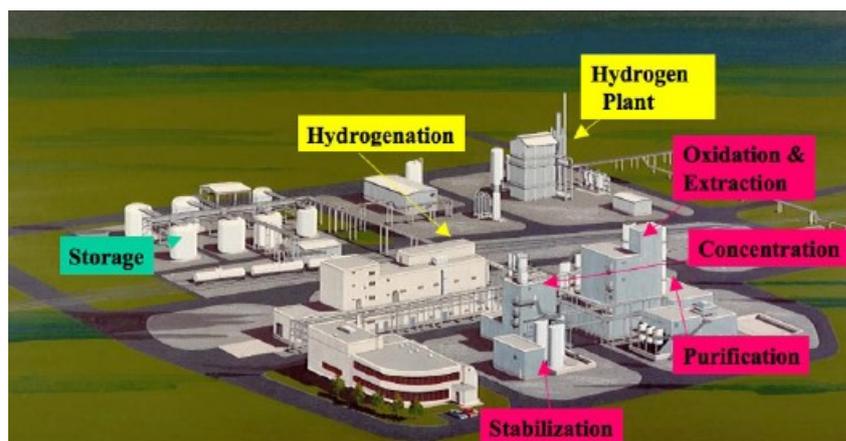


Figura 9. Schema di impianto per il processo all'antrachinone.

Il processo all'antrachinone presenta molti vantaggi: permette di ottenere soluzioni acquose di H_2O_2 molto concentrate con una quantità minima di impurezze, operando in condizioni blande di temperatura e pressione e in sicurezza, evitando il diretto contatto di idrogeno e ossigeno. Tuttavia, il processo è altamente energivoro, genera scarti a causa della grande quantità di solventi organici che vengono utilizzati e, soprattutto, è conveniente da utilizzare solo su larga scala perché il costo dell'impianto è molto alto e, per compensare i costi iniziali, è necessario produrre grandi quantità di acqua ossigenata. Bisogna anche tenere in considerazione che poiché l'acqua ossigenata reagisce violentemente con la maggior parte dei composti organici e con quasi tutti gli elementi della tavola periodica, lo stoccaggio e il trasporto risultano complessi. Gli impianti, quindi, sono costruiti in prossimità di industrie che necessitano di grandi quantità di H_2O_2 . Inoltre, la distribuzione a partire dagli impianti richiede numerose misure di sicurezza e non è sostenibile dal punto di vista economico perché bisognerebbe diluire le soluzioni. Tuttavia, a seguito della domanda di H_2O_2 che cresce di un tasso del 4% annuo e della sua ecocompatibilità, la ricerca scientifica è volta a trovare nuovi metodi per la produzione di acqua ossigenata su piccola scala.

1.5 METODI ALTERNATIVI PER LA PRODUZIONE DI H_2O_2

Come discusso nel paragrafo 1.4, il processo all'antrachinone è stato largamente ottimizzato nel corso degli anni, permette di ottenere rese elevate in H_2O_2 per

ciascun ciclo e soddisfa la quasi totalità del mercato globale. Presenta, però, lo svantaggio di essere conveniente solo per produzioni su larga scala. Di conseguenza, risulta utile sviluppare metodi di produzione alternativi adatti all'impiego del perossido di idrogeno su piccola scala. Le alternative più promettenti sono basate sull'utilizzo di celle a combustibile, sulla sintesi elettrochimica, sull'impiego di plasmi e sulla sintesi diretta.

L'acqua ossigenata può essere sintetizzata utilizzando una cella a combustibile H₂/O₂ (Figura 10) attraverso un processo elettrochimico in cui la riduzione di O₂ a H₂O₂ avviene al confine trifasico tra ossigeno gassoso, elettrolita acquoso e catodo solido. Questo processo presenta due vantaggi: i compartimenti catodico e anodico sono separati da una membrana, per cui non c'è rischio di esplosione per contatto diretto di H₂ e O₂ e, contemporaneamente alla produzione di H₂O₂,

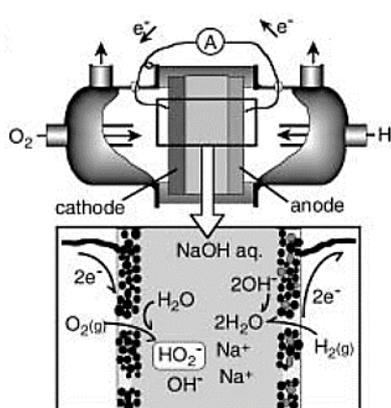
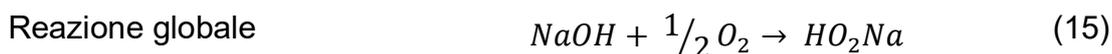
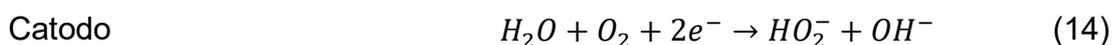


Figura 10. Cella a combustibile H₂/O₂ per la sintesi di H₂O₂.

viene generata energia elettrica. Sulla superficie della membrana sono depositati: il catodo, ottenuto da polveri di carbone e PTFE, che presenta una struttura porosa in modo da aumentare la concentrazione di O₂ nel compartimento catodico e Pt nel compartimento anodico. La membrana cationica, solitamente di Nafion, limita la diffusione di H₂O₂ dal catodo verso l'anodo e quindi la sua idrogenazione, perché in soluzioni alcaline si presenta sottoforma di ioni HO₂⁻. Si ottiene così H₂O₂ al 6.0% in peso dopo due ore dall'inizio del processo. A causa dei costi elevati del platino, studi più recenti mirano ad utilizzare celle con membrane contenenti complessi porfirinici di Mn(III) depositati su carbone attivo. Attualmente, il processo è comunque ancora lontano dalla realizzazione dal punto di vista commerciale.^[20,21]

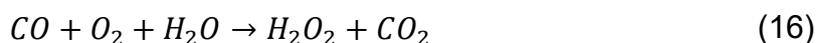
Il perossido di idrogeno può essere anche sintetizzato per elettrolisi di una soluzione diluita di NaOH in una cella elettrochimica (processo Dow). Le reazioni anodiche e catodiche sono:



Il perossido di idrogeno si produce quindi in un reattore di tipo trickle-bed^[2] tramite riduzione di O₂ sul catodo di grafite rivestito da nero di carbone e un legante fluorurato che facilita il trasferimento di O₂ a pressione atmosferica. Questa nuova tecnologia di sintesi è adatta alle applicazioni in cui non è necessario separare H₂O₂ da NaOH, ad esempio nello sbiancamento della polpa di cellulosa.^[2]

Zhou e collaboratori hanno dimostrato che l'acqua ossigenata potrebbe essere sintetizzata anche utilizzando un plasma^[20] generato ponendo una miscela di idrogeno e ossigeno tra due elettrodi. Il plasma genera dei radicali, che riarrangiano ad H₂O₂. Il metodo è caratterizzato da selettività e produttività elevate, ma per ora risulta operativo e applicabile solo su scala di laboratorio.

Altri studi^[2] dimostrano come sia possibile sintetizzare H₂O₂ a partire da miscele di CO, O₂ e H₂O secondo la reazione:



La reazione è termodinamicamente favorita ($\Delta G^0 = - 134.2$ kJ/mol) e viene promossa da complessi di Pd con leganti amminici bidentati. Anche se il processo prevede la conversione di CO, non può essere definito ecocompatibile, perché oltre a H₂O₂ si forma anche CO₂.

Tra tutte le alternative fin qui presentate per la sintesi del perossido di idrogeno, al giorno d'oggi, nessuna tra queste può essere applicata a livello industriale, a causa della bassa produttività e degli ingenti costi che comportano. La via di produzione più incoraggiante è la sintesi diretta, la quale sarà esaminata in dettaglio nel paragrafo 1.6.

1.6 SINTESI DIRETTA DEL PEROSSIDO DI IDROGENO

L'alternativa più promettente per la sintesi di H₂O₂ su piccola scala è la sintesi diretta, che prevede la reazione di idrogeno e ossigeno gassosi in un mezzo liquido in presenza di un catalizzatore. Il primo brevetto sulla sintesi diretta di H₂O₂ è stato pubblicato da Henkel e Weber nel 1914. Oggi, la quantità globale di acqua ossigenata prodotta si aggira sulle 2.2 milioni di tonnellate per anno e la sua domanda annuale è in crescita di un costante 4%. Di conseguenza, l'interesse verso questo metodo di produzione è aumentato fortemente, soprattutto a partire dagli anni '80.^[20]

È noto sin dal 1914 che il palladio catalizza la sintesi di acqua ossigenata in fase liquida a partire dai suoi elementi, a temperature vicine a quella ambiente.

Il primo problema sorge dal fatto che le miscele idrogeno/ossigeno sono esplosive in un ampio intervallo di rapporti molarli (dal 4 al 94% di H₂ in O₂, a temperatura di 25°C e pressione di 1 atm): la concentrazione dei reagenti deve essere controllata attentamente, eventualmente tramite diluizione con azoto, anidride carbonica o argon.

Il secondo problema, invece, è che il prodotto termodinamicamente favorito della reazione di idrogenazione dell'ossigeno non è H₂O₂, bensì l'acqua:



Inoltre, il catalizzatore promuove altre reazioni secondarie che "consumano" l'acqua ossigenata appena sintetizzata, ovvero l'idrogenazione a acqua (equazione 18) e la dismutazione a ossigeno e acqua (equazione 6).



Come si può osservare in Figura 11, tutte le reazioni sono termodinamicamente favorite ed esotermiche.

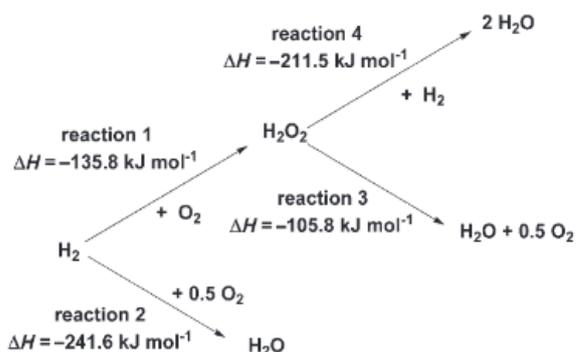


Figura 11. Reazioni possibili in presenza di H₂ e O₂.

In particolare, sia la sintesi diretta di acqua che l'idrogenazione di H₂O₂ sono termodinamicamente più favorite rispetto alla sintesi diretta di H₂O₂. Dal momento che H₂O₂ è un intermedio nella sintesi diretta di acqua ed è anche il prodotto meno favorito dal punto di vista termodinamico, la selettività verso H₂O₂ nella sintesi diretta è limitata dalle reazioni consecutive di idrogenazione e dismutazione che rompono irreversibilmente il legame O-O delle specie intermedie chemisorbite sulla superficie del catalizzatore. Per favorire la reazione

di interesse, è necessario scegliere opportunamente il catalizzatore, gli additivi da aggiungere in soluzione e le condizioni di reazione. Le selettività più elevate verso H_2O_2 sono ottenute con catalizzatori che minimizzano la rottura del legame O-O, ma che favoriscono l'interazione tra O_2^* e H_2 .^[22] I catalizzatori descritti in letteratura sono basati su metalli nobili o leghe di metalli supportati su diversi substrati come allumina, silica e carbone^[23]. Tipicamente, sono costituiti da palladio, che permette di ottenere una produttività molto più elevata rispetto ad altri catalizzatori monometallici (Au, Pt, Ag, Cu). Leghe bimetalliche di Au-Pd supportate su TiO_2 , SiO_2 e carbone permettono di ottenere una selettività del 95%. Essendo il catalizzatore costoso, sono state proposte leghe Pd-Sn che permettono di raggiungere selettività superiori e risultano meno costose di leghe Pd-Au. L'aggiunta dell'oro o dello stagno aumenta la selettività, ma le prestazioni del catalizzatore sono confrontabili con quelle ottenute con il catalizzatore monometallico a base di palladio in presenza di opportuni promotori^[24].

In letteratura, sono riportati esempi di catalizzatori a base di palladio sia in forma ridotta (palladio metallico) che ossidata (PdO o Pd^{2+} supportato). Lo stato di ossidazione del palladio influenza la selettività del catalizzatore, ma non c'è ancora un accordo su quale sia la forma attiva durante la sintesi diretta di H_2O_2 .^[25] Numerosi studi^[26-28] hanno però notato l'effetto positivo sulla selettività e sull'attività di catalizzatori che presentano rapporti Pd(0)/Pd(II) elevati. Conseguentemente, i catalizzatori a base di palladio (II) devono essere attivati tramite riduzione in-situ, utilizzando condizioni di reazione che prevedano un rapporto elevato tra la quantità di H_2 disciolto nella fase liquida e il palladio presente.

All'interno del solvente di reazione può essere aggiunto un acido minerale, dato che l'ambiente acido minimizza la reazione di dismutazione dell'acqua ossigenata ed evita la formazione di ioni idroperossido molto reattivi. Inoltre, *Wilson e Flaherty*^[22] hanno ipotizzato la partecipazione attiva del protone H^+ sulla riduzione di O_2 così da aumentare la velocità della sintesi diretta di H_2O_2 . La reazione di sintesi diretta viene condotta solitamente in presenza di promotori di selettività, come cloruri e bromuri, ma contemporaneamente l'attività catalitica diminuisce^[22]. Questi ioni alogenuro, aggiunti in basse concentrazioni nel solvente di reazione, sono in grado di ridurre parte del PdO a Pd metallico aumentando così il rapporto $\text{Pd}^0/\text{Pd}^{2+}$ e di conseguenza la selettività del

processo. Inoltre, essi vengono introdotti nella miscela di reazione sottoforma di acidi alogenidrici così che l'effetto promotore sia combinato con l'effetto stabilizzante degli ioni H^+ . L'utilizzo di questi promotori però provoca la dissoluzione del metallo nel solvente di reazione e disattiva il catalizzatore. Si crede che il palladio in forma colloidale sia coinvolto nel ciclo catalitico che può essere in parte omogeneo. Anche se la sua presenza nel sistema potrebbe essere interessante, gestire un colloide in un processo industriale potrebbe non essere così semplice perché, essendo presenti basse concentrazioni di metallo disciolto, sarebbe difficile da recuperare.^[2] Inoltre, nel caso di reattori in acciaio, l'utilizzo di acidi alogenidrici può portare a problemi di corrosione. La corrosione deve essere evitata perché produce ioni Fe^{3+} che catalizzano la dismutazione di H_2O_2 secondo il ciclo di Fenton come descritto nel paragrafo 1.1.

Per queste ragioni, si scelgono spesso supporti acidi che incorporano la funzione dei promotori, in modo da ridurre la concentrazione di acidi minerali in soluzione e minimizzare la corrosione^[9]. In letteratura^[2], ne sono stati testati diversi come ossido di molibdeno su zirconia, ossido di vanadio su zirconia, allumina fluorurata, ma con essi si sono ottenute basse rese in perossido di idrogeno. Sono state invece ottenute elevate rese di H_2O_2 con catalizzatori eterogenei costituiti da polistirene funzionalizzato con gruppi solfonici. La resina ottenuta mostra una moderata area superficiale specifica ($40 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) e un alto grado di cross-linking ma, in presenza di solvente, si rigonfia e facilita l'accesso ai reagenti gassosi fino ad incontrare i siti attivi.

Poiché l'interazione del mezzo di reazione con la superficie del catalizzatore risulta molto importante, sono stati condotti alcuni studi sostituendo il solvente in modo da capire quale potesse essere il più adatto per condurre la reazione: ad esempio, *Thompson et al.*^[29] hanno testato acqua e solventi organici come metanolo, etanolo, isopropanolo, diossano e acetone. L'acqua sarebbe il solvente desiderato, perché garantisce maggiore sicurezza al processo, non è tossica, non è infiammabile, è miscibile con H_2O_2 e le soluzioni acquose formate possono essere utilizzate nello sbiancamento della polpa di cellulosa.^[2] Lo svantaggio è che le solubilità di O_2 e, specialmente, di H_2 in acqua sono molto basse: di conseguenza la quantità di acqua ossigenata che si produce è molto limitata.

I solventi alcolici costituiscono l'ambiente di reazione ideale, specialmente se le soluzioni di H₂O₂ prodotte devono essere utilizzate per applicazioni in situ, ad esempio in reazioni di epossidazione o di ossidazione di substrati organici insolubili in acqua^[30,31]. Il solvente più promettente tra quelli studiati è il metanolo: in esso, le solubilità di H₂ e O₂ sono più alte rispetto a tutti gli altri solventi studiati ad eccezione dell'acetone (Figura 12).

Solubility of Hydrogen and Oxygen in Various Organic Solvents at Room Temperature (19, 20)

Solvent	Solubility H ₂ , mg/L (mM)	Solubility O ₂ , mg/L (mM)
Methanol	7.91 (3.96)	324 (10.12)
Ethanol	7.50 (3.75)	320 (10.0)
Isopropanol	6.92 (3.46)	323 (10.1)
Acetone	8.15 (4.08)	364 (11.38)
Water	1.62 (0.81)	40 (1.25)
1,4-Dioxane	4.12 (2.06)	231 (7.22)

Figura 12. Solubilità di idrogeno e ossigeno in diversi solventi organici a temperatura ambiente

Inoltre, la tensione superficiale è maggiore rispetto a quella dell'acqua e la sua viscosità è più bassa. Questi fattori contribuiscono a formare bolle dei gas reagenti di dimensioni minori^[29,30] quando vengono fatti fluire all'interno del solvente di reazione. In questo modo, viene facilitata la diffusione all'interfaccia liquido-gas e si ottiene una velocità di formazione di H₂O₂ più elevata.

Non si utilizzano solventi come toluene ed esano che, pur aumentando le solubilità di H₂ e O₂ in fase liquida e la velocità di reazione, mantengono invariata la selettività verso H₂O₂. Le loro scarse prestazioni possono essere spiegate considerando che questi solventi non sono in grado di bagnare la superficie idrofilica del catalizzatore e dunque, anche se la concentrazione di H₂ nella fase liquida è elevata, non è possibile migliorare la produttività di H₂O₂. L'utilizzo di un supporto idrofobico anziché idrofilico potrebbe garantire un contatto efficiente tra il catalizzatore e il solvente immiscibile in acqua, ma i promotori solubili in solvente acquoso non sono in grado di raggiungere il catalizzatore e stabilizzare H₂O₂ che si forma sulla sua superficie. Il bilanciamento tra idrofilicità e idrofobicità del supporto e della fase liquida determina gli stadi di formazione e desorbimento di H₂O₂ dalla superficie del catalizzatore alla soluzione. Un supporto estremamente idrofobico limita l'interazione dei gas disciolti con il catalizzatore solido, mentre un supporto estremamente idrofilico impedisce il desorbimento di H₂O₂ dalla superficie del catalizzatore^[29]. In generale, i solventi miscibili in acqua

come alcoli ed acetone sono i più adatti per la sintesi diretta di H_2O_2 , anche perché migliorano sia la conversione di H_2 che la selettività di H_2O_2 . Inoltre, i solventi organici minimizzano la formazione di palladio in forma colloidale e ciò conferma il fatto che il palladio supportato è la specie cataliticamente attiva^[2].

Come osservato da *Wilson e Flaherty*^[22] e altri autori^[4], la concentrazione di H_2O_2 è maggiore nei solventi protici rispetto ai solventi aprotici (Figura 13) perché sono presenti i protoni necessari nel meccanismo di sintesi diretta^[32].

L'acetonitrile è un promotore di selettività efficiente e non corrosivo per la sintesi diretta dell'acqua ossigenata. In presenza di acetonitrile, i catalizzatori supportati su resine a scambio ionico acide risultano molto più selettivi e produttivi, e

anche per tempi relativamente lunghi. Infatti, mostra proprietà leganti verso il palladio(II) e forma complessi cationici del tipo $[Pd(ACN)_4]^{2+}$ che inibiscono la dismutazione di H_2O_2 .^[33] In proporzione al metanolo, la quantità di acetonitrile deve essere sufficientemente bassa in modo da non avvelenare completamente il catalizzatore.

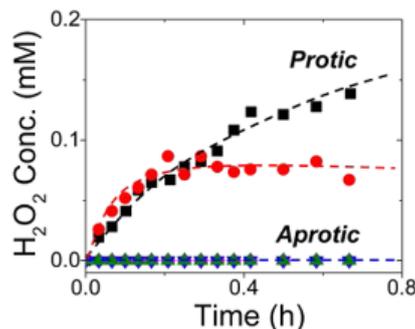


Figura 13. Concentrazione di H_2O_2 prodotta nel tempo mediante sintesi diretta in un solvente protico (in nero) e in un solvente aprotico (blu)

1.7 RESINE A SCAMBIO IONICO

Le resine a scambio ionico (*Ion Exchange Resin*, IER) presentano una struttura polimerica reticolata, insolubile e dotata di siti carichi che possono scambiare ioni con la soluzione in cui la resina è immersa. A seconda dell'applicazione, le resine possono essere cationiche o anioniche, rispettivamente caratterizzate da siti acidi come gruppi solfonici, carbossilici o fenolici, o basici come gruppi ammonio. Le resine utilizzate in questo lavoro di Tesi sono basate su stirene (S) e divinilbenzene (DVB). Il DVB, attraverso i due doppi legami vinilici, agisce da agente reticolante, collegando tra di loro le catene polimeriche attraverso la formazione di legami covalenti. Si ottengono così polimeri termoindurenti, che rigonfiano in opportuni solventi senza essere solubilizzati. Un solvente affine al polimero infatti è in grado di interagire con i gruppi funzionali delle catene e viene assorbito, ma più il materiale si espande, maggiore è la contropressione, dovuta alla deformazione elastica del materiale, che tende ad espellere le molecole di

solvente dalla matrice. Perciò, quando la pressione osmotica che richiama molecole di solvente all'interno della resina viene controbilanciata dalla contropressione elastica, il rigonfiamento si interrompe e, da quel momento, tante molecole entrano e altrettante escono dal materiale, nel tempo.

A seconda della morfologia, si distinguono due tipi di IER: le resine di tipo gel e le resine macroporose (o macroreticolari). Una rappresentazione schematica della loro morfologia allo stato secco dei diversi materiali e allo stato rigonfiato è riportata in Figura 14^[34].

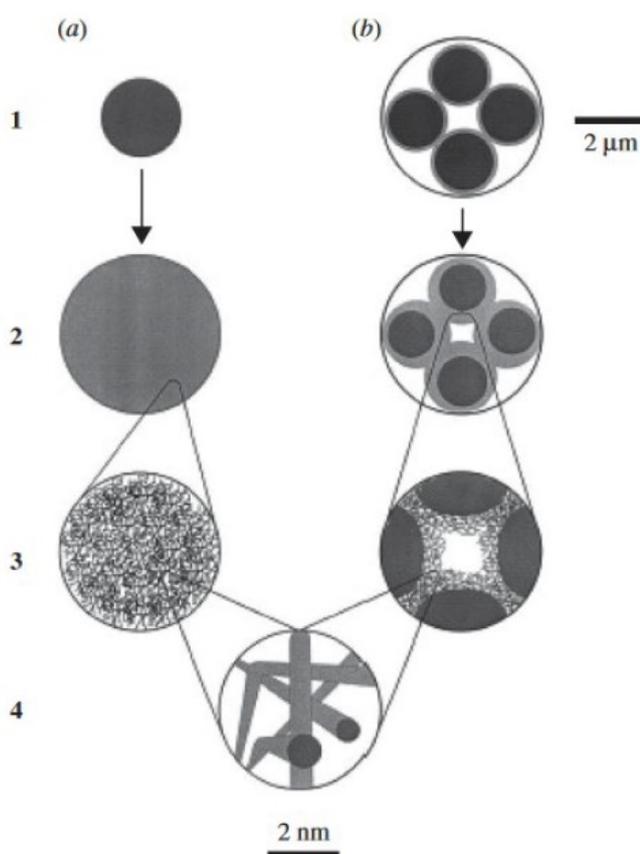


Figura 14. Rappresentazione schematica della morfologia (a) delle resine tipo gel, (b) delle resine macroporose allo stato secco (1) e poi allo stato rigonfiato (2, 3, 4).

Le resine di tipo gel vengono sintetizzate a partire da miscele monomeriche con quantità limitate di reticolante (2 – 8 % di DVB). Si ottiene così un materiale privo di porosità che presenta una bassa area superficiale allo stato secco, che raggiunge soltanto qualche m^2/g . Al contrario, le resine macroporose si preparano utilizzando elevate quantità di reticolante (> 12 % di DVB). Nelle fasi iniziali della polimerizzazione è molto probabile che, per ragioni elettroniche e statistiche, le molecole di reticolante reagiscano preferenzialmente tra loro piuttosto che con le molecole di monomero. Si formano dei noduli altamente

reticolati e impenetrabili e, di conseguenza, poco solvabili da parte della fase liquida costituita dal solvente e dai monomeri non reagiti. Ad un certo punto, il polimero diventa insolubile e viene espulso dalla soluzione con un meccanismo detto “macrosineresi”. Il resto del polimero cresce attorno ai noduli già formati e sarà poco reticolato, perché la maggior parte del reticolante ha già reagito all’inizio del processo. Riassumendo, la struttura finale della resina è caratterizzata da noduli altamente reticolati e inaccessibili, attorno ai quali si sviluppa uno strato polimerico che ha caratteristiche simili a una resina tipo gel. Gli interstizi che si formano tra i diversi domini costituiscono i macropori, i quali possono avere dimensione compresa tra qualche decina di nanometri fino a pochi micrometri. Nonostante la presenza di macropori, l’area superficiale risulta limitata e raggiunge valori di qualche decina di m^2/g . Nel caso della resina tipo gel, la sineresi avviene più tardi nel tempo perché, quando le catene polimeriche iniziano a crescere, a causa del grado di reticolazione limitato.

Esponendo un’area superficiale così bassa, allo stato secco entrambe le categorie di resine non trovano applicazione. Tutti gli impieghi delle resine avvengono in presenza di un solvente opportuno che ne permette il rigonfiamento. Il rigonfiamento genera pori di dimensione nanometrica che aumentano l’area superficiale fino a diverse centinaia di m^2/g .

Le IER vengono utilizzate solitamente in reazioni di scambio ionico, ad esempio nella deionizzazione delle acque o nel trattamento di acque di scarto^[35]. Trovano anche impiego in numerosi ambiti della catalisi. Ad esempio, se le resine vengono funzionalizzate con gruppi solfonici possono agire da catalizzatori acidi^[36] per reazioni di alchilazione, esterificazione^[37], condensazione e idratazione di olefine. Inoltre, grazie alla loro capacità di scambio ionico, possono essere impiegate per agganciare ioni metallici per ottenere catalizzatori eterogenei nanostrutturati.

1.8 IL POLIDIVINILBENZENE MESOPOROSO

Il polidivinilbenzene mesoporoso viene preparato polimerizzando divinilbenzene di grado tecnico (purezza 80%) attraverso una sintesi solvotermale descritta da *Zhang et al.*^[38] nel 2009. Il materiale viene preparato in autoclave in condizioni di alta diluizione e utilizzando un non-solvente immiscibile con la fase organica, solitamente acqua. Il rapporto tra monomero e solvente è 1:10 (massa di DVB : volume di THF [g/mL]). Così, nelle fasi iniziali della polimerizzazione, il DVB

comincia a reagire e le catene polimeriche crescono formando poche reticolazioni. La funzione del non-solvente è quella di template per la formazione dei pori: esso viene espulso dalla fase organica e forma delle gocce, sulla cui superficie si estende il polimero. Solo in un secondo momento avviene la sineresi, che in questo caso viene definita “micro-sineresi”. Avviene, quindi, la reticolazione delle catene polimeriche, che formano una morfologia simile a una spugna, con pori ampi e con pareti molto sottili. Il polimero ottenuto è fortemente rigido e non collassa quando viene espulso il solvente. Il processo di micro-sineresi è rappresentato schematicamente in Figura 15^[39].

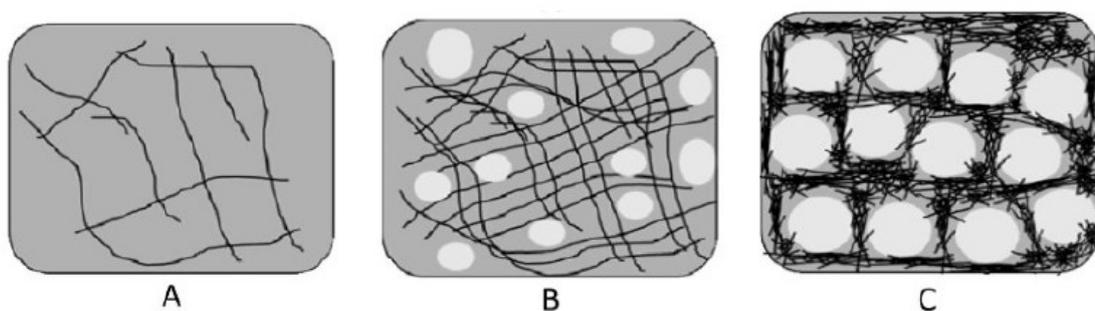


Figura 15. Rappresentazione del processo di micro-sineresi: (A) formazione delle catene polimeriche, (B) inizio della separazione di fase, (C) ottenimento del polimero mesoporoso.

Allo stato secco, il polidivinilbenzene mesoporoso presenta un volume dei pori di circa $2 \text{ cm}^3/\text{g}$ e un'area superficiale molto elevata (circa $1100 \text{ m}^2/\text{g}$, dall'analisi BET). Un solvente affine al polimero (ovvero con polarità simile), come THF o toluene, è in grado non solo di riempire i pori inizialmente presenti al termine della polimerizzazione, ma anche di rigonfiare il materiale fino a un volume di $8 \text{ cm}^3/\text{g}$. Il solvente, infatti, ripristina le forze capillari che sono venute meno allo stato secco in cui si ha il collasso delle catene polimeriche le une sulle altre. Dall'analisi mediante Cromatografia di Esclusione Dimensionale Inversa (ISEC), che permette di determinare la morfologia delle resine allo stato rigonfiato, si conclude che la quasi totalità dei pori ha dimensione compresa tra 40 e 80 nm, mentre sono assenti i micropori (diametro $<2 \text{ nm}$).

Grazie alla struttura mesoporosa aperta e facilmente accessibile, il pDVB può essere utilizzato sia come catalizzatore che come supporto per catalizzatori metallici, in quanto i vincoli diffusivi dei reagenti all'interno della matrice sono limitati. Gli anelli aromatici della struttura polimerica possono essere funzionalizzati con gruppi acidi o basici. Se si introducono gruppi basici, il catalizzatore può essere utilizzato nella reazione di transesterificazione di

trigliceridi nella produzione di biodiesel^[40]. Se, invece, si funzionalizza con gruppi solfonici, può catalizzare reazioni di esterificazione^[37]. Recenti studi^[2,41] indicano come catalizzatori metallici supportati su polidivinilbenzene solfonato siano promettenti nella sintesi diretta del perossido di idrogeno. Essi, infatti, mostrano valori di selettività e produttività di H₂O₂ significativamente più elevati rispetto ai catalizzatori tradizionali.

2 SCOPO DELLA TESI

Il presente lavoro di Tesi si focalizza sulla sintesi e sullo studio della reattività di catalizzatori supportati su polidivinilbenzene mesoporoso per la produzione di acqua ossigenata, a partire dai gas idrogeno e ossigeno. In particolare, il progetto si incentrerà sullo sviluppo di protocolli sperimentali riproducibili per un nuovo reattore in pressione, per valutare l'effetto della pressione sulla selettività e sulla produttività del processo: questo studio è imprescindibile per poter ottenere risultati catalitici affidabili e riproducibili. Il lavoro di ottimizzazione degli aspetti procedurali e impiantistici è difficilmente modellabile a priori e viene normalmente svolto in modo empirico.

Nella prima parte dell'elaborato, si cercherà di ottimizzare il set-up sperimentale soprattutto nelle fasi di caricamento del catalizzatore nell'apposito contenitore e nel campionamento della fase liquida. Lo sviluppo di questa procedura è fondamentale affinché tutto il catalizzatore pesato venga introdotto nell'ambiente di reazione e per ottenere una misura affidabile della quantità di acqua ossigenata presente nel reattore al momento del prelievo.

Nella parte centrale della Tesi sarà presentato lo sviluppo progressivo del reattore e delle procedure sperimentali per riuscire a condurre i test catalitici in regime cinetico: queste condizioni sperimentali, infatti, permettono il confronto tra le prestazioni di catalizzatori diversi, in particolare quello di palladio supportato su polidivinilbenzene solfonato (Pd/pDVB-SO₃H) sintetizzato in laboratorio e il catalizzatore di riferimento (Pd/C). In condizioni di regime cinetico, infatti, la velocità di diffusione dei reagenti gassosi verso i siti catalitici non costituisce un vincolo, bensì è notevolmente minore rispetto alla velocità di reazione di H₂ e O₂ sulle nanoparticelle di palladio. Per superare i vincoli diffusivi saranno modificati diversi aspetti sperimentali che determinano la fluidodinamica all'interno del reattore, come la velocità di agitazione del solvente, la forma e la dimensione dell'ancoretta magnetica e il design dei frangiflutti.

Dopo aver ottimizzato il setup sperimentale e verificate le condizioni di regime cinetico a pressione ambiente e alla pressione di 2.5 bar, è stato studiato l'effetto dell'aumento della pressione per i catalizzatori Pd/pDVB-SO₃H e Pd/C.

3 EFFETTO DELLA PRESSIONE SULLA REAZIONE DI SINTESI DIRETTA DI H₂O₂

Aumentando la pressione totale del sistema, aumentano le solubilità di O₂ e, soprattutto, di H₂ nel solvente di reazione, secondo la legge di Henry^[42]:

$$C = k \cdot P_{gas} \quad (19)$$

In questa equazione, C rappresenta la solubilità di un gas in un particolare solvente, P_{gas} è la pressione parziale del gas sopra la soluzione e k è una costante di proporzionalità. Esprimendo k per i gas utilizzati, la legge di Henry diventa:

$$C_{H_2} = (0.00107 \cdot T^{-0.0737}) \cdot P_{H_2} \quad (20)$$

$$C_{O_2} = (0.00224 \cdot T^{-0.0404}) \cdot P_{O_2} \quad (21)$$

Dunque, nel reattore oggetto di studio, più alta è la concentrazione di H₂ e O₂ in fase liquida, più alta sarà la loro concentrazione sui siti catalitici e quindi la velocità della reazione aumenterà, diminuendo il tempo di reazione e conseguentemente minimizzando le reazioni secondarie. Inoltre, diminuisce la dimensione delle bolle che vengono sospese nel metanolo per mezzo dello sparger: di conseguenza l'efficienza del trasferimento di massa dei reagenti gassosi verso la fase liquida aumenta.

Ciò è stato già verificato in molti lavori di letteratura. *Freakley et al.*^[43] hanno osservato che, sia in un reattore batch che in un reattore che opera in continuo con catalizzatore Au/TiO₂, aumentando la pressione del sistema, la conversione percentuale di H₂ aumenta, mentre la selettività rimane costante a ~25%. Non ci sono cambiamenti quindi sulla selettività: ciò dimostra che la velocità delle reazioni di idrogenazione e dismutazione aumenta proporzionalmente perché entrambe dipendono dalla pressione parziale dell'idrogeno. *Lunsford*^[9], invece, utilizzando un catalizzatore supportato di palladio in presenza di ioni alogenuro nel solvente di reazione, ha notato che la quantità di H₂O₂ prodotta e la selettività aumentano linearmente alzando la pressione da 1 a 10 bar (Figura 16).

Total pressure (bar)	H ₂ O ₂ concentration (wt%)	Selectivity (%)
1.0	0.78	30
3.0	3.49	55
5.1	5.70	60
10.1	9.20	79
20.3	12.45	88

Figura 16. Produzione di H₂O₂ a diversa pressione. Risultati ottenuti a 30°C facendo reagire H₂ e O₂ (O₂:H₂ = 2.5) con 10 mg di 5 wt% Pd/SiO₂. L'ambiente è acido creato con 0.03 N di HCl e 1 N di H₂SO₄. I gas vengono continuamente aggiunti alla fase liquida alla pressione indicata.

Questo andamento può essere spiegato considerando le reazioni (6), (17) e (18) che possono decorrere nell'ambiente di reazione. La reazione di sintesi diretta di H₂O₂ è probabilmente del primo ordine rispetto ad H₂ e O₂, mentre la reazione di sintesi diretta di H₂O ha un ordine minore di 1 rispetto ai gas reagenti. È atteso, invece, che la reazione di dismutazione di H₂O₂ sia di ordine 0 rispetto a entrambi i gas.

Il fatto che la reazione di sintesi diretta di H₂O₂ sia del primo ordine rispetto ad entrambi i gas reagenti, è stato notato anche da *Piccinini et al.*^[44] che ha proposto un'equazione per esprimere la velocità di reazione:

$$r = k \cdot p_{H_2} \cdot p_{O_2} \quad (22)$$

da cui risulta una dipendenza quadratica rispetto alle pressioni parziali della velocità di formazione di H₂O₂. Sperimentalmente si osserva una dipendenza lineare (Figura 17) che può essere una conseguenza della combinazione di più fattori tra cui l'iniziale adsorbimento di H₂ e O₂ e la loro attivazione.

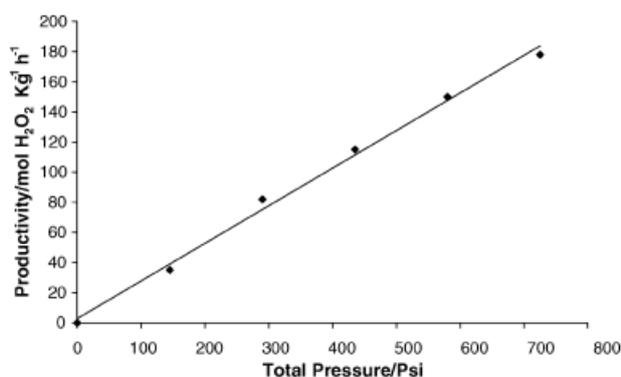


Figura 17. Produttività per la sintesi di H₂O₂ in funzione della pressione. Condizioni di reazione: catalizzatore (10 mg), rapporto H₂/O₂ = 1.25, 2°C, 1200 rpm, 5.6 g CH₃OH + 2.9 H₂O (66% CH₃OH).

Infatti, si pensa che per il catalizzatore AuPd supportato su TiO₂, le cui nanoparticelle bimetalliche presentano una struttura core-shell con la parte più

esterna ricca in palladio, H_2 e O_2 vengono attivati rispettivamente sulla superficie ricca di palladio e all'interfaccia tra la nanoparticella e l'ossido.^[43]

García-Serna et al.^[45] hanno condotto la sintesi diretta di H_2O_2 all'interno di un *three phase slurry*^[45] e hanno osservato un aumento lineare rispetto alla pressione sia della resa che della selettività (Figura 18) e i valori più alti vengono ottenuti alla pressione massima esaminata, ovvero 0.9 MPa.

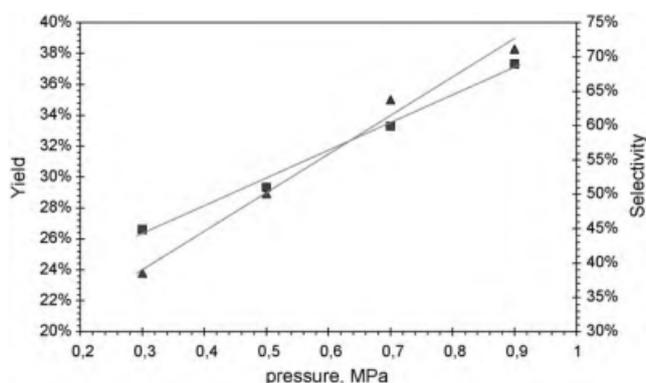


Figura 18. Effetto della pressione su resa (triangolo) e selettività (quadrato). Condizioni di reazione: $O_2:H_2 = 12$, catalizzatore 0.03 g di 5 wt% Pd/C, 0.030 L di MeOH, temperatura ambiente, 0.004 M NaBr, 0.42 M H^+ , 4.0 mol% H_2 .

Anche l'articolo di *Ghedini et al.*^[46] riporta che la produttività di H_2O_2 aumenta passando da 1 a 10 bar per catalizzatori di palladio supportati e la selettività più alta si ottiene con Pd/SBA (Figura 19).

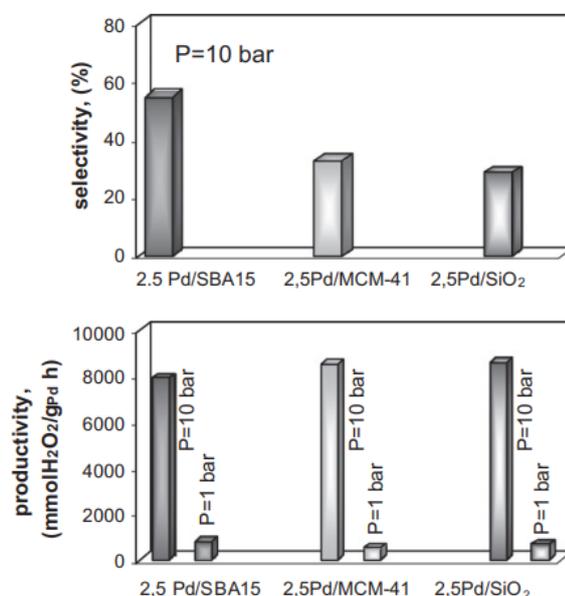


Figura 19. Selettività (sopra) e produttività (sotto) di H_2O_2 dopo 30 minuti di reazione per la sintesi diretta condotta a 10 bar.

Su scala industriale, oltre ai vantaggi già presentati sopra, un aumento della pressione comporta costi di gestione superiori, che vengono compensati da un costo inferiore dell'impianto, che presenta un volume inferiore.

4 RISULTATI TEST CATALITICI

4.1 SINTESI DEL POLIDIVINILBENZENE MESOPOROSO

Il polidivinilbenzene mesoporoso viene sintetizzato attraverso la sintesi descritta da *Zhang et al.*^[38] Si tratta di una sintesi solvotermale che viene condotta in autoclave alla temperatura di 100 °C, durante la quale avviene la polimerizzazione radicalica del divinilbenzene di grado tecnico (80% di purezza) in condizioni di alta diluizione in THF. La polimerizzazione prevede l'impiego dell'iniziatore azobisisobutirronitrile (AIBN) e avviene in presenza di un non-solvente (acqua). L'unità costitutiva del polimero è rappresentata in Figura 20^[41]:

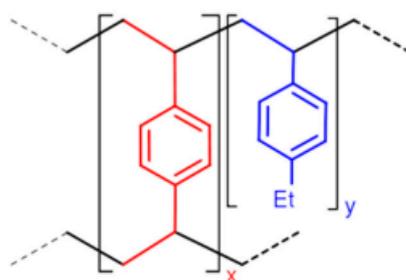


Figura 20. Rappresentazione schematica del pDVB, dove x e y sono rispettivamente 80 e 20.

L'etilbenzene presente nel DVB tecnico entra a far parte della struttura polimerica e la miscela monomerica viene convertita in polimero. Il materiale ottenuto presenta un'ottima stabilità chimica e termica. La morfologia del polimero ottenuto varia molto a seconda del tipo di solvente e dal grado di diluizione del monomero che vengono scelti per condurre la polimerizzazione. È fondamentale che la reazione decorra più di 24 ore in modo che il monomero reagisca completamente.

Maggiore è l'affinità del polimero con il solvente, più la formazione di reticolazioni sarà sfavorita e si formerà la struttura mesoporosa attraverso il processo di microsineresi. I polimeri ottenuti durante la polimerizzazione nei diversi solventi sono stati caratterizzati con la tecnica SEM (Figura 21)^[39].

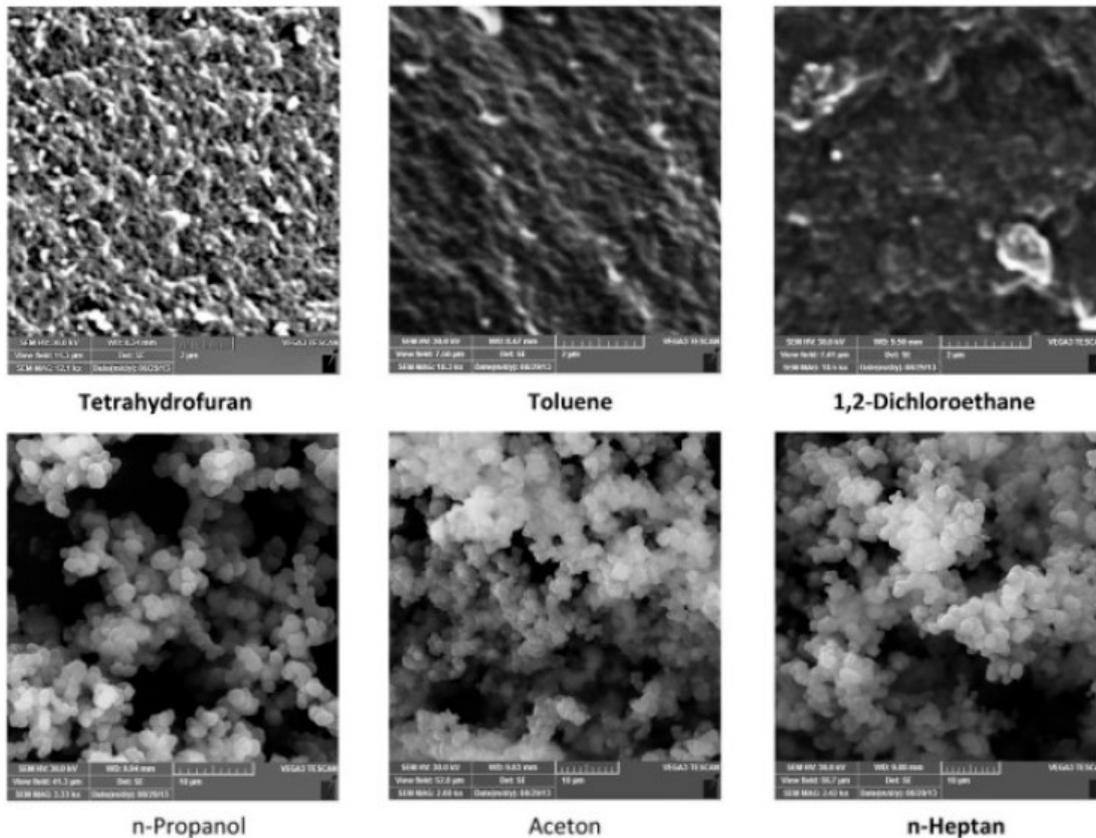


Figura 21. Immagini SEM di pDVB sintetizzato in diversi solventi, rapporto DVB/solvente 1:10 (rapporto in g/mL).

Infatti, utilizzando THF, 1,2-dicloroetano o toluene che hanno una polarità simile a quella della resina che si sta formando, si ottengono elevate porosità (principalmente mesopori) e area superficiale. Se, invece, il solvente non è affine al polimero (alcoli, alcani, chetoni), si ottiene un materiale che presenta macropori e un'area superficiale minore. Questo materiale presenta scarse proprietà meccaniche e, una volta seccato, si polverizza.

Un altro fattore importante per il controllo della morfologia del materiale è il grado di diluizione del monomero, il quale è stato studiato da *Wei et al.*^[47] In assenza di solvente, infatti, si ottiene un materiale privo di porosità, mentre aumentandone la quantità (a parità di contenuto di monomero) si formano micropori e mesopori (Figura 22). Diluendo ulteriormente la miscela di monomero, si ottengono macropori anche dell'ordine di grandezza del micrometro.

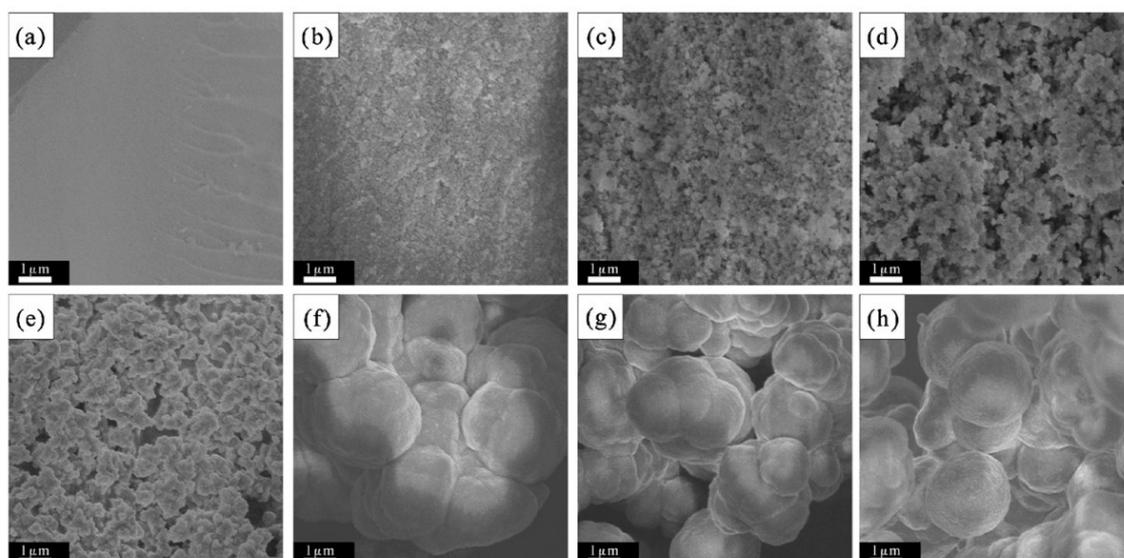


Figura 22. Immagini SEM di pDVB ottenuto utilizzando diversi rapporti monomero/solvente (g/mL): (a) 1:0.5, (b) 1:1.25, (c) 1:2.5, (d) 1:5, (e) 1:7.5, (f) 1:10, (g) 1:20, (h) 1:40.

In questo lavoro di Tesi, il polidivinilbenzene mesoporoso viene sintetizzato utilizzando come solvente il THF e il rapporto di diluizione tra monomero e solvente è di 1:10 m/v. *Hankovà et al.*^[48] hanno osservato che, in presenza di acqua, che viene utilizzata come non-solvente per la polimerizzazione, la separazione di fase che avviene durante la microsineresi inizia prima rispetto all'utilizzo del solo THF. Inoltre, la dimensione dei pori cresce aumentando la concentrazione dell'acqua. In questo lavoro di Tesi, il monomero è presente nella miscela monomerica in rapporto 1:1 m/m rispetto all'acqua. Si ottiene così un polimero che presenta maggiore elasticità, perché l'aggiunta di acqua influenza la sua capacità di assumere nuovamente il volume originale dei pori quando viene rigonfiato in THF^[48].

Le caratteristiche morfologiche del polimero allo stato secco determinate con la tecnica BET sono riportate in Tabella 1^[49]:

Tabella 1. Porosità del pDVB sintetizzato allo stato secco valutata attraverso misure di adsorbimento/desorbimento di azoto.

Area superficiale BET (m ² /g)	Area superficiale nei pori di diametro > 4 nm (m ² /g)	Volume micropori (cm ³ /g)	Volume totale dei pori (cm ³ /g)
1096	436	0.008	2.07

La morfologia del polimero rigonfiato in THF è stata determinata attraverso la tecnica ISEC. I risultati dell'analisi sono riportati in Tabella 2^[49]:

Tabella 2. Caratteristiche morfologiche del pDVB rigonfiato in THF, valutate attraverso la tecnica ISEC.

Diametro dei pori (nm)	Volume dei pori (cm ³ /g)	Area superficiale delle pareti dei pori (cm ³ /g)
600	0.62	4.1
300	0	0
150	0	0
80	6.78	339
40	0.70	70
20	0	0
10	0	0
Totale	8.10	413

Il polidivinilbenzene ottenuto attraverso la sintesi solvotermale mostra un'area superficiale elevata, come riscontrato dalle misure ottenute mediante tecnica BET, nonostante la quantità di micropori sia trascurabile. Si osserva che i mesopori, leggermente più grandi dei micropori (< 2 nm) ma di diametro inferiore ai 4 nm, contribuiscono in larga misura all'area superficiale specifica totale. Il volume totale dei pori nel polimero allo stato secco (2.07 cm³/g) risulta molto alto, se confrontato con i valori che si trovano per i polimeri macroporosi e iperreticolati (solitamente 0.3-0.5 cm³/g). Osservando i risultati ottenuti, si nota che la struttura non collassa completamente allo stato secco e la porosità viene ripristinata quando il polimero viene rigonfiato in un solvente opportuno. In questo lavoro di Tesi sono stati sintetizzati due lotti di pDVB mesoporoso (Paragrafo 6.3). Il pDVB preparato si presenta come un monolite della stessa forma del contenitore in teflon in cui viene sintetizzato (Figura 23). Il monolite viene spezzettato (Figura 24) e lasciato asciugare all'aria per circa due settimane. Trascorso questo tempo, si nota una variazione del volume dovuta all'evaporazione del solvente rigonfiante.

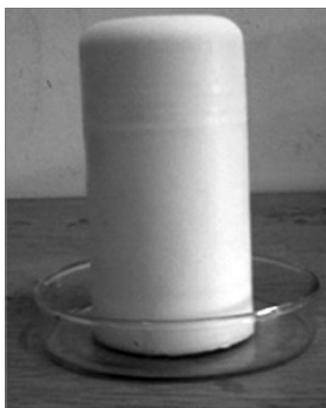


Figura 23. Monolite di pDVB appena sintetizzato.



Figura 24. Monolite di pDVB spezzettato.

4.2 SOLFONAZIONE DEL POLIDIVILBENZENE MESOPOROSO

Per introdurre il metallo e, quindi, preparare un catalizzatore metallico supportato, è utile funzionalizzare gli anelli aromatici del polimero con dei gruppi solfonici. La solfonazione viene condotta a 80 °C utilizzando acido solforico concentrato, previo rigonfiamento con 1,2-dicloroetano (DCE), che viene aggiunto goccia a goccia fino a bagnare efficacemente tutti i frammenti di polimero. La reazione procede partendo dall'esterno dei frammenti polimerici per propagarsi poi verso l'interno della matrice. Se il processo di solfonazione avvenisse in presenza solo dell'acido solforico (senza DCE), la parte più esterna del polimero si funzionalizzerebbe e si rigonfierebbe, mentre la parte sottostante, non solfonata ed apolare, rimarrebbe completamente collassata, a contatto con l'acido. All'interfaccia tra le due zone del polimero, si creerebbe una tensione osmotica così forte che porterebbe alla disgregazione del materiale. Di conseguenza, prima di procedere con la solfonazione, è necessario rigonfiare il polimero con un solvente apolare affine, relativamente altobollente ($T_{eb} = 83.5 \text{ °C}$) e inerte verso l'acido solforico concentrato, come 1,2-dicloroetano. In questo modo, si evita lo stress osmotico, in quanto, durante la reazione di solfonazione, si trovano tra di loro in contatto uno strato esterno rigonfiato in acido solforico e uno strato interno rigonfiato in DCE. Man mano che la reazione procede, il polimero diventa sempre più idrofilo e il solvente organico viene espulso progressivamente dalla matrice polimerica.

Inizialmente la resina è bianca, poi diventa rosa quando l'acido solforico concentrato viene aggiunto e durante la reazione vira verso il viola scuro (Figura 25).



Figura 25. Resina rigonfiata con DCE (a sinistra), dopo l'aggiunta di H_2SO_4 (al centro) e durante la solfonazione (a destra).

Al termine della solfonazione, si ottiene una separazione di fase e si può allontanare la fase organica surnatante costituita dal DCE. La resina viene quindi lavata con soluzioni di acido solforico a concentrazione decrescente e infine con acqua deionizzata con eliminare l'acido solforico. In questo modo, si evita che la resina decomponga termicamente, a causa del rilascio improvviso del calore di idratazione. La resina solfonica, denominata pDVB-SO₃H, dopo il lavaggio e l'essiccamento in stufa presenta una colorazione marrone chiaro. Successivamente, la resina viene setacciata per separare due frazioni, con granulometria inferiore a 180 μm e compresa tra 180 e 400 μm , che sarà utilizzata per la preparazione del catalizzatore. Entrambe le frazioni vengono lavate ulteriormente in soxhlet con metanolo in modo tale da eliminare i residui di acido solforico ed eventuali impurezze. Al termine di queste operazioni, la resina che si ottiene presenta la stessa colorazione marrone chiaro (Figura 26).



Figura 26. Resina con granulometria compresa tra 180 e 400 μm dopo essiccamento in stufa a 110°C.

4.3 CAPACITÀ DI SCAMBIO IONICO DEL POLIDIVINILBENZENE SOLFONATO

La capacità di scambio cationico del pDVB-SO₃H è stata determinata sulla frazione della resina di granulometria inferiore a 180 µm. La quantità di gruppi solfonici è stata calcolata, dopo aver neutralizzato i siti acidi della resina con una nota quantità e ragionevolmente in eccesso di NaOH, tramite una titolazione di ritorno della base non reagita. Prima della titolazione, la sospensione con NaOH e resina e la sola soluzione di NaOH sono state poste in beute sigillate e lasciate sotto agitazione orbitalica una notte. Successivamente, le due sospensioni sono state titolate con una soluzione di HCl utilizzando fenoftaleina come indicatore colorimetrico. In questo modo, si ottiene una valutazione precisa della concentrazione della base che, prima della procedura, potrebbe essere coinvolta in equilibri acido-base con la CO₂ presente nell'aria. I valori delle capacità di scambio cationico dei campioni di pDVB-SO₃H sintetizzati sono stati calcolati mediante l'equazione (31) e sono riportati in Tabella 3.

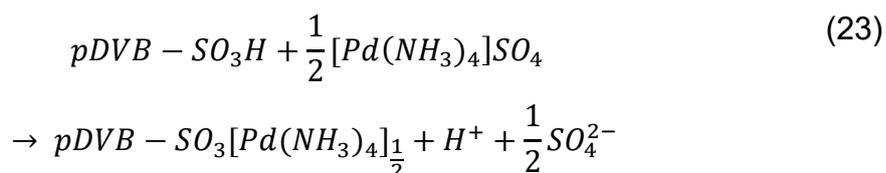
Tabella 3. Capacità di scambio cationico dei campioni di pDVB-SO₃H sintetizzati. La misura non è stata effettuata per il lotto 24.1 perchè non è stato utilizzato nei test catalitici.

Lotto	Capacità di scambio (mmol H ⁺ /g)
23.1	2.69
23.2	2.19
24.1	-
24.2	1.99
24.3	2.10

Poiché i valori delle capacità scambio cationico sono molto simili tra loro e cadono nell'intervallo di 2.24 ± 0.27 mmol H⁺/g, la reazione di solfonazione risulta riproducibile. Poiché la quantità di palladio da introdurre all'interno della resina è dell'1% in peso rispetto alla massa di resina, è sufficiente una capacità di scambio di circa 0.1 mmol H⁺/g. Non è necessario, quindi, al fine della metallazione, conoscere in maniera precisa la capacità di scambio cationico e nemmeno che sia così elevata. Tuttavia, poiché l'acidità del materiale ne determina la polarità e ha un effetto cocatalitico nella sintesi diretta di H₂O₂, è utile conoscere precisamente la capacità di scambio dei supporti polimerici.

4.4 METALLAZIONE DEL POLIDIVINILBENZENE SOLFONATO

Il catalizzatore di palladio supportato su resina può essere preparato attraverso lo scambio ionico di due ioni H^+ dei gruppi solfonici con un catione contenente Pd^{2+} , come $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$. Per la preparazione del catalizzatore, non sono stati utilizzati precursori di palladio contenenti anioni cloruro o bromuro, che possono dare effetti co-catalitici durante le prove di sintesi diretta. La resina solfonata viene sospesa in una soluzione acquosa contenente la quantità esatta di palladio per ottenere un catalizzatore che presenti l'1% in peso di metallo. La reazione che decorre durante la metallazione è la seguente:



Dal punto di vista termodinamico, lo scambio dei due cationi monovalenti con un catione bivalente presente nella soluzione è favorito. Dopo la metallazione, il materiale mantiene lo stesso colore che aveva dopo la solfonazione.

Per verificare che la metallazione sia avvenuta, si esegue un'analisi all'ICP-OES delle acque di metallazione, in modo da quantificare il palladio che non si è ancorato alla resina. Conoscendo la quantità di precursore presente nella soluzione in cui è stata sospesa la resina solfonata, si può ricavare per differenza la quantità di palladio ancorata ai gruppi solfonici (Tabella 4).

Tabella 4. Quantità di palladio ancorata su Pd/pDVB-SO₃H, calcolata tramite ICP-OES.

Lotto	% wt Pd attesa	Pd trovato (ICP-OES)	% wt Pd reale
23.1.1	0.997	146.7 ppb	0.994
23.2.1	1.010	386.3 ppb	1.000
23.2.2	0.923	n.d.	n.d.
23.2.3	0.995	n.d.	n.d.
24.2.1	1.008	n.d.	n.d.
24.2.2	1.084	n.d.	n.d.
24.3.1	1.026	n.d.	n.d.

La soluzione di campione è stata preparata in un matraccio da 250 mL.

4.5 RIDUZIONE DEL METALLO NEL pDVB-SO₃H

Il precursore metallico agganciato per scambio ionico all'interno della resina è stato ridotto a Pd⁰ con H₂ in un'autoclave in vetro (Figura 27). Per condurre la reazione, la resina solfonata è stata sospesa in THF, precedentemente purificato, per evitare che i perossidi eventualmente presenti riducano in maniera incontrollata il metallo, ancora prima di alimentare H₂. La riduzione è avvenuta alla pressione di circa 5.5 bar di H₂ per 5 ore e alla temperatura di 65°C. La reazione sfruttata è la seguente:

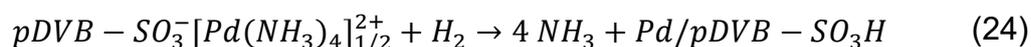


Figura 27. Autoclave durante la riduzione del Pd(II) sul supporto polimerico.

Trascorse 5 ore, la sospensione viene filtrata su un gooch G3 e il catalizzatore viene lavato con THF precedentemente purificato (Figura 28). Il solido viene quindi recuperato e seccato in stufa per una notte a 70°C. Il catalizzatore secco cambia colore da marrone chiaro a grigio: ciò indica qualitativamente l'avvenuta riduzione del metallo allo stato zerovalente (Figura 28).

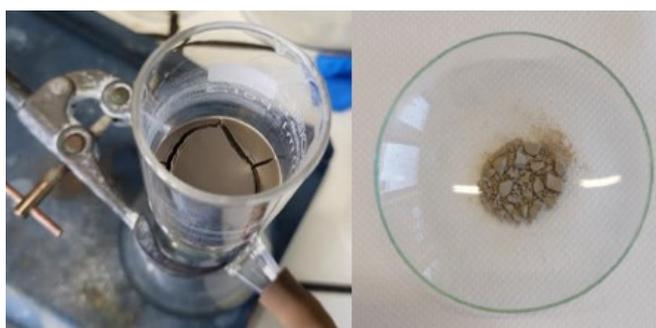


Figura 28. Filtrazione del catalizzatore dopo idrogenazione (a sinistra) e catalizzatore dopo essiccamento in stufa (a destra).

Gli atomi di palladio allo stato ridotto tendono ad aggregarsi in nanoparticelle le cui caratteristiche morfologiche vengono in parte impartite dal sistema mesoporoso del polimero, che agisce come template. Di conseguenza, le caratteristiche delle nanoparticelle di palladio presenti nel Pd/pDVB-SO₃H saranno diverse rispetto a quelle presenti in altri supporti. Il catalizzatore di riferimento che viene utilizzato per valutare le prestazioni del catalizzatore sintetizzato in laboratorio è il Pd/C, il cui supporto è microporoso. La distribuzione delle dimensioni delle nanoparticelle di palladio nei due catalizzatori è stata caratterizzata da *Frison et al.*^[41] mediante TEM (Figura 29).

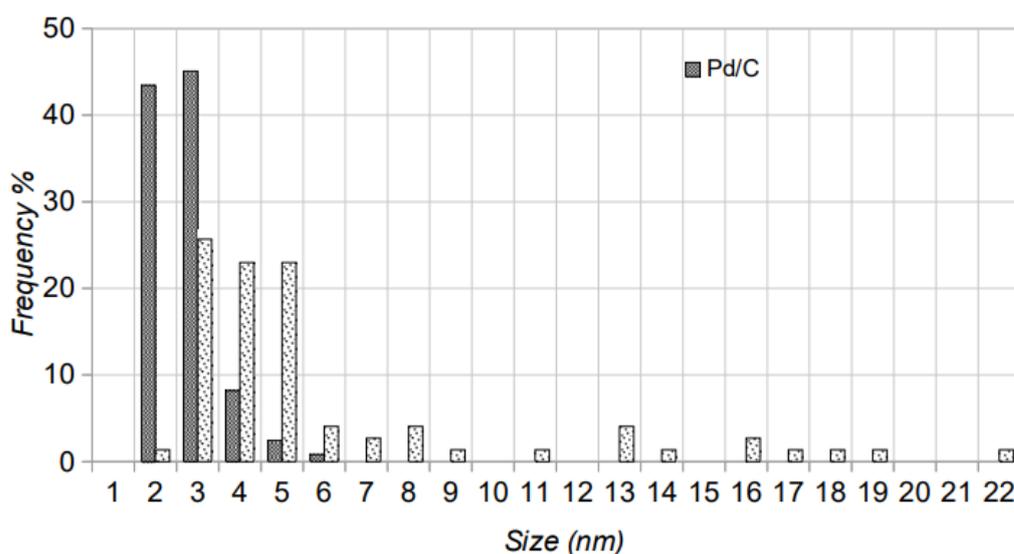
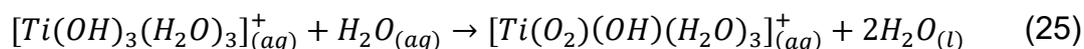


Figura 29. Distribuzione dimensionale delle NPs di Pd nei catalizzatori Pd/C e Pd/pDVB-SO₃H ottenuta attraverso analisi TEM.

Il Pd/C presenta una distribuzione dimensionale molto stretta e centrata nell'intervallo tra 1 e 3 nm, una piccola frazione di NP ha un diametro inferiore a 6 nm e nessuna supera tale valore. La dimensione media delle NP è di 2.1 nm. Il Pd/pDVB-SO₃H presenta una distribuzione dimensionale più ampia, centrata tra 3 e 6 nm. Le nanoparticelle con diametro compreso tra 6 e 21 nm rappresentano il 21% del totale. La presenza di nanoparticelle più grandi è compatibile con le caratteristiche del sistema poroso del supporto, perché esse si possono formare solo all'interno di pori relativamente grandi, come i mesopori presenti nel polidivinilbenzene sintetizzato per via solvotermale.

4.6 DETERMINAZIONE SPETTROFOTOMETRICA DI H₂O₂

Il perossido di idrogeno prodotto durante i test catalitici viene quantificato per via spettrofotometrica grazie alla formazione di un complesso perossidico stabile e colorato con il catione titanile. L'addotto viene prodotto attraverso la reazione riportata nell'equazione (25):



La misura della concentrazione di acqua ossigenata nei campioni è possibile previa calibrazione (Paragrafo 6.11). Ad ogni campione, che viene raccolto durante il test catalitico, viene aggiunta una soluzione di solfato di titanile e la soluzione risultante viene portata a volume noto con acqua deionizzata. È importante che la quantità relativa tra acqua e metanolo sia la stessa in tutti i campioni, perché la posizione del picco di assorbimento varia significativamente a seconda del rapporto. In questo caso, il massimo di assorbimento si ha a 409 nm. Perciò, l'assorbimento del solfato di titanile, che cade a 365 nm, e quelli del metanolo e di altri promotori aggiunti alla miscela di reazione, non alterano il segnale del complesso perossidico. Essendo il complesso molto stabile, i campioni possono essere conservati in frigo a 4°C per giorni, fino al momento dell'analisi spettrofotometrica: non si osservano, infatti, né precipitazione di diossido di titanio, né cambiamenti significativi nello spettro UV-Vis. Particelle solide finissime sospese in soluzione possono interferire con la misura perché sono in grado di dare fenomeni di "scattering". Queste si possono formare dalla disgregazione del catalizzatore a causa del violento moto con cui la miscela di reazione viene agitata. *Sandri et al.*^[50] hanno riportato nel loro articolo l'effetto della filtrazione del campione sulla quantificazione di H₂O₂ (Figura 30). In particolare, l'assorbanza della soluzione non filtrata registrata a 409 nm (linea blu) è sovrastimata di circa 40% per effetto della diffusione della luce, rispetto alla soluzione filtrata (linea gialla).

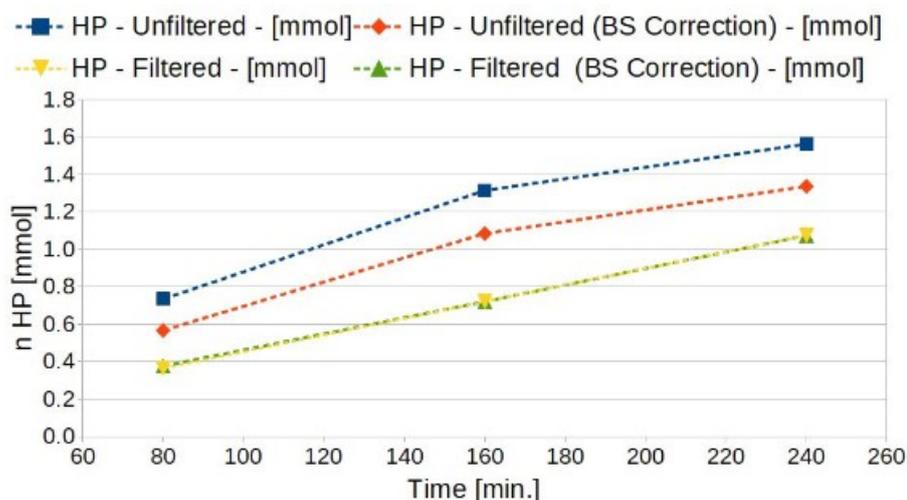


Figura 30. Moli di H_2O_2 determinate mediante analisi spettrofotometrica a 409 nm dei campioni raccolti (in blu) e dopo la correzione con l'assorbanza a 800 nm (in rosso). Sono riportati anche i risultati dell'analisi dei campioni dopo filtrazione (in giallo e in verde).

La linea rossa invece è stata ottenuta sottraendo al valore di assorbanza registrato a 409 nm quello a 800 nm. Tale correzione rappresenta un tentativo di compensare l'effetto dello scattering della luce sull'assorbanza, basato sull'assunzione che in tutto l'intervallo spettrale l'aumento dell'assorbanza sia lo stesso registrato alla lunghezza d'onda di 800 nm, alla quale non si registrano assorbimenti riconducibili al cromoforo. Sottraendo anche per i campioni filtrati il valore di assorbanza a 800 nm a quello registrato a 409 nm, si osserva che la quantità di acqua ossigenata ricavata è la stessa di quella calcolata senza la sottrazione del dato a 800 nm (linea gialla e verde). Ciò implica che la filtrazione è in grado di rimuovere tutte le particelle solide che possono comportare la sovrastima della concentrazione di H_2O_2 a causa di fenomeni di scattering. È necessario, quindi, filtrare sempre i campioni di miscela di reazione prima della determinazione spettrofotometrica di H_2O_2 ; si utilizzerà un filtro di PTFE con porosità di 0.2 μm .

4.7 REATTORE IN PRESSIONE

Nell'ambito di questa Tesi, la sintesi dell'acqua ossigenata in laboratorio viene condotta all'interno di un reattore che opera in regime semi-batch. Si immettono i reagenti gassosi idrogeno e ossigeno in continuo direttamente nel solvente di reazione rispettivamente con flussi pari a 1 mL/min e 24 mL/min, regolati mediante mass-flow controller. In questo modo, non si ottengono miscele

esplosive e il rapporto molare risulta pari a 4% di H₂ in O₂. Si campionano a determinati intervalli di tempo:

- i gas in uscita dal reattore con un microgascromatografo, per determinare il consumo dell'idrogeno;
- il liquido presente nel reattore, con una siringa, per valutare la produzione di acqua ossigenata.

Il set-up strumentale è rappresentato in Figura 31.



Figura 31. Set-up strumentale reattore in pressione.

Il reattore è in acciaio inossidabile ed è incamiciato in modo che nell'intercapedine possa fluire acqua termostata per fissare la temperatura dei test catalitici a 25°C. Aumentando la temperatura, la solubilità dei gas in fase liquida diminuisce e la velocità delle reazioni di idrogenazione e dismutazione di H₂O₂ aumenta. All'interno è presente un liner cilindrico di teflon nel quale viene posto il solvente di reazione, ovvero 300 mL di metanolo se non indicato

diversamente. I reagenti gassosi vengono fatti fluire nel solvente attraverso un setto centrale, che forma delle piccole bolle, in modo da favorire la loro diffusione verso la fase liquida e successivamente all'interno dei pori del catalizzatore. Per disciogliere i gas più efficacemente, il solvente viene agitato con un'ancoretta magnetica al neodimio della stessa forma e dimensione di quella utilizzata nel reattore in vetro. Per rompere il vortice e favorire ulteriormente la dissoluzione dei gas, sono stati inseriti dei frangiflutti in teflon.



Figura 32. Testa del reattore in pressione.

Il moto diventa ancora più turbolento quando il reattore viene chiuso, grazie alla presenza di alcuni tubi in teflon corrispondenti alla linea centrale di entrata dei gas reagenti e alla linea del prelievo, oltre a una linea ulteriore, progettata per inserire una termocoppia e misurare la temperatura effettiva all'interno del reattore. Questi elementi si possono osservare in Figura 32. Sulla testa del reattore è presente anche uno stantuffo che permette di aprire il tappo del piccolo contenitore in teflon che contiene il catalizzatore durante il condizionamento del reattore. I gas reagenti fluiscono normalmente attraverso la via principale e, qualche minuto prima di prelevare il campione di miscela di reazione per valutare la quantità di H_2O_2 prodotta, vengono fatti fluire attraverso la via del prelievo, in modo da

ripulirla dalla soluzione stagnante.

Sopra il reattore, è presente un condensatore con liquido criostatico (glicole etilenico) mantenuto a $-9^{\circ}C$ per abbattere i vapori di solvente che vengono trasportati dai gas non reagiti. Il solvente condensato torna all'interno del reattore e i gas in uscita vengono analizzati periodicamente dal microgascromatografo. A monte del gascromatografo, è presente una elettrovalvola che permette di mantenere la pressione all'interno del reattore al valore desiderato.

Il reattore in sé sarebbe in grado di sostenere elevate pressioni, anche oltre un centinaio di bar, ma la presenza di alcuni raccordi e valvole di ritorno ne limita l'operatività a qualche decina di bar.

Infine, ogni elemento del reattore è in acciaio ricoperto al suo interno da teflon in modo da evitare l'eventuale rilascio in soluzione di ioni metallici che promuovono la dismutazione dell'acqua ossigenata. L'unica parte del reattore che non è ricoperta internamente da teflon è la via dalla quale poi si campiona la fase liquida: di conseguenza il dato ottenuto rispetto alla quantità di H₂O₂ presente nei campioni potrebbe essere sottostimato.

Per ogni test catalitico, che ha durata variabile da 1 a 3 giorni, oltre a determinare il consumo cumulativo di idrogeno e la quantità di acqua ossigenata prodotta, viene determinata una serie di grandezze che permettono di effettuare un miglior confronto tra i catalizzatori: la conversione (C), la selettività (S), la produttività (P) e la *TurnOver Frequency* (TOF).

$$C = \frac{n_{H_2,cons}}{n_{H_2,IN}} = \frac{cons_{H_2,int}}{t \cdot \phi_{H_2}} \cdot 100 \quad (26)$$

$$S = \frac{n_{H_2O_2}}{cons_{H_2,int}} \cdot 100 \quad (27)$$

$$P = \frac{n_{H_2O_2}}{m_{Pd} \cdot \Delta t} \quad (28)$$

$$TOF = \frac{cons_{H_2,int}}{n_{Pd} \cdot \Delta t} \quad (29)$$

La conversione viene calcolata dal rapporto tra $n_{H_2,cons}$ e $n_{H_2,IN}$, che sono rispettivamente il numero di moli di idrogeno consumate a un certo tempo t e le moli di idrogeno totali alimentate. Inoltre, è utile determinare il consumo integrato (o cumulativo) di idrogeno $cons_{H_2,int}$ rispetto al flusso di H₂ in mmol/min in ingresso nel reattore nell'unità di tempo. I parametri richiesti si calcolano conoscendo il volume di idrogeno alimentato (1 mL/min che corrisponde a 40.87 μmol/min). La selettività è data dal rapporto tra il numero di moli di H₂O₂ prodotte $n_{H_2O_2}$ e $cons_{H_2,int}$. Entrambe sono adimensionali. La produttività viene espressa dal numero di moli di H₂O₂ prodotte rispetto alla massa di palladio in kg nel catalizzatore m_{Pd} nell'intervallo di tempo considerato e la sua unità di misura è $mol_{H_2O_2} \cdot kg_{Pd}^{-1} \cdot h^{-1}$. Il TOF è espresso in h^{-1} e quantifica il numero di molecole di H₂ consumate da ogni sito catalitico in un'ora.

4.8 DETERMINAZIONE DEL CONSUMO DI IDROGENO

È stata costruita una retta di taratura (paragrafo 6.13) per convertire il valore dell'area del picco cromatografico di idrogeno nella percentuale in volume che compone la miscela di gas in uscita. Essa è stata realizzata prima ancora di effettuare i test catalitici, di conseguenza la configurazione del reattore è la stessa del primo test compiuto, ovvero 300 mL di metanolo sono agitati dall'ancoretta al neodimio ellissoidale inglobata nel castelletto in presenza dei baffle in teflon alla pressione di 2.5 bar. Non sono state costruite ulteriori rette di taratura al variare del design del reattore, perché le aree dei picchi cromatografici, all'inizio di ogni test catalitico, hanno mantenuto sempre circa lo stesso valore.

Nel periodo estivo, poiché non è presente un sistema di condizionamento in laboratorio, la temperatura ha raggiunto i 35°C e il criostato esterno non è stato in grado di raffreddare il glicole etilenico a -9°C, ma soltanto fino a circa 0°C. Se l'abbattimento dei vapori di metanolo non fosse completo, si registrerebbe una diminuzione dell'area del picco cromatografico di idrogeno, a parità di idrogeno presente nel reattore, perché la pompa del μ -GC inietta in colonna anche una piccola quantità di metanolo che viene assorbita dai setacci molecolari di cui sono composte le colonne. Per fare in modo che questo non accadesse, il refrigerante e i tubi che lo collegano al criostato sono stati adeguatamente coibentati e l'abbattimento dei vapori di metanolo in uscita dal reattore è risultato completo. Infatti, la quantità di H₂ che entra nelle colonne cromatografiche è sempre la stessa (a meno di piccole variazioni), a parità della quantità di H₂ che viene fatta fluire nel reattore. I dati sperimentali ottenuti e la retta di calibrazione corrispondente sono riportati rispettivamente in Tabella 21 e in Figura 78.

Considerando che il condizionamento ha richiesto molto tempo (circa 3 – 4 ore) e che i punti sperimentali trovati stanno perfettamente su una retta, non si è proseguito a variare il rapporto molare di H₂/O₂ anche al di sopra del 4% di H₂ in O₂. Probabilmente il lungo tempo richiesto per attendere la stabilizzazione dei valori delle aree cromatografiche è dovuto al fatto che i primi cromatogrammi registrati presentavano una quantità di idrogeno molto maggiore rispetto a quella dell'ossigeno. Infatti, essendo la molecola di H₂ molto più piccola rispetto a quella di O₂, passa più facilmente e velocemente attraverso il setto poroso centrale, come descritto dalla diffusione di Graham. Per cui è necessario aspettare molto

tempo affinché la sua concentrazione in fase gassosa all'interno del reattore sia quella richiesta.

4.9 OTTIMIZZAZIONE DEL SET-UP E DELLA PROCEDURA SPERIMENTALE

Per ottimizzare il set-up strumentale e mettere a punto la procedura sperimentale, sono stati condotti più test catalitici con il catalizzatore di riferimento di palladio (1% in peso) su carbone nelle *Condizioni Standard di reazione* ovvero:

- quantità catalizzatore: 100 mg;
- flussi gas: 1 mL/min di H₂, 24 mL/min di O₂;
- solvente: 300 mL di metanolo;
- reattore termostato a 25°C;
- pressione: 2.50 bar;
- criostato mantenuto a -9°C per condensare i vapori di solvente in uscita dal reattore.

Il catalizzatore viene posto all'interno di un bicchierino di teflon assieme a 1 mL del solvente di reazione. Il bicchierino è collegato con un filo di nylon sottilissimo all'alloggiamento apposito che viene chiuso con un tappo in teflon. Il catalizzatore viene inserito nell'ambiente di reazione spingendo il tappo nel solvente per mezzo di uno stantuffo che si trova sulla testa del reattore (Figura 31).

Dopo aver aggiunto il solvente e posizionato ancoretta e frangiflutti all'interno del liner, vengono fatti fluire i gas reagenti e si aspetta che il valore delle aree gascromatografiche diventi costante a meno di piccole oscillazioni. Durante la calibrazione (Paragrafo 6.13), è stato osservato che, per velocizzare il processo, è preferibile stabilizzare i valori delle aree cromatografiche a pressione ambiente, poi pressurizzare il reattore e, infine, attendere nuovamente che i valori si stabilizzino. Poiché la procedura richiede circa 2 ore, contemporaneamente viene rigonfiato il catalizzatore. La velocità di agitazione dell'ancoretta viene mantenuta a 1100 rpm, il massimo raggiungibile dall'agitatore magnetico utilizzato, dopo aver verificato che non saltasse.

Dopo aver eseguito la calibrazione (paragrafo 6.13), è stato effettuato un primo test catalitico (Figura 34).

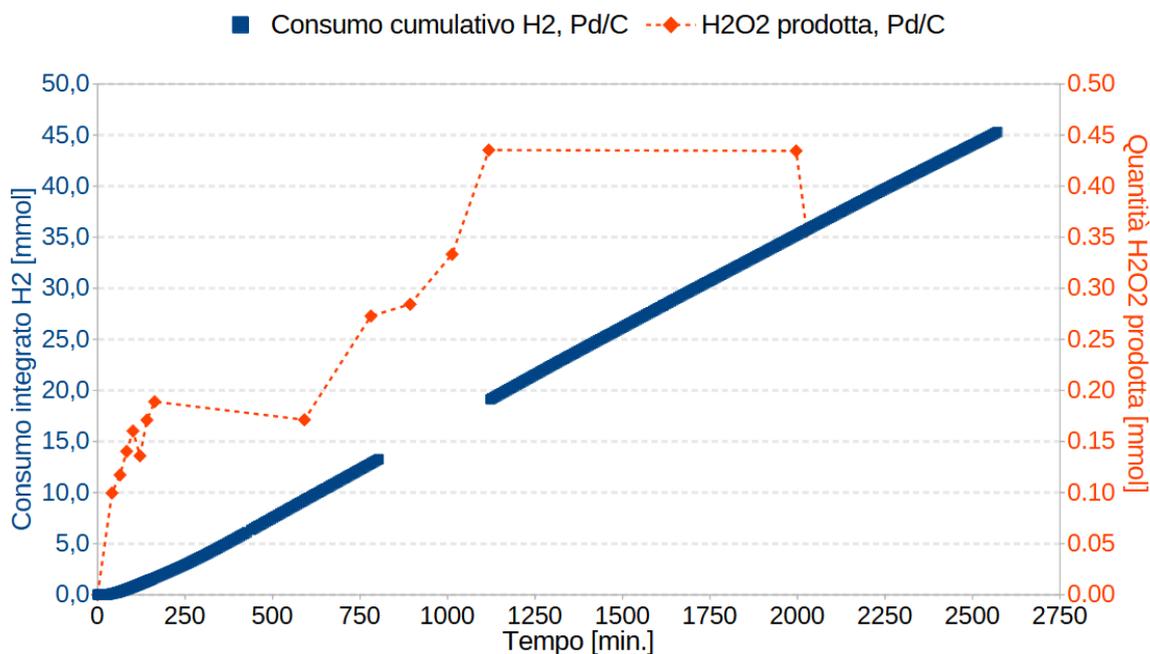


Figura 34. Prestazioni di Pd/C, catalizzatore di riferimento (Test 1).

Il consumo cumulativo di H₂ aumenta linearmente nel tempo fino a raggiungere un valore di poco inferiore a 45 mmol a fine test, cioè a 48 ore. La quantità di H₂O₂ prodotta aumenta rapidamente a inizio test, per rallentare nel tempo e raggiungere un valore massimo di ca. 0.44 mmol. Se confrontato con il test condotto nelle stesse condizioni nel reattore in vetro, già ottimizzato nel corso degli anni, si nota che l'andamento del consumo cumulativo di idrogeno è molto simile. Osservando l'andamento "a gradini" della quantità di acqua ossigenata prodotta, si può supporre che, i valori trovati dai campioni raccolti a distanza di ore durante il secondo giorno, siano sottostimati. Infatti, all'interno della via del prelievo rimane parte del liquido del prelievo precedente e l'acqua ossigenata in esso presente può andare incontro a dismutazione promossa dagli ioni metallici, presenti perché in quel tratto l'acciaio non è rivestito internamente da teflon.

Alla fine del test, si nota che una quantità limitata di catalizzatore è rimasta all'interno del bicchierino. Pesando il contenitore, si stima un peso di 13 mg di catalizzatore, che tuttavia potrebbe essere sovrastimato, in quanto non completamente secco. Inoltre, una frazione limitata del catalizzatore è entrata nei frangiflutti, costituiti da tubicini in teflon, e verosimilmente non ha preso parte alla catalisi. Inoltre, alcuni residui di catalizzatore sono stati persi anche durante l'aggancio del bicchierino, contenente il catalizzatore sospeso in 1 mL di metanolo, allo stantuffo.

Per evitare questi problemi e migliorare la riproducibilità delle prove catalitiche, il reattore è stato modificato. In particolare, per evitare perdite di catalizzatore nei frangiflutti, questi ultimi sono stati sigillati con del nastro di teflon (Figura 35). Inoltre, per evitare di perdere catalizzatore durante il caricamento nel bicchiere portacampione, è stata aggiunta una minore quantità di metanolo per il rigonfiamento. Anche



Figura 35. Frangiflutti chiusi con nastro di teflon.

la procedura di raccolta dei campioni è stata migliorata: prima di ogni prelievo fatto a distanza di più di un'ora, si scarta circa 1 mL di fase liquida, per assicurarsi di campionare la soluzione effettivamente presente nel reattore al momento del campionamento.

In Figura 36 sono riportate le prestazioni del catalizzatore di riferimento dopo aver apportato le migliorie descritte.

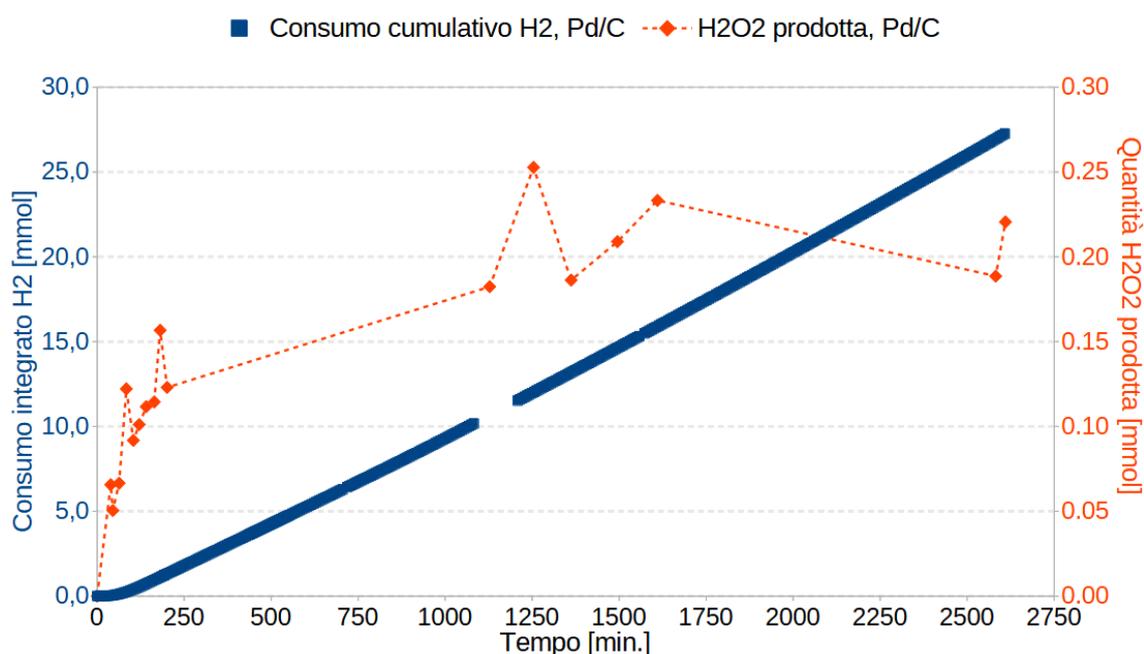


Figura 36. Prestazioni di Pd/C, catalizzatore di riferimento (Test 2).

In questo test catalitico, il consumo cumulativo di idrogeno è lineare ma risulta essere metà di quello del test precedente (Figura 34). Ciò si può spiegare considerando che, alla fine del test, gran parte del catalizzatore è rimasto all'interno del bicchierino (ca. 84 mg, bagnato), visibile in Figura 37.



Figura 37. Pd/C rimasto all'interno del bicchierino alla fine del test catalitico.

Di conseguenza, nel test catalitico successivo, è stato sostituito il filo che collega il bicchierino contenente il catalizzatore all'interno del mezzo di reazione con uno più lungo. In questo modo, risulta più probabile che il catalizzatore venga lavato all'interno del reattore dal solvente mantenuto sotto agitazione magnetica vigorosa.

L'andamento "a scalini" dei punti sperimentali relativi alla produzione di H_2O_2 invece suggerisce che il campionamento della miscela di reazione presenti ancora dei problemi. Poiché alcuni dei campioni di miscela di reazione risultavano torbidi per presenza di catalizzatore che attraversa il setto con porosità G2 posto all'estremità della linea di prelievo, nel test catalitico successivo la sospensione prelevata dal reattore è stata filtrata con un filtro di PTFE per siringa di porosità $0.2 \mu\text{m}^{[50]}$.

Per verificare che sia effettivamente necessario scartare ca. 1 mL di miscela di reazione per ottenere una misura affidabile della concentrazione di H_2O_2 all'interno del reattore, sono stati raccolti e analizzati due campioni consecutivi di ca. 1 mL a tre tempi di reazione differenti (Figura 38).

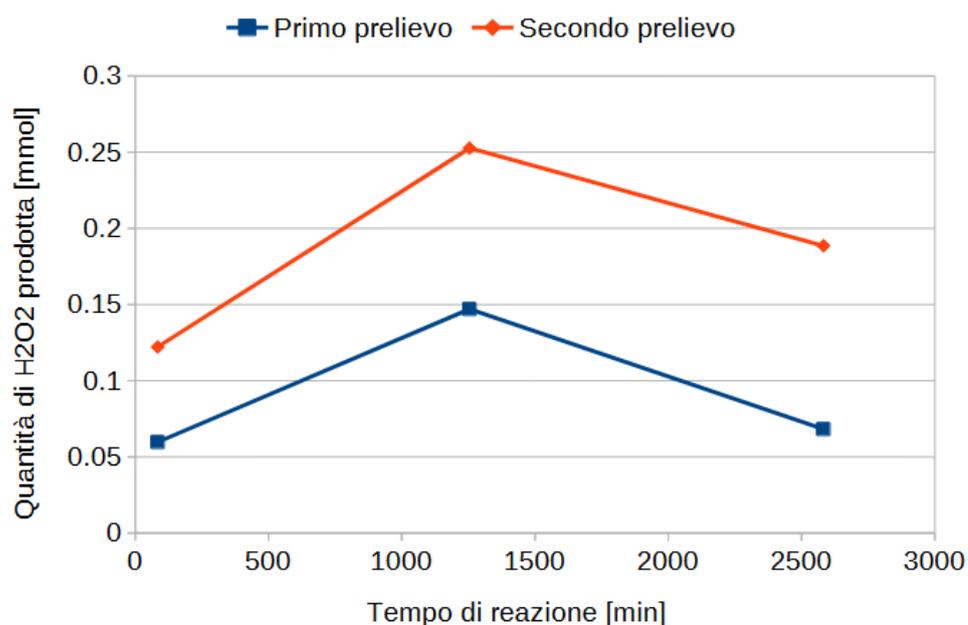


Figura 38. Quantità H_2O_2 presente nel liquido stagnante nella via del prelievo (in rosso) e gettando il primo mL di liquido (in blu).

Si nota che la quantità di H_2O_2 presente nel primo campione prelevato risulta inferiore a quella nel secondo campione, a tutti i tempi di reazione considerati. Infatti, la soluzione che viene prelevata per prima rimane all'interno del ramo di prelievo nel tempo che intercorre tra due campionamenti successivi e può reagire

con la superficie metallica interna del tubo: parte dell' H_2O_2 può essere perciò ridotta a acqua o dare la reazione di dismutazione a acqua e ossigeno molecolare, promossa dagli ioni metallici (Paragrafo 1.1). È stato quindi valutato il volume di liquido che rimane all'interno della via del prelievo, riempiendo il reattore con 300 mL di acqua e raccogliendo quella che esce aprendo il rubinetto (segnato con un cerchio in Figura 39), mantenendo chiuso il rubinetto a tre vie (indicato con una freccia in Figura 39) così che non arrivi ulteriore liquido nel tratto finale. Si sono raccolti 3 campioni di acqua, che sono stati pesati e la loro massa è stata convertita in volume conoscendo la densità. Il volume interno della linea di prelievo è stato stimato in 0.587-0.589 mL e sarà scartato ogni volta prima di raccogliere un campione.



Figura 39. Rubinetti presenti sulla testa del reattore.

Per evitare che il nastro di teflon possa essere rimosso dall'agitazione vigorosa della miscela di reazione, i frangiflutti sono stati sigillati definitivamente rammollendo il teflon con una fiamma (Figura 40). Le prestazioni del catalizzatore di riferimento dopo l'ulteriore ottimizzazione del reattore sono riportate in Figura 41.



Figura 40. Frangiflutti con forma "a paletta" chiusi rammollendo il teflon.

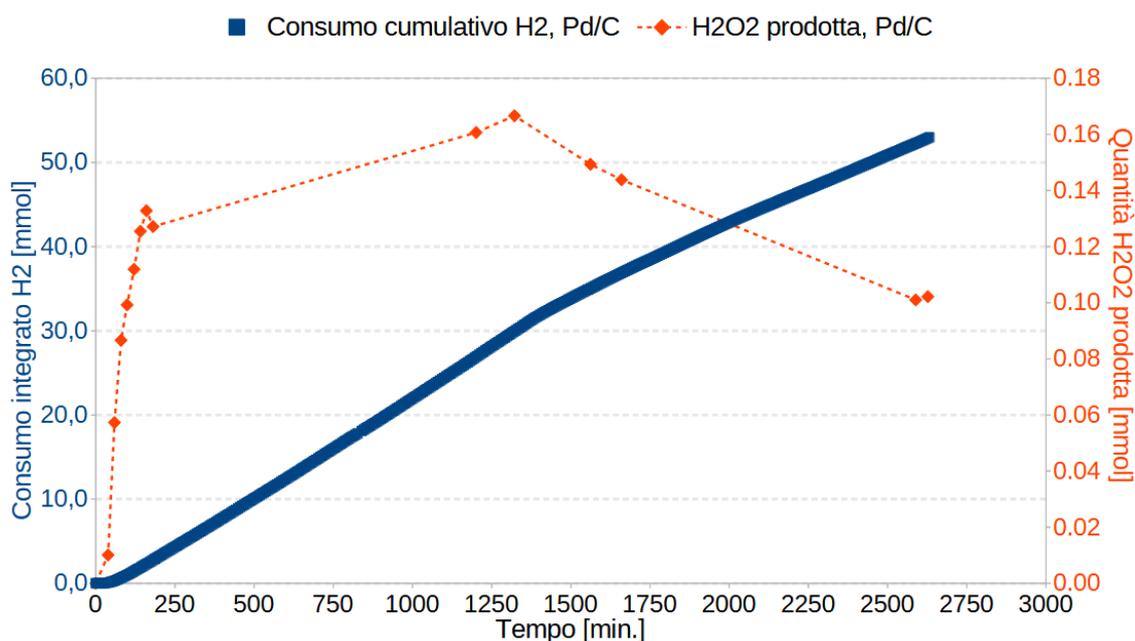


Figura 41. Prestazioni di Pd/C, catalizzatore di riferimento (Test 3).

Il consumo cumulativo di H₂ aumenta nel tempo fino a un valore di più di 50 mmol a fine test, ovvero 48 ore dopo. Esso aumenta linearmente approssimativamente fino a 1400 minuti, per poi subire un cambiamento di pendenza: la velocità di consumo di H₂ diminuisce evidentemente. La quantità di H₂O₂ prodotta, invece, aumenta rapidamente a inizio test, per arrivare ad un massimo di 0.17 mmol a circa 1400 minuti e poi diminuire a partire da 1400 minuti di reazione. È difficile razionalizzare il cambiamento repentino della pendenza della curva di consumo di H₂, che non ha precedenti nei test con il reattore in vetro a pressione ambiente. Questa circostanza è compatibile con la sottrazione dalla miscela di reazione di parte del catalizzatore, a causa dell'agitazione vigorosa e di eventuali irregolarità nel moto dell'ancoretta magnetica. Infatti, in alcuni test in cui è stata registrata una velocità di consumo particolarmente limitata o un cambiamento repentino della stessa, è stata rilevata una quantità significativa di catalizzatore nella parte superiore (non a contatto con la fase liquida) del cilindro di teflon che contiene il catalizzatore stesso durante il condizionamento del reattore.

In ogni caso, la quantità di idrogeno consumata è maggiore rispetto ai Test 1 e 2 e il catalizzatore risulta perciò più attivo. In questo test catalitico, infatti, non è stato perso catalizzatore durante il caricamento e non ne è nemmeno rimasto all'interno del bicchierino. Di conseguenza, le modifiche apportate ai frangiflutti, al bicchierino e alla procedura adottata per il test hanno permesso di aumentare l'attività catalitica, a discapito della selettività.

Nel test catalitico successivo (numero 4), il catalizzatore è stato bagnato solo con qualche goccia di metanolo senza creare una sospensione, al contrario della procedura che è stata sviluppata per gli esperimenti nel reattore in vetro, a pressione ambiente. Successivamente sono stati eseguiti alcuni test catalitici per migliorare ulteriormente la procedura di caricamento del catalizzatore. In particolare, il bicchierino è stato posizionato all'interno del contenitore con l'apertura rivolta verso il foro (Figura 42) che ne permette l'aggancio alla testa del reattore. In questo caso, il catalizzatore solido viene caricato attraverso il foro, insieme a 1 mL di metanolo necessario al rigonfiamento. Anche questa modalità di caricamento risulta tuttavia difficile da eseguire, perché richiede particolare attenzione durante l'aggiunta del metanolo, dato che il solvente può fuoriuscire nello spazio tra il bicchiere e il contenitore. Questa modalità di aggiunta è stata perciò scartata a favore di quella sviluppata originariamente (Figura 43) e, per assicurarsi che la sospensione di catalizzatore in metanolo non venga persa durante il caricamento, viene avvolto del filo di teflon attorno al tappo del contenitore del bicchierino prima di chiuderlo (Figura 44).

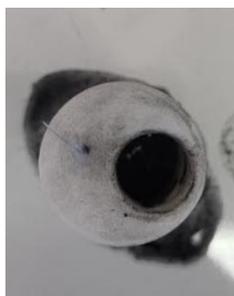


Figura 42. Modalità di caricamento del catalizzatore attraverso il foro.



Figura 43. Modalità di caricamento del catalizzatore utilizzata nei test catalitici.

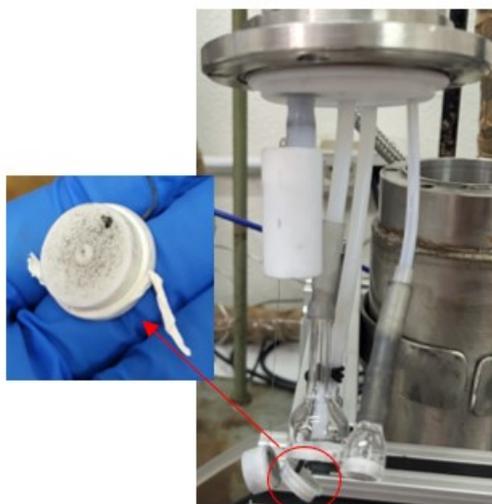


Figura 44. Elementi agganciati alla testa del reattore e zoom sul tappo del contenitore del catalizzatore.

In Figura 45 sono riportate le prestazioni del catalizzatore di riferimento dopo aver ottimizzato la procedura di inserimento del catalizzatore nel reattore.

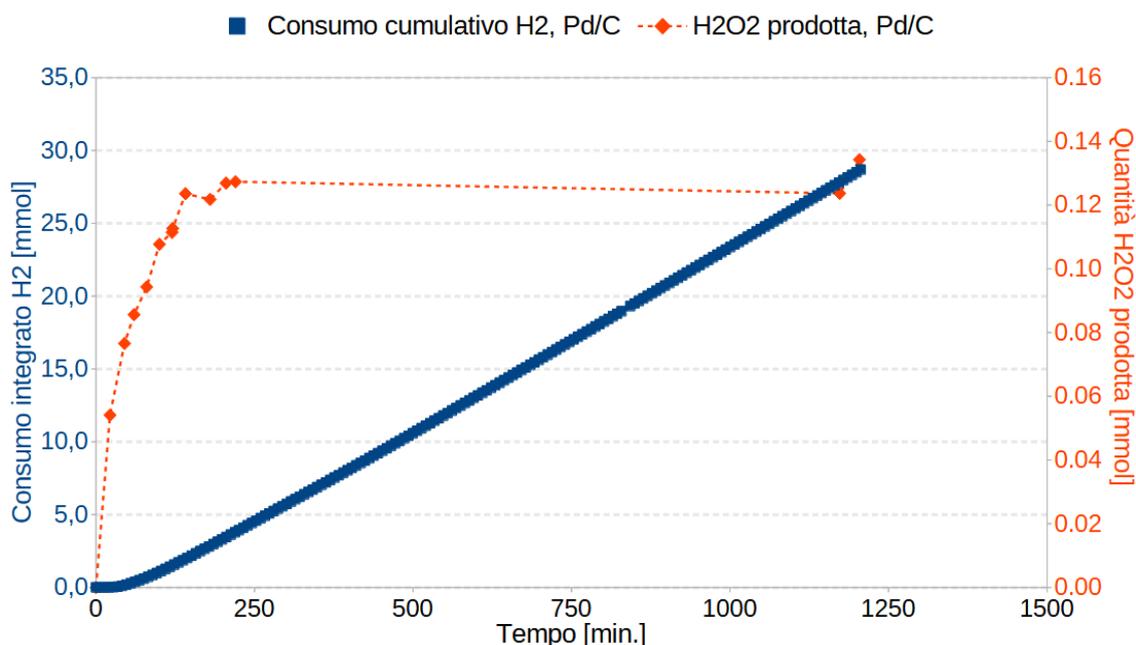


Figura 45. Prestazioni di Pd/C, catalizzatore di riferimento (Test 4).

Il consumo cumulativo di idrogeno, dopo il periodo di induzione, è lineare in funzione del tempo, arrivando a quasi 30 mmol a 24 ore di reazione. A fine test, il catalizzatore risulta ancora attivo. Il tempo di induzione si aggira attorno a 40 minuti ed è una conseguenza dell'inerzia del sistema: rappresenta il tempo che la miscela gassosa impiega ad attraversare il reattore e raggiungere il μ -GC. Inoltre, quando il catalizzatore viene inserito nel solvente saturato con la miscela H_2/O_2 , cambierà la natura della fase metallica cataliticamente attiva, reagendo con i gas disciolti. Ad esempio, l'immissione continua di O_2 all'interno del reattore, può ossidare in parte il Pd^0 aumentando il rapporto Pd^{2+}/Pd^0 . All'inizio del test catalitico, la quantità di H_2O_2 prodotta aumenta rapidamente nel tempo fino ad arrivare alla massima produzione di circa 0.13 mmol. A questo punto, il catalizzatore risulta ancora attivo e la quantità di perossido di idrogeno raggiunge un valore di *plateau*, in corrispondenza del quale la quantità di H_2O_2 che si forma risulta uguale a quella che viene consumata.

Le prestazioni del catalizzatore Pd/C sono riassunte in Tabella 6 sulla base di conversione di H_2 , selettività e produttività di H_2O_2 e TOF, definite nel Paragrafo 4.7:

Tabella 6. Prestazioni Pd/C in Condizioni Standard di Reazione (100 mg cat., 25°C, flusso H₂ = 1 mL/min, flusso O₂ = 24 mL/min) a 40, 100, 180 e 1200 minuti di reazione.

	40'	100'	180'	1200'
C (%)	6.36	26.75	38.58	57.69
S (%)	71.64	9.58	4.33	0.48
P [$mol_{H_2O_2} \cdot kg_{Pd}^{-1} \cdot h^{-1}$]	102.01	64.56	40.56	6.32
TOF [h^{-1}]	15.15	71.73	99.62	137.84

I risultati indicano che il catalizzatore di riferimento Pd/C mostra una conversione del 60% a fine test. La selettività nei confronti della sintesi diretta di H₂O₂ diminuisce drasticamente all'aumentare del tempo di reazione, scendendo al di sotto del 10% dopo 100 minuti dall'inizio del test. Questa evidenza è dovuta ad una velocità di consumo di idrogeno costante nel tempo (1.52 mmol/h) e a una produttività di H₂O₂ che raggiunge rapidamente un valore di *plateau*.

Per studiare in modo preliminare l'effetto della pressione, in Figura 46 sono presentate le prestazioni di Pd/C durante il test catalitico condotto nel reattore in acciaio alla pressione di 2.5 bar (nero) e nel reattore in vetro a pressione ambiente (rosso).

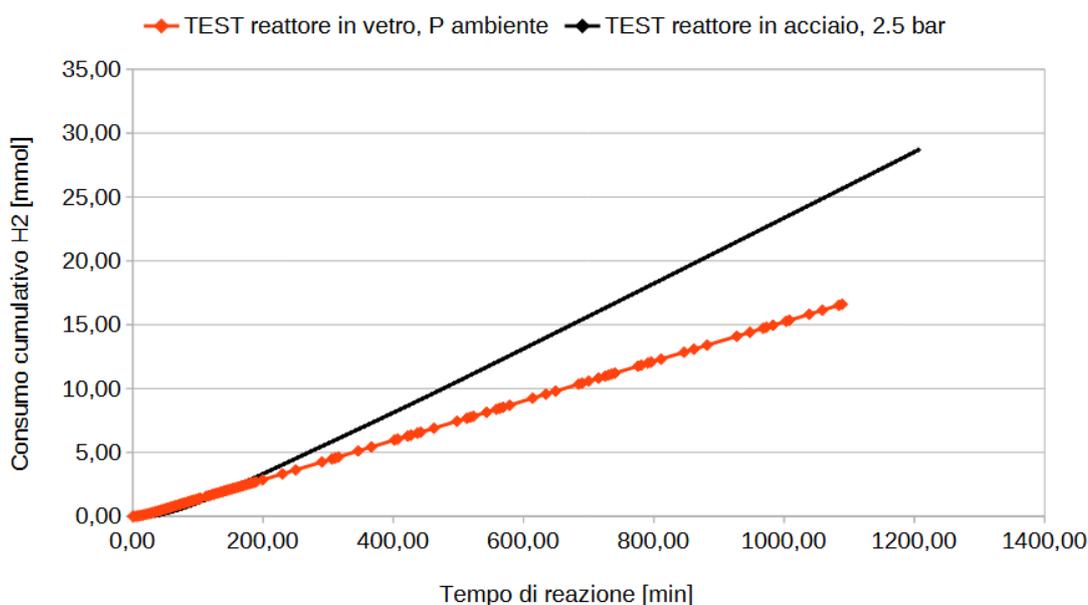


Figura 46. Effetto della pressione sulle prestazioni catalitiche di Pd/C (100 mg cat., 25°C, flusso H₂ = 1 mL/min, flusso O₂ = 24 mL/min).

Si nota che il tempo di induzione è più lungo nel reattore in acciaio (poco più di 40'): la maggiore inerzia del sistema è dovuta al volume maggiore rispetto al reattore in vetro. Al termine del periodo di induzione (Tabella 7), il consumo orario

di H₂ per il catalizzatore testato alla pressione di 2.5 bar è di 1.51 mmol/h, mentre a pressione ambiente è di 0.92 mmol/h. Il consumo di H₂ sembra dunque aumentare innalzando la pressione. Ciò può essere spiegato considerando che la quantità di H₂ (reagente limitante) che si scioglie nel solvente di reazione aumenta con la pressione, per cui aumenta la quantità che può essere consumata dal catalizzatore. Sebbene il confronto sia basato sull'impiego di due reattori diversi e debba essere considerato perciò preliminare, l'aumento dell'attività catalitica con la pressione risulta in linea con le attese^[9,42].

Tabella 7. Produttività e selettività del catalizzatore Pd/C (100 mg) a 2.5 bar e a pressione ambiente.

	Produttività		Selettività	
	100'	1200'	100'	1200'
Reattore in acciaio, 2.5 bar	64.56	6.32	9.58	0.48
Reattore in vetro, P ambiente	0.47	0.10	5.73	1.08

4.10 REQUISITI PER IL CONFRONTO TRA CATALIZZATORI

Quando vengono eseguiti dei test catalitici, si misura il consumo cumulativo di idrogeno nel tempo attraverso il campionamento della miscela gassosa in uscita dal reattore che viene analizzata per via gascromatografica. La velocità del consumo di idrogeno misurata è data dalla velocità della reazione sulla superficie delle nanoparticelle di palladio e dalla velocità con cui i reagenti gassosi raggiungono i siti catalitici. Esistono perciò due casi limite:

- se la velocità di diffusione dei reagenti dalla fase gassosa fino ai siti catalitici è molto più veloce della velocità con cui avviene la reazione, la velocità osservata corrisponde alla velocità della reazione sui siti catalitici. Queste condizioni definiscono un *regime cinetico* di reazione, in quanto lo stadio lento del processo è la reazione sui siti catalitici;
- se la diffusione dei reagenti è molto più lenta della velocità della reazione sui siti catalitici, la velocità osservata corrisponde alla velocità di diffusione. In questo caso, può succedere che solo i siti catalitici attivi che si trovano sulla superficie del catalizzatore

solido (o in prossimità di essa) partecipino alla reazione. Conseguentemente, i siti che non partecipano alla reazione vengono detti “spettatori” e il catalizzatore non sta lavorando alla velocità massima possibile. In queste condizioni, il processo decorre in *regime diffusivo*, in quanto lo stadio lento è rappresentato dalla diffusione dei reagenti.

Per confrontare le prestazioni di catalizzatori diversi, è necessario essere certi che il *rate determining step* del processo sia la velocità della reazione sui siti catalitici. I vincoli diffusivi del processo catalitico in esame possono essere:

- la dissoluzione dei gas reagenti nella fase liquida;
- la diffusione dei gas disciolti dalla soluzione *bulk* alla superficie del catalizzatore;
- la diffusione dei gas disciolti dalla superficie del catalizzatore fino alle nanoparticelle di palladio, attraverso il sistema poroso del supporto.

Per operare in regime cinetico, la somma delle velocità dei tre processi diffusivi che coinvolgono idrogeno e dell'ossigeno deve essere molto maggiore delle reazioni (6), (17) e (18) che avvengono sulla superficie delle nanoparticelle di palladio.

La diffusione dei gas verso il solvente di reazione sembra essere il vincolo diffusivo più stringente perché H_2 e O_2 sono molecole molto piccole e il loro trasporto all'interno della matrice porosa non risulta particolarmente lento. La velocità del trasferimento di massa dalla fase gas a quella liquida dipende dalla fluidodinamica e, di conseguenza, per aumentarla è opportuno agire sul set-up sperimentale, in particolare modificando la geometria del reattore. Va considerato che l'effetto della fluidodinamica e della geometria del reattore sulla diffusione dei reagenti è difficilmente modellabile a priori e perciò viene tipicamente ottimizzato in modo empirico.

4.11 EFFETTO DELLA VELOCITA' DI ROTAZIONE DELL'ANCORETTA

Se il trasporto di massa non è sufficientemente efficace, il processo potrebbe decorrere in condizioni diffusive: la velocità di consumo di idrogeno potrebbe perciò essere determinata principalmente dalla velocità di diffusione dei reagenti e non dalla velocità della reazione sulle nanoparticelle metalliche. Poiché

l'efficacia del trasporto di massa è influenzata fortemente dalla velocità di rotazione dell'ancoretta, sono stati eseguiti test catalitici a velocità di 550 e 900 rpm (Figura 47).

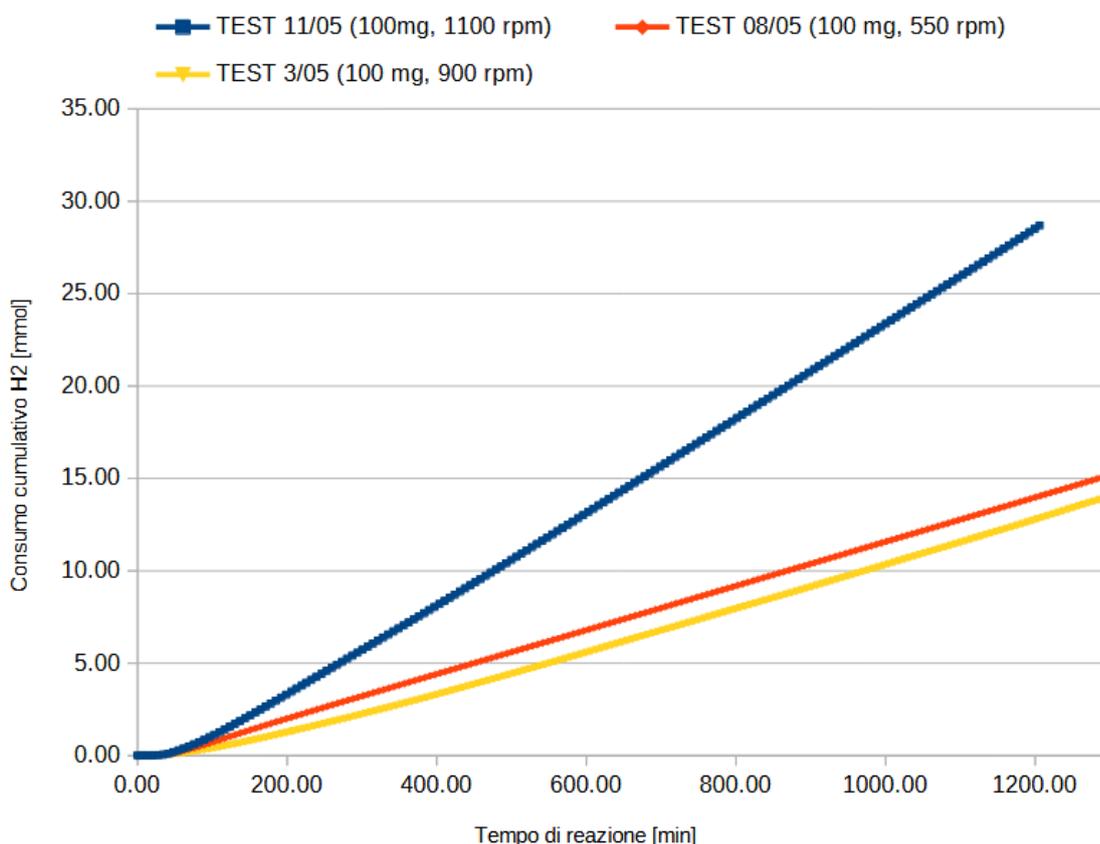


Figura 47. Prestazioni di Pd/C a diversa velocità di agitazione: 550 rpm (rosso), 900 rpm (giallo), 1100 rpm (blu).

In tutti i test catalitici, il consumo cumulativo di H₂ è lineare nel tempo. La velocità apparente della reazione per i test condotti a 550 e 900 rpm risulta pressoché la stessa e l'andamento differisce solo per la lunghezza del tempo di induzione (più lungo per il test a 900 rpm). Invece, la velocità apparente della reazione a 1100 rpm è nettamente superiore. I risultati suggeriscono che, nelle condizioni di reazione adottate, si verifichi un cambiamento di regime, da diffusivo a cinetico, tra 900 e 1100 rpm. Questa evidenza era già stata verificata in letteratura studiando la reazione di idrogenazione del cicloesene^[51], per la quale si nota un forte aumento della quantità di idrogeno consumato passando da 1200 a 1550 rpm. Di conseguenza, si può definire un "valore soglia" che definisce il passaggio tra i due regimi, ma non è possibile determinarlo a priori sulla base dei valori di letteratura, in quanto, anche a parità di condizioni di reazione, dipende dalla fluidodinamica e dalla geometria del reattore. Non è comunque necessario, in questo caso, eseguire ulteriori test catalitici per stabilire il valore soglia, perché

per confrontare la reattività di catalizzatori diversi è sufficiente essere certi di operare in condizioni cinetiche.

4.12 TEST CATALITICI A QUANTITA' VARIABILE DI CATALIZZATORE

4.12.1 Pd/C

In base al criterio sperimentale proposto da Madon e Boudart^[52], in condizioni di regime cinetico, la velocità complessiva di una reazione è direttamente proporzionale alla quantità di siti attivi. Quindi, per verificare che gli esperimenti siano condotti in condizioni cinetiche, sono stati eseguiti 2 test catalitici con 50 e 100 mg di Pd/C con velocità di rotazione dell'ancoretta di 1100 rpm (Figura 48).

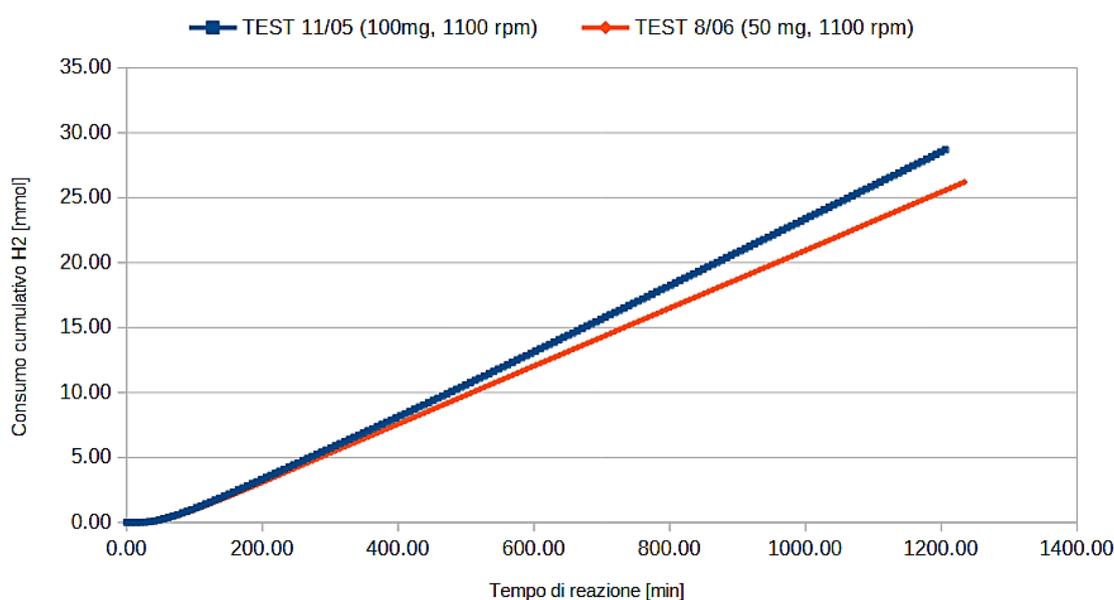


Figura 48. Prestazioni di Pd/C a diversa quantità: 50 mg (rosso) e 100 mg (blu).

Per entrambi i test catalitici, dopo un tempo di induzione della durata di circa 40 minuti, si raggiunge una situazione stazionaria, in cui il consumo di idrogeno rimane costante nel tempo. Dalla Figura 48 risulta evidente che, riducendo la quantità di catalizzatore da 100 mg a 50 mg, la velocità apparente non dimezza, bensì rimane quasi la stessa. Si è constatato, quindi, che con le modalità di test utilizzate (forma del reattore, forma dell'ancoretta magnetica, velocità di agitazione, forma dei frangiflutti, volume della fase liquida, quantità e tipologia di catalizzatore, pressione, temperatura, ecc.), si opera in condizioni di regime diffusivo.

In Figura 49, è riportata la quantità di acqua ossigenata prodotta nel tempo per i test a diversa quantità di catalizzatore Pd/C.

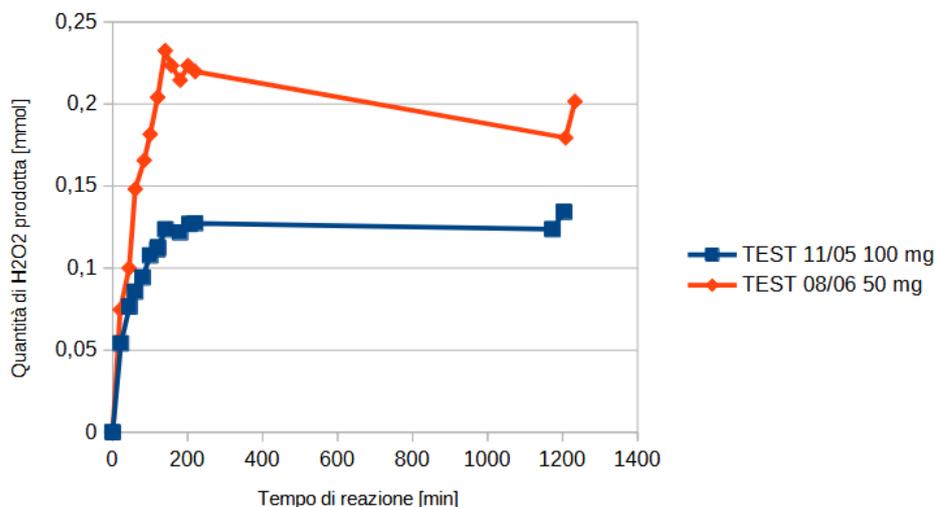


Figura 49. H₂O₂ prodotta in test eseguiti con diversa quantità di catalizzatore: 50 mg (rosso), 100 mg (blu).

L'andamento della produzione di H₂O₂ nel tempo assume la stessa forma nei due casi. All'inizio la quantità aumenta molto velocemente e alla fine del primo giorno di reazione viene raggiunto il plateau, in corrispondenza del quale la quantità di H₂O₂ prodotta e consumata si equivalgono.

Utilizzando 50 mg di catalizzatore, la quantità di acqua ossigenata prodotta aumenta di circa il doppio rispetto al test condotto con 100 mg. Probabilmente la presenza di un minor numero di siti catalitici attivi rende meno favorita la dismutazione del perossido di idrogeno prodotto.

4.12.2 Pd/pDVB-SO₃H

Il criterio sperimentale di Madon e Boudart^[52] è stato applicato anche al catalizzatore Pd/pDVB-SO₃H, che è stato perciò utilizzato in test catalitici a diverse quantità (Figura 50). In particolare, sono stati effettuati tre test, utilizzando due lotti diversi di catalizzatore per le prove con 100 mg (Tabella 8). I risultati riportati in Figura 50 indicano che le caratteristiche del reattore fanno in modo di rendere confrontabili le prestazioni di catalizzatori appartenenti a lotti differenti. Inoltre, si osserva che la velocità apparente è pressoché la stessa per test condotti con quantità diverse del catalizzatore Pd/pDVB-SO₃H, come osservato per il catalizzatore Pd/C (Paragrafo 4.13.1).

Tabella 8. Lotto di catalizzatore Pd/pDVB-SO₃H utilizzato nei diversi test catalitici.

Quantità catalizzatore	Lotto catalizzatore
50 mg	24.2.1
100 mg	23.2.3
100 mg (conferma)	24.2.1

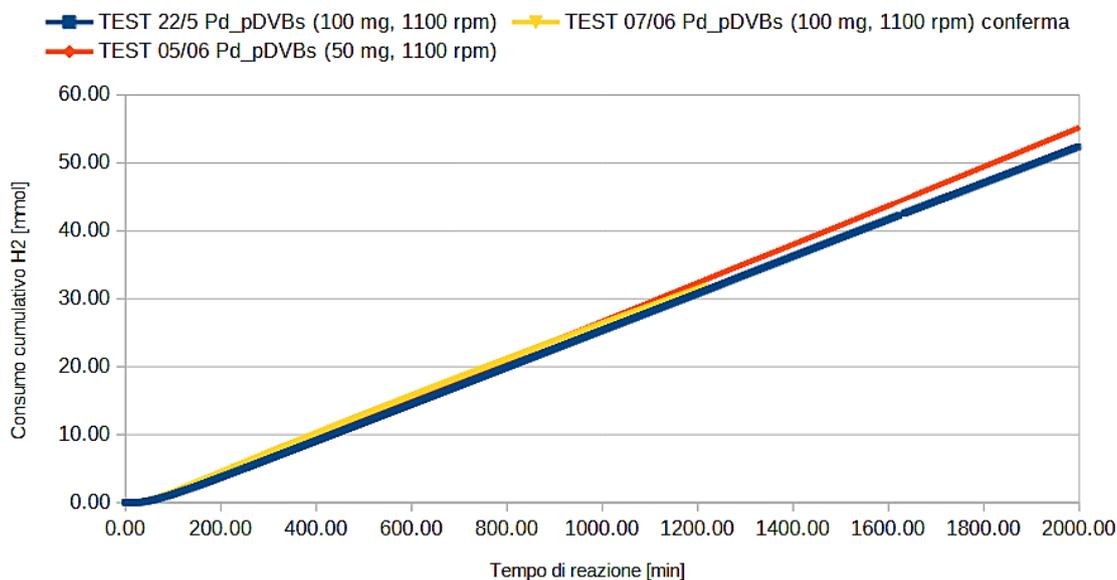


Figura 50. Prestazioni di Pd/pDVB-SO₃H a diversa quantità: 50 mg (rosso), 100 mg (blu), 100 mg (giallo, conferma).

Alla fine dei test catalitici, all'interno del liner in teflon sono stati recuperati residui solidi grossolani (Figura 51): la circostanza suggerisce che l'agitazione non sia sufficiente per disperdere completamente il catalizzatore nel solvente.



Figura 51. Residui di Pd/pDVB-SO₃H nel liner alla fine del test catalitico.

In Figura 52 sono riportate le moli di acqua ossigenata prodotte, in funzione del tempo, per i test con diverse quantità di catalizzatore.

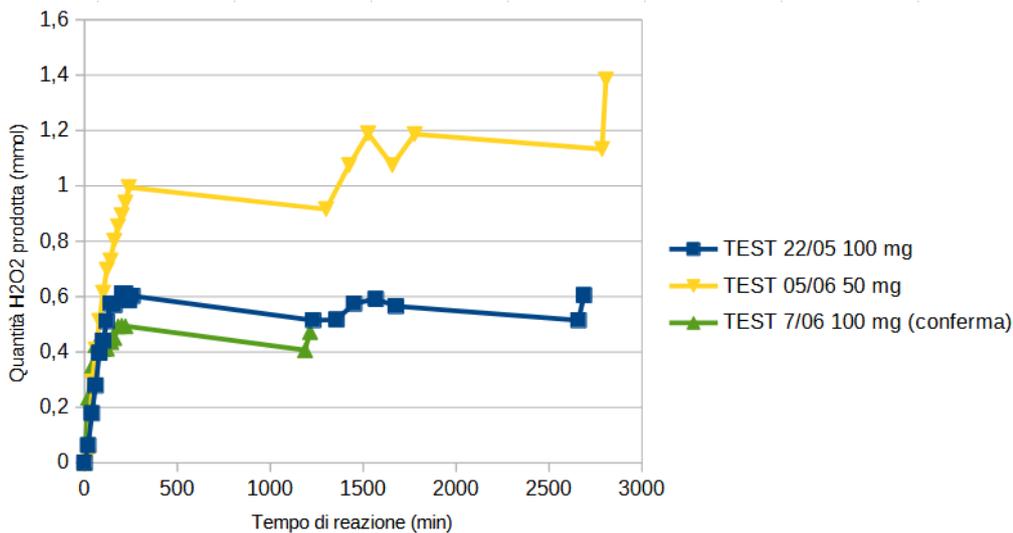


Figura 52. H₂O₂ prodotta in test eseguiti con diversa quantità di catalizzatore Pd/pDVB-SO₃H: 50 mg (giallo), 100 mg (blu) e 100 mg (verde, conferma).

Analogamente alle prove con Pd/C, la quantità di H₂O₂ prodotta con 50 mg di catalizzatore risulta il doppio rispetto a quella ottenuta con 100 mg, verosimilmente a causa della minor incidenza della reazione di dismutazione di H₂O₂.

4.13 TEST CATALITICI A PRESSIONE AMBIENTE

Dopo aver constatato che con tale geometria del reattore, le prove catalitiche vengono condotte in condizioni di regime diffusivo, è stato deciso di effettuare dei test a pressione ambiente. Infatti, poiché aumentando la pressione, l'idrogeno viene consumato più velocemente, per riuscire a condurre un test in condizioni cinetiche è necessario aumentare la sua velocità di diffusione verso i siti catalitici. In condizioni di pressione ambiente, il campionamento della fase liquida è possibile grazie alle perdite di carico che si generano all'interno del reattore: affinché i gas possano fluire attraverso il reattore, è necessario applicare una pressione di 0.10 bar, che è sufficiente per far fluire la miscela di reazione attraverso il ramo di prelievo.

Al fine di migliorare la diffusione dei gas nella fase liquida, sono state apportate alcune modifiche al reattore. Inizialmente, è stato individuato, tra quelli disponibili, l'agitatore magnetico che permette di raggiungere velocità di rotazione più elevata all'ancoretta al neodimio. La scelta è ricaduta su un agitatore in grado di raggiungere la velocità di 1300 rpm, mantenendo regolare il moto dell'ancoretta.

Il consumo cumulativo di H₂ nel tempo, per i test condotti nelle stesse condizioni di reazione con il catalizzatore di riferimento Pd/C nei due reattori, è riportato in Figura 53.

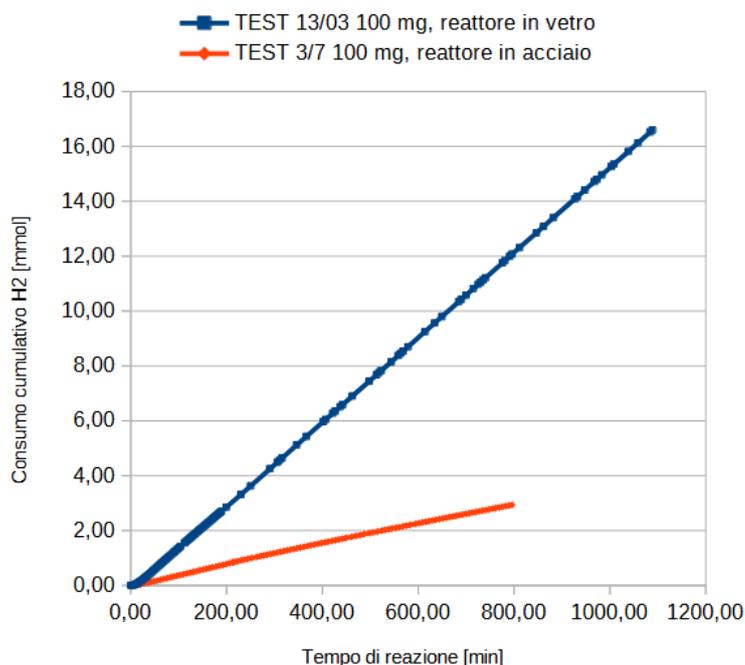


Figura 53. Prestazioni di Pd/C per i test catalitici condotti nelle stesse condizioni di reazione nel reattore in vetro (blu) e nel reattore in acciaio (rosso).

Al termine del periodo di induzione, il consumo orario di H₂ per il test condotto nel reattore in vetro risulta di 0.015 mmol/h, mentre per il test condotto nel reattore in acciaio è nettamente più basso e arriva a 0.04 mmol/h. Risulta ragionevole assumere che la quantità di gas disciolta nel reattore in acciaio sia più bassa di quella che si riesce a sciogliere nel reattore in vetro. Di conseguenza, saranno apportate alcune modifiche (Paragrafi 4.13.2 – 4.13.4) al reattore in acciaio per aumentare il consumo orario di idrogeno.

Il valore del consumo orario di H₂ per il catalizzatore Pd/C registrato nel test condotto nel reattore di vetro viene utilizzato come riferimento per i successivi test catalitici eseguiti con il reattore in acciaio. Questo perché il reattore in vetro è già stato ottimizzato nel corso degli anni ed è stato verificato che operi in condizioni di regime cinetico. Conseguentemente, in questo reattore è possibile affermare che la velocità del consumo di idrogeno è la velocità della reazione sulla superficie delle nanoparticelle di palladio. Qualora le modifiche del reattore in acciaio portino a raggiungere condizioni cinetiche, l'andamento del consumo orario di idrogeno dovrà essere simile a quella del reattore in vetro, nelle stesse condizioni di reazione.

4.13.1 TEST CATALITICI CON QUANTITA' VARIABILI DI CATALIZZATORE

Per constatare se, anche a pressione ambiente, la velocità di consumo di H₂ osservata corrisponda alla velocità sulle nanoparticelle di palladio oppure alla velocità di diffusione dei gas reagenti dalla fase gassosa ai siti catalitici, è stato applicato nuovamente il criterio sperimentale di Madon e Boudart^[52]. In Figura 54, sono riportati i risultati dei test catalitici effettuati con 25, 50 e 100 mg di Pd/C.

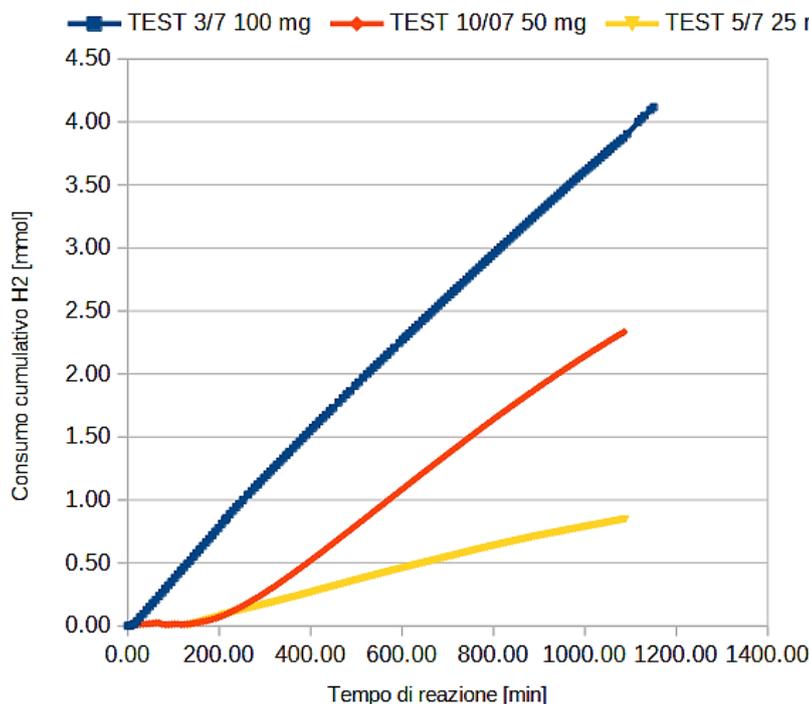


Figura 54. Prestazioni di Pd/C a diverse quantità di catalizzatore: 25 mg (giallo), 50 mg (rosso) e 100 mg (blu).

Al termine di un periodo di induzione di durata variabile, in funzione della quantità del catalizzatore utilizzata, si raggiunge una situazione stazionaria, in cui il consumo istantaneo di idrogeno rimane costante nel tempo. Questo valore può essere ricavato dalla pendenza della retta che interpola il consumo cumulativo di H₂ in funzione del tempo (Figura 54). La durata del periodo di induzione e del consumo orario di H₂ in funzione della quantità di catalizzatore sono riportati in Tabella 9.

Tabella 9. Consumo orario di H₂ in funzione della quantità di catalizzatore Pd/C.

Quantità catalizzatore	Inizio tratto lineare [min]	consumo H ₂ [mmol/h]	Consumo orario H ₂ normalizzato
25 mg	300	0.058	1

50 mg	300	0.124	2.1
100 mg	40	0.246	4.2

Il consumo orario di H₂ normalizzato è stato calcolato dividendo i valori del consumo orario di H₂ per il valore più piccolo trovato (0.058 mmol/h).

Il consumo orario di H₂ normalizzato rispetto al valore ottenuto con 25 mg di Pd/C (Tabella 9), indica che gli esperimenti sono stati condotti in condizioni di regime cinetico, perché la velocità di consumo di idrogeno dipende linearmente dalla quantità di catalizzatore utilizzata.

Il periodo di induzione risulta essere più lungo per i test condotti con 25 e 50 mg di catalizzatore rispetto a quello con 100 mg. Poiché la quantità di catalizzatore cambia e il flusso dei gas reagenti alimentati rimane lo stesso, è verosimile che sia necessario più tempo affinché il catalizzatore raggiunga la sua forma stabile nell'ambiente di reazione.

Purtroppo non è stato possibile verificare anche per il catalizzatore Pd/pDVB-SO₃H se le condizioni di reazione siano cinetiche o diffusive. Tuttavia, poiché le dimensioni dei pori del materiale pDVB-SO₃H sono di dimensioni decisamente maggiori rispetto a quelli microporosi del carbone attivo (Paragrafo 4.1), la diffusione dei reagenti gassosi all'interno dei pori del catalizzatore supportato sulla resina mesoporosa è certamente più facilitata. Di conseguenza, poiché è possibile ottenere un regime cinetico con un catalizzatore microporoso, a maggior ragione un catalizzatore mesoporoso è atteso operare in regime cinetico, nelle medesime condizioni di reazione.

4.13.2 SOSTITUZIONE DEI FRANGIFLUTTI

I frangiflutti (o baffle) sono parte integrante del sistema di miscelazione perché, migliorando il mescolamento, favoriscono il trasferimento di calore (se necessario) e aumentano la velocità di diffusione dei reagenti. Inoltre, minimizzano la formazione del vortice creato dall'agitazione dell'ancoretta magnetica, aumentando la stabilità meccanica. In Figura 55^[53], è riportata, attraverso delle linee di flusso, la velocità del solvente mediata nel tempo utilizzando uno e due baffle a diverse velocità di rotazione dell'ancoretta magnetica.

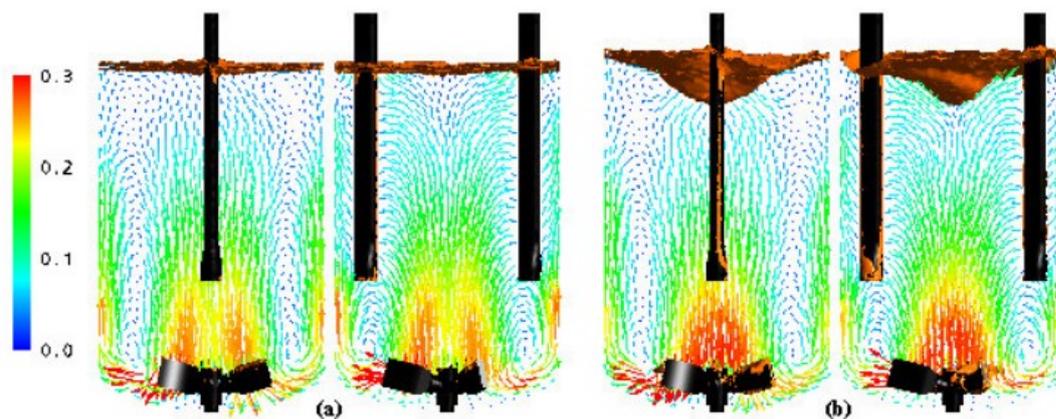


Figura 55. Linee di flusso che rappresentano la velocità del solvente mediata nel tempo utilizzando 1 o 2 baffle alla velocità di (a) 100 rpm e (b) 200 rpm.

In Figura 55, si nota che la velocità di rotazione dell'ancoretta magnetica e la presenza di uno o più baffle influenzano il tipo di vortice che si forma in termini di altezza e ampiezza. Ci sono diversi tipi di baffle che possono essere utilizzati (Figura 56^[54]), i quali differiscono per numero, forma e posizione e a seconda di quali vengono scelti si possono avere risultati differenti nei test catalitici.

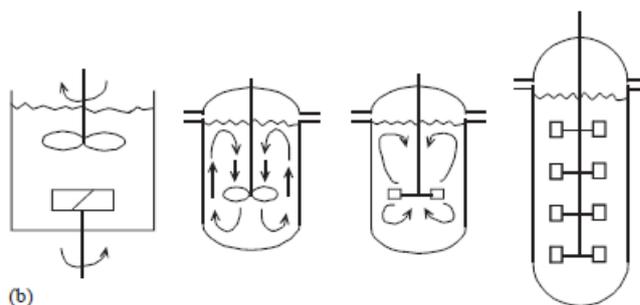


Figura 56. Reattori batch con diverse configurazioni di baffle.

Non è possibile però conoscere a priori quale sia il migliore design da utilizzare, perché dipende dalle caratteristiche del processo e del prodotto che si forma. Inoltre, è necessario scegliere una tipologia di baffle che sia compatibile con il reattore disponibile. Ad esempio, nel caso del reattore utilizzato in questa Tesi, realizzare degli elementi sulle pareti interne del liner in teflon è complicato e sulla testa del reattore lo spazio è limitato. Per quest'ultimo motivo, ad esempio gli ultimi baffle rappresentati in Figura 56 non possono essere utilizzati. I frangiflutti in teflon (Figura 40) sono stati, perciò, sostituiti con frangiflutti in acciaio che presentano la stessa forma di quelli impiegati nel reattore in



Figura 57. Frangiflutti in acciaio.

vetro (Figura 57). In questa conformazione, il disco di teflon sul quale sono fissati i frangiflutti viene appoggiato sul fondo del liner e l'ancoretta viene posizionata sopra il disco stesso, tra gli elementi in acciaio.

Le prestazioni del catalizzatore Pd/C dopo aver apportato questa modifica, che nelle intenzioni iniziali dovrebbe incrementare la solubilità della fase gassosa nel metanolo, sono riportate in Figura 58.

Si osserva che la velocità del consumo di H₂ per il test eseguito in presenza dei nuovi frangiflutti è più bassa rispetto a quando il test viene condotto con i baffle in teflon con forma "a paletta" visibili in Figura 40. Di conseguenza, i test successivi saranno effettuati utilizzando questi ultimi.

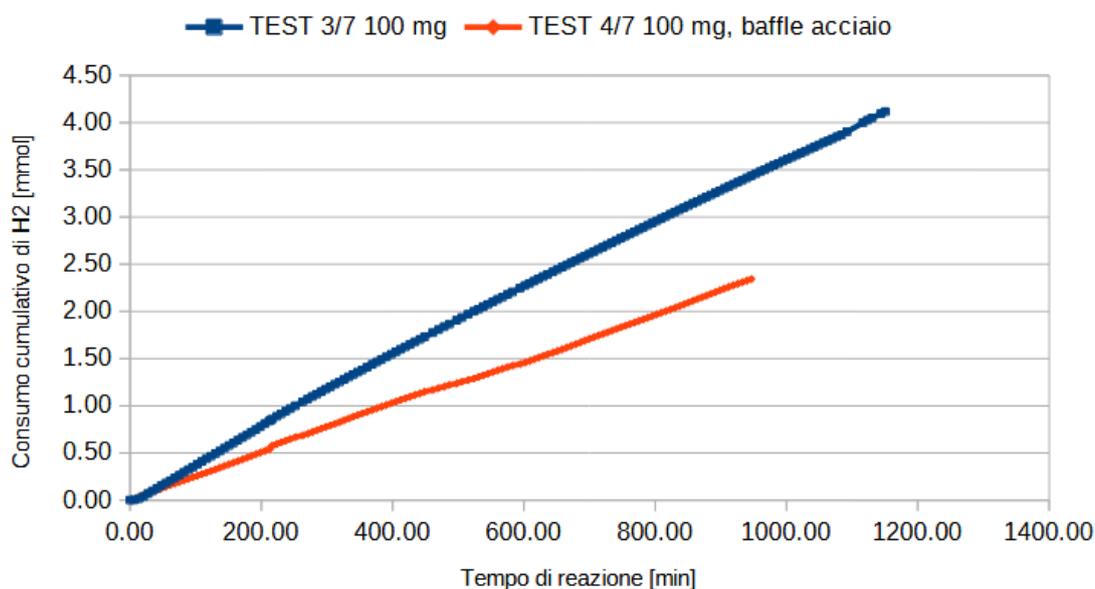


Figura 58. Prestazioni di Pd/C con diversi baffle: in teflon (blu) e in acciaio (rosso).

4.13.3 SOSTITUZIONE SETTO POROSO CENTRALE

Poiché la velocità di dissoluzione dei gas nella fase liquida dipende dalla dimensione delle bolle con cui vengono introdotti nel solvente, il setto poroso (o sparger) G2 che permette l'alimentazione dei gas è stato sostituito con uno a porosità minore (G4). In questo modo, si creano bolle di gas più piccole nella fase liquida. Il setto poroso con cui termina la via del prelievo all'interno del reattore non è invece stato sostituito, perché non ha alcuna influenza sulla velocità di diffusione dei gas, ma permette soltanto di rimuovere le particelle di catalizzatore più grandi durante il campionamento della miscela di reazione. Le prestazioni del catalizzatore Pd/C in presenza del nuovo setto poroso centrale sono riportate in Figura 59.

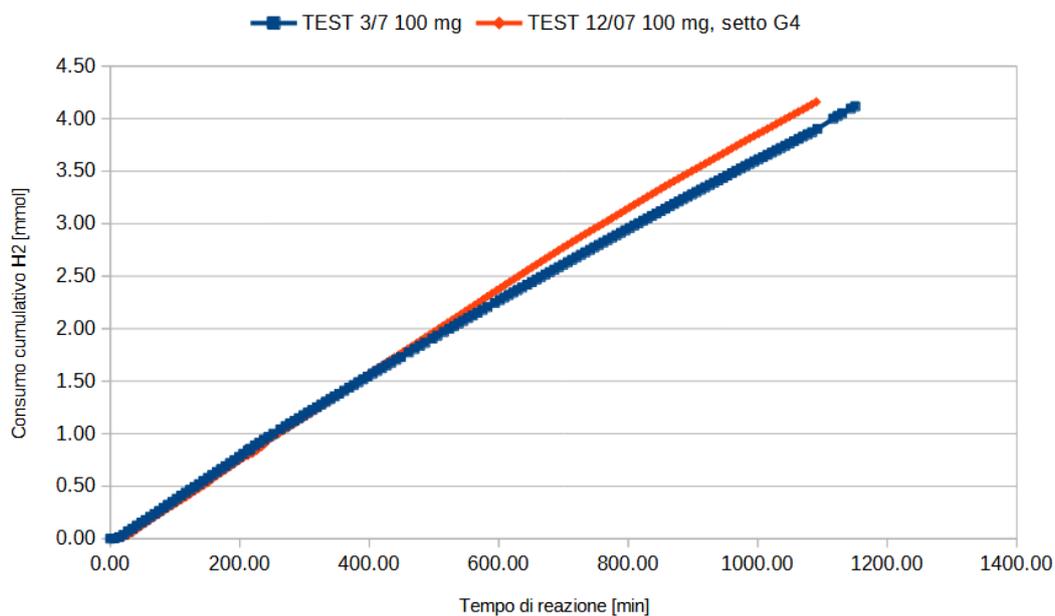


Figura 59. Prestazioni del catalizzatore Pd/C in presenza: del setto poroso G2 (blu) e del setto poroso G4 (rosso).

Si può notare che la velocità di consumo di idrogeno è molto simile in entrambi i test e risulta leggermente più alta per il test catalitico condotto con lo sparger con porosità minore. L'effetto della diversa porosità del setto attraverso il quale vengono alimentati i gas risulta perciò limitato. In ogni caso, lo sparger con porosità G4 verrà utilizzato anche nei test successivi.

4.13.4 MODIFICA DESIGN ANCORETTA MAGNETICA

Oltre a cercare di migliorare le prestazioni del catalizzatore modificando il design dei frangiflutti è stato studiato l'effetto della diversa forma dell'ancoretta magnetica sul consumo di H₂. In particolare, l'ancoretta al neodimio scelta inizialmente per i test (di diametro 3 cm e altezza 1 cm, Figura 60a) è stata sostituita con un'ancoretta molto più grande a forma di prisma triangolare avente base di lato 2.5 cm e altezza di 4 cm (Figura 60b).

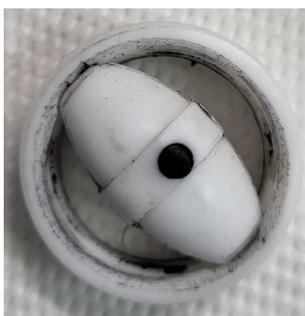


Figura 60a. Ancoretta al neodimio originale.



Figura 60b. Ancoretta triangolo

Quest'ultima ancoretta, grazie alla superficie di contatto elevata con il fondo del contenitore, viene tipicamente utilizzata per poter esercitare un'agitazione molto vigorosa in sospensioni contenenti quantità elevate di solidi, che rendono difficoltosa la rotazione.

Le prestazioni del catalizzatore Pd/C nei test condotti con le due ancorette sono riportate in Figura 61.

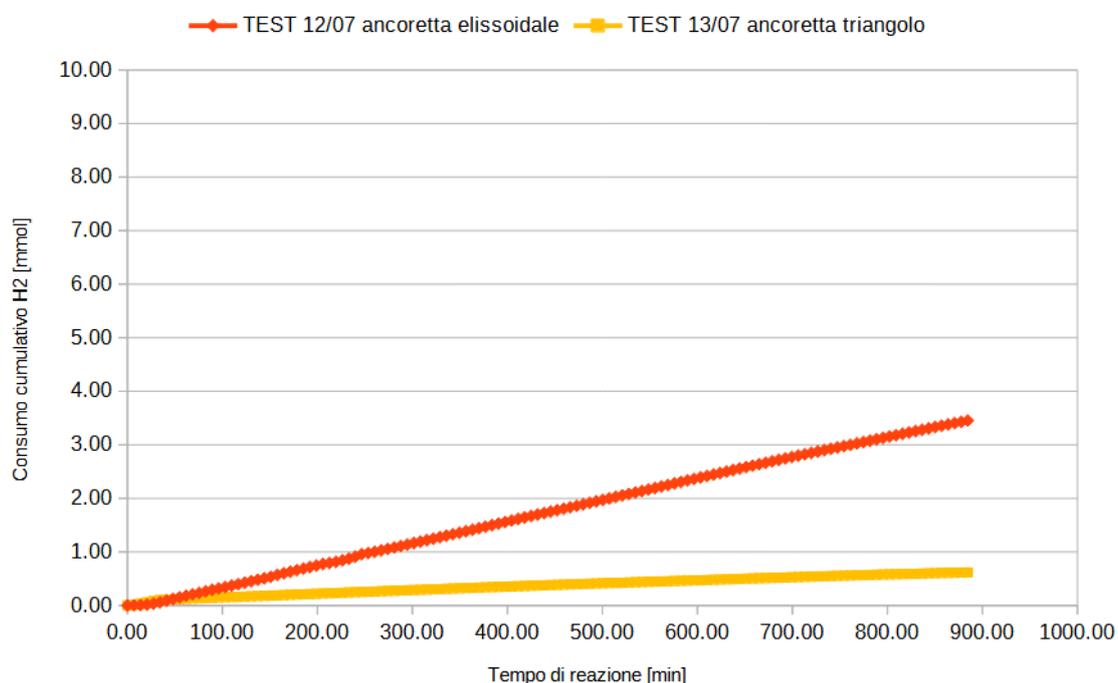


Figura 61. Prestazioni del catalizzatore Pd/C in presenza dell'ancoretta ellissoidale e dell'ancoretta a forma di prisma trigonale.

Agitare la miscela di reazione con l'ancoretta a forma di prisma trigonale comporta un abbassamento notevole della velocità del consumo di idrogeno. L'andamento registrato è dovuto alla diversa fluidodinamica che si realizza all'interno del reattore, che dipende dalla tipologia dell'ancoretta, ma anche dai frangiflutti. Alla fine del test, quando il reattore viene aperto, i frangiflutti sono stati spinti in alto, dalla forte agitazione esercitata dell'ancoretta prismatica trigonale, fino a toccare la testa del reattore (Figura 62): questa posizione assunta dai frangiflutti durante il test ha verosimilmente ostacolato l'agitazione della miscela, rispetto a quando viene utilizzata l'ancoretta ellissoidale.



Figura 62. Posizione dei frangiflutti all'apertura del reattore

Per evitare che i frangiflutti si spostino durante il test catalitico, influenzando negativamente l'agitazione della miscela di reazione, sono stati eseguiti due esperimenti senza frangiflutti, con l'ancoretta ellissoidale e quella a forma di prisma triangolare. Essi sono riportati in Figura 63.

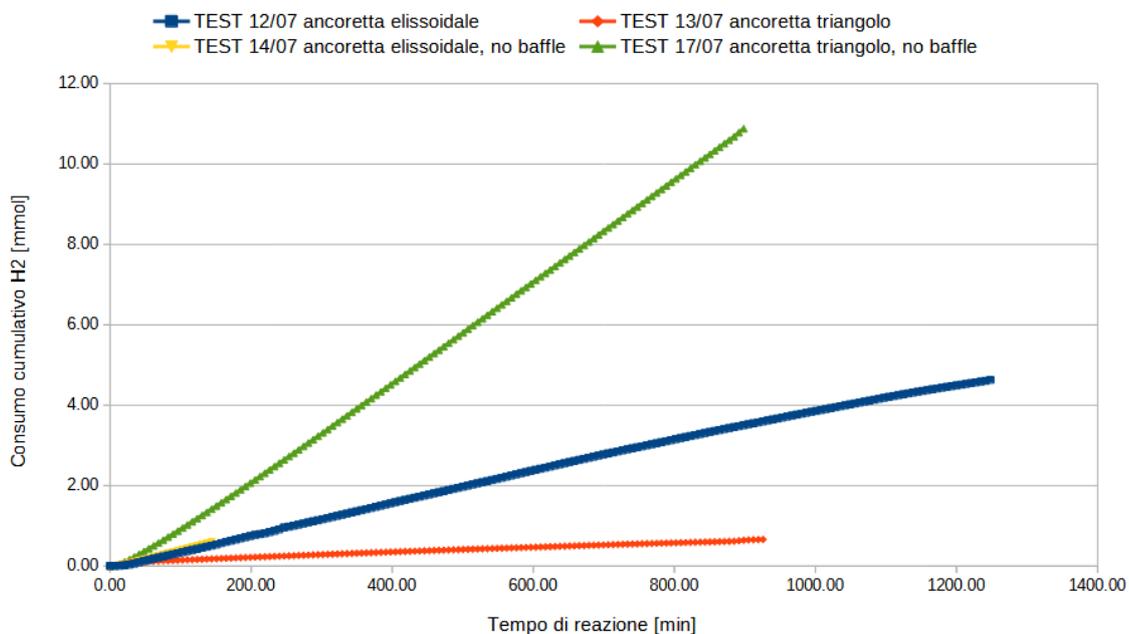


Figura 63. Prestazioni del catalizzatore Pd/C in presenza dell'ancoretta originale e dell'ancoretta triangolo con e senza baffle.

In assenza di frangiflutti, la velocità del consumo di idrogeno, quando viene utilizzata l'ancoretta ellissoidale è la stessa registrata in presenza dei frangiflutti. Al contrario, con l'ancoretta a forma di prisma triangolare, quando i frangiflutti vengono rimossi, il consumo cumulativo di idrogeno aumenta notevolmente. Questo risultato è dovuto all'aumento della turbolenza della miscela di reazione, indotta dall'ancoretta di forma prismatica trigonale, che viene ostacolata dallo spostamento dei baffle osservato chiaramente a fine test: la rimozione dei baffle permette, perciò di ottenere con l'ancoretta prismatica una velocità di consumo di H₂ superiore a quella che si registra con l'ancoretta ellissoidale in presenza di frangiflutti.

4.13.5 TEST DI RIFERIMENTO

In Figura 64 è riportato il consumo cumulativo di H₂ registrato nei test con Pd/C a pressione ambiente con il reattore in vetro e con il reattore in acciaio, utilizzando in quest'ultimo l'ancoretta prismatica trigonale in assenza di frangiflutti (Paragrafo 4.13.4).

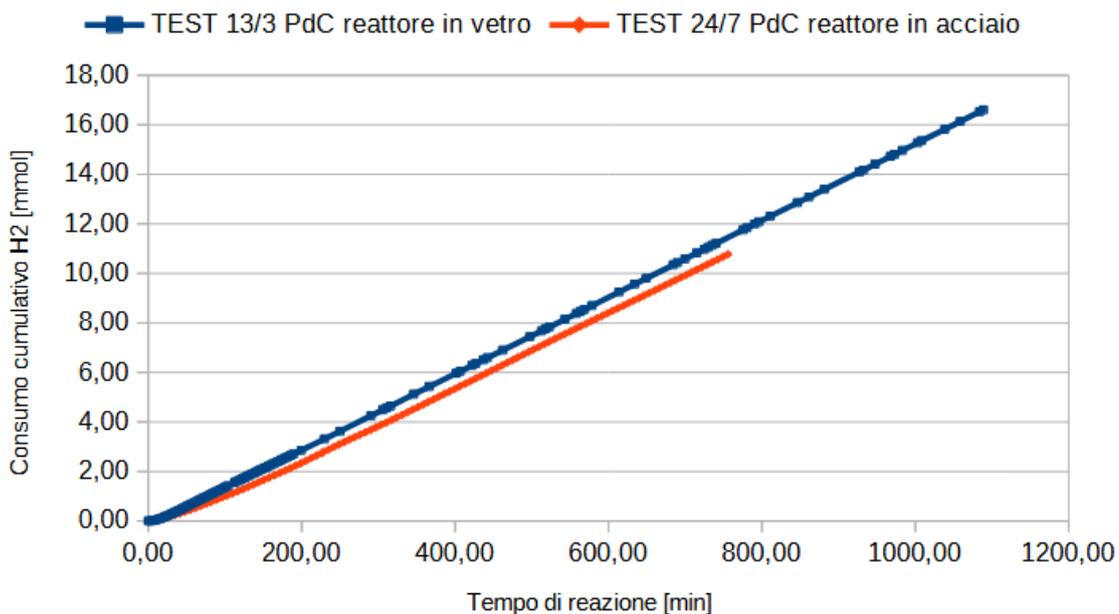


Figura 64. Prestazioni di Pd/C nel reattore in vetro (blu) e nel reattore in acciaio (rosso).

Nelle condizioni di reazione realizzate nel reattore in acciaio, la velocità di consumo di idrogeno risulta molto prossima a quella registrata con il reattore in vetro.

L'andamento della quantità di H₂O₂ prodotta nel tempo per i test eseguiti nelle stesse condizioni nei due reattori è rappresentato in Figura 65.

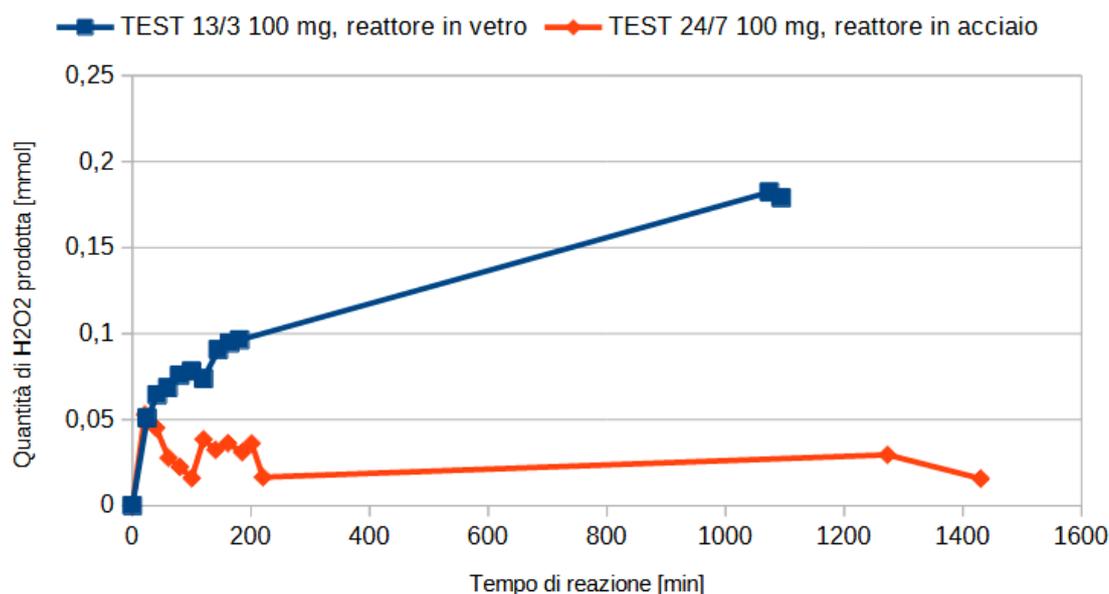


Figura 65. H₂O₂ prodotta nei due reattori nelle stesse condizioni di reazione.

La quantità di acqua ossigenata prodotta in entrambi i test è molto limitata e risulta perciò difficile da razionalizzare. Tenendo conto della produttività molto bassa registrata in entrambi i test, la quantità più limitata di H₂O₂ ottenuta con il

reattore in acciaio (circa 0.04 mmol) rispetto al reattore in vetro potrebbe essere dovuta alla decomposizione di H_2O_2 nelle parti metalliche della linea di prelievo. Sebbene il consumo di H_2 ottenuto con il reattore in acciaio utilizzando l'ancoretta prismatica in assenza di frangiflutti sia molto prossimo a quello registrato con il reattore in vetro, nel quale la reazione avviene in regime cinetico^[41], è stato svolto un ulteriore test per verificare se fosse possibile aumentare ulteriormente il consumo orario di idrogeno. In particolare, sono stati utilizzati frangiflutti con un design diverso rispetto a quelli già utilizzati (Figura 40). Nel dettaglio, i baffle sono gli stessi utilizzati nelle prove con l'ancoretta ellissoidale e vengono agganciati ad un anello di teflon più piccolo che può essere agganciato al setto poroso centrale (Figura 66). Durante la reazione, i frangiflutti si allontanano verso le pareti del liner per effetto della turbolenza della miscela, indotta dall'ancoretta prismatica che gira immediatamente sotto il setto poroso. Le prestazioni del catalizzatore Pd/C in presenza di questi nuovi frangiflutti in presenza dell'ancoretta prismatica sono presentati in Figura 67.



Figura 66. Nuovo design per i frangiflutti.

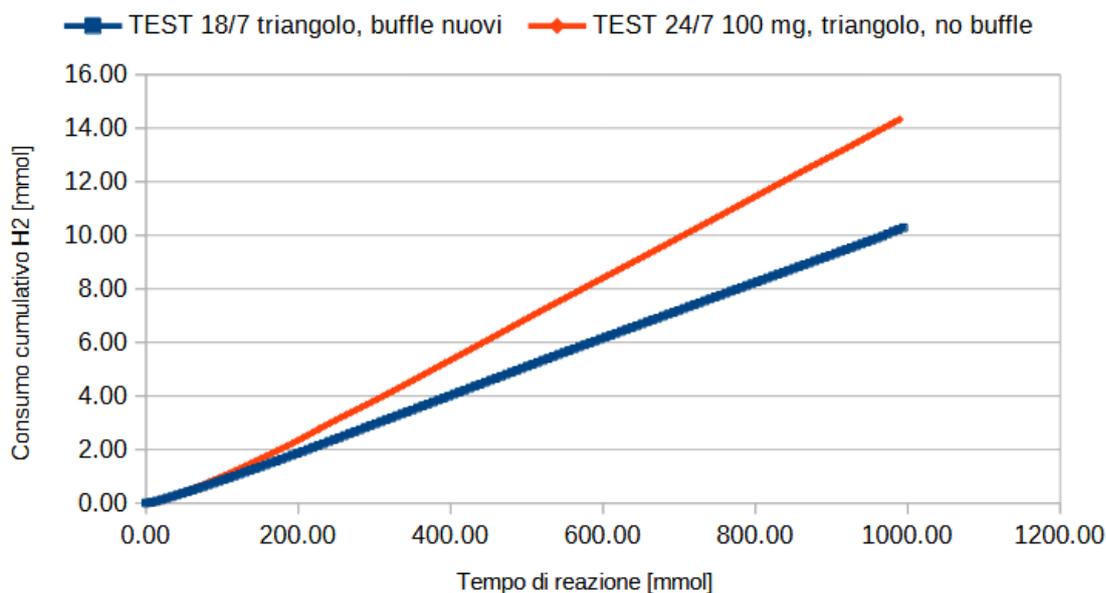


Figura 67. Prestazioni di Pd/C in presenza dei nuovi frangiflutti.

Si nota che il consumo cumulativo di H_2 nel tempo è nettamente più basso rispetto a quello che si ottiene durante il test eseguito in assenza di frangiflutti.

I test catalitici successivi saranno quindi condotti agitando la soluzione con l'ancoretta a forma di prisma a base triangolare e in assenza di frangiflutti. Per verificare che in queste condizioni i test a pressione ambiente avvengano in regime cinetico, è stato condotto un test catalitico con 50 mg di catalizzatore Pd/C (Figura 68).

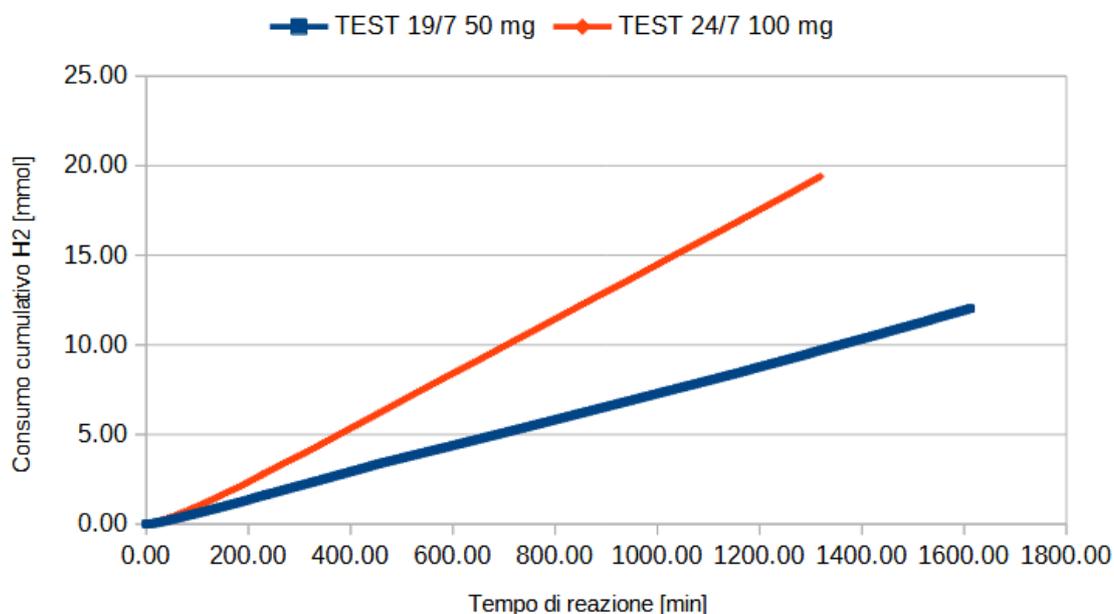


Figura 68. Prestazioni di Pd/C a quantità variabile di catalizzatore: 50 mg (blu) e 100 mg (rosso).

Dalla pendenza della retta che interpola i punti sperimentali, dopo il periodo di induzione, si determina il consumo orario di H₂ (Tabella 10).

Tabella 10. Consumo orario di H₂ in funzione della quantità di catalizzatore Pd/C.

Quantità catalizzatore	Consumo orario H ₂ [mmol/h]	Consumo orario H ₂ normalizzato
50 mg	0.427	1
100 mg	0.881	2.1

La normalizzazione avviene dividendo il valore del consumo orario di H₂ per il valore trovato nel test condotto con 50 mg di catalizzatore (0.427 mmol/h).

Dimezzando la quantità di catalizzatore, dimezza anche la velocità di consumo di idrogeno. In base al criterio sperimentale di Madon e Boudart^[52], quindi, a pressione ambiente nelle condizioni fluidodinamiche scelte, i test catalitici avvengono in regime cinetico.

4.14 TEST CATALITICI IN PRESSIONE

4.14.1 Pd/C

Dopo aver verificato che a pressione ambiente, in seguito alle modifiche al reattore descritte nei Paragrafi 4.13.2 – 4.13.4, i test catalitici decorrono in regime cinetico, si è deciso di effettuare esperimenti alla pressione di 2.50 bar. È necessario ricordare che, a pressioni maggiori di quella ambiente, i gas reagenti vengono consumati più velocemente e di conseguenza bisogna discioglierli nel solvente in modo ancora più efficiente rispetto a pressione ambiente. In Figura 69 si riporta l'andamento del consumo cumulativo di idrogeno nel tempo per i test condotti a 2.50 bar a quantità variabile di catalizzatore. I due test catalitici sono stati ripetuti una seconda volta per valutarne la riproducibilità.

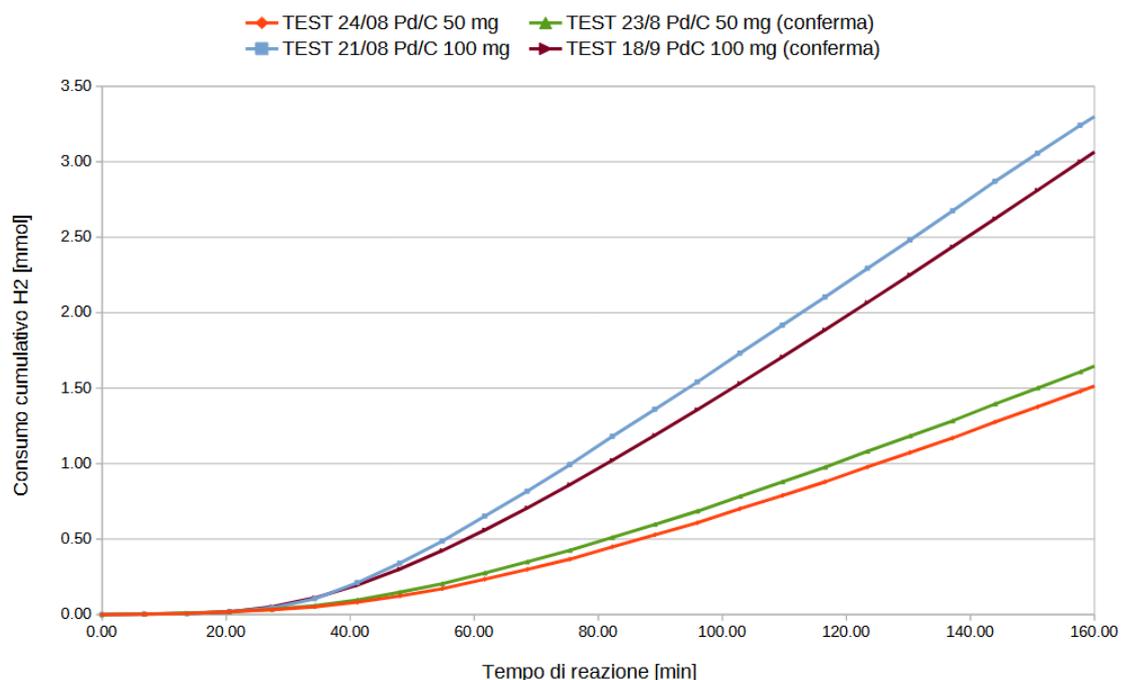


Figura 69. Prestazioni di Pd/C in quantità variabile a 2.5 bar.

Si nota che, dopo il periodo di induzione, il consumo di idrogeno risulta costante nel tempo. Per valutare la velocità con cui viene consumato, viene calcolata e registrata in Tabella 11 la pendenza delle rette che interpolano i punti sperimentali.

Tabella 11. Consumo orario di H_2 in funzione della quantità di catalizzatore.

Quantità catalizzatore	Inizio tratto lineare	Consumo orario H_2 [mmol/h]	Consumo orario H_2 normalizzato

50 mg	80'	0.799	1
50 mg (conferma)	80'	0.831	1.04
100 mg	60'	1.657	2.07
100 mg (conferma)	70'	1.605	2.01

I risultati ottenuti sono riproducibili perché lo scarto tra il consumo orario di H₂ (Tabella 11) del test, con 50 o 100 mg di catalizzatore, e di quello corrispondente di conferma risulta circa del 3%. Inoltre, la velocità apparente della reazione varia linearmente con la quantità di catalizzatore utilizzata. Di conseguenza, in base al criterio sperimentale di Madon e Boudart^[52], è possibile affermare che, nelle condizioni attuali di reazione e fluidodinamica, il processo decorre in regime cinetico.

Concluso il test catalitico di conferma condotto con 100 mg di Pd/C, il reattore è stato aperto ed è stato osservato che una frazione del catalizzatore è stata trasferita sulla parte superiore dell'apposito contenitore (Figura 70) a causa della violenta agitazione della miscela di reazione. Poiché questa superficie non si trova immersa all'interno della miscela, è possibile che il catalizzatore sia stato bagnato dal solvente in modo molto limitato e che abbia promosso la reazione tra H₂ e O₂ in condizioni gas-solido. Se si utilizzasse Pd/pDVB-SO₃H questo tipo di processo catalitico non può avvenire, in quanto allo stato secco il sistema poroso è collassato (anche se non completamente) e le nanoparticelle di palladio non sono accessibili. Perciò il catalizzatore non è reattivo se non viene rigonfiato in un solvente opportuno. Al contrario, il carbone attivo è un supporto microporoso e le nanoparticelle sono raggiungibili dai gas reagenti anche se il catalizzatore è allo stato secco, condizioni in cui la reazione tra H₂ e O₂ avviene molto più velocemente. La diversa reattività di Pd/C e Pd/pDVB-SO₃H allo stato secco è una delle fonti di irriproducibilità difficilmente prevedibili ed evitabili che si possono verificare durante un test catalitico, nelle condizioni sviluppate in questo lavoro di Tesi. Inoltre, a differenza del reattore in vetro, il nuovo reattore sviluppato è in acciaio



Figura 70. Frazione del catalizzatore trasferita sulla superficie superiore dell'apposito contenitore.

e non è possibile osservare lo stato della miscela di reazione e del catalizzatore durante un test. Si può considerare come esempio il test catalitico numero 3 (Figura 41), durante il quale si osserva un cambiamento di pendenza della curva di consumo cumulativo di H₂: in questo caso, non è stato possibile identificare chiaramente la causa del cambiamento del comportamento catalitico, perché all'apertura del reattore l'aspetto della miscela di reazione era identico a quelle dei test precedenti.

4.14.2 Pd/pDVB-SO₃H

In Figura 71 è riportato l'andamento del consumo cumulativo di idrogeno nel tempo con 100 mg di Pd/pDVB-SO₃H, in metanolo, alla pressione di 2.5 bar.

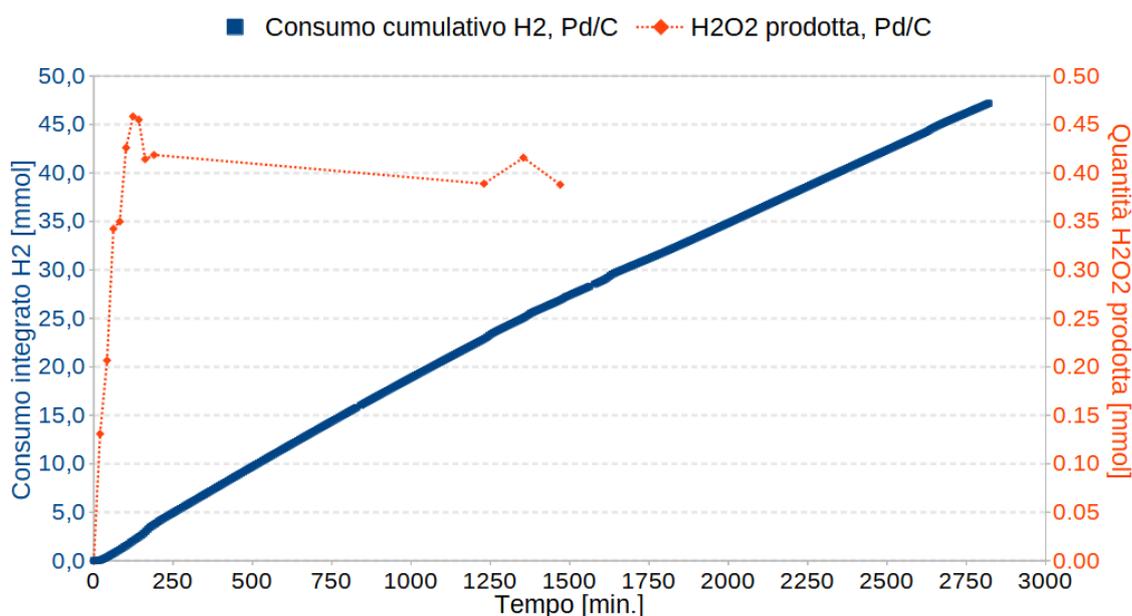


Figura 71. Prestazioni di Pd/pDVB-SO₃H a 2.5 bar.

Si nota che l'andamento del consumo cumulativo di idrogeno non è perfettamente lineare e si notano alcuni artefatti sperimentali dovuti alla perturbazione dell'ambiente di reazione durante il campionamento della miscela di reazione. Infatti, ogni qualvolta il rubinetto veniva aperto, erano necessari circa 3-4 minuti per raccogliere il campione di miscela di reazione. Nel frattempo, però, il gas continuava a fuoriuscire dal reattore, portando a un aumento apparente del consumo cumulativo di H₂. Inizialmente è stato ipotizzato che il setto poroso per il prelievo

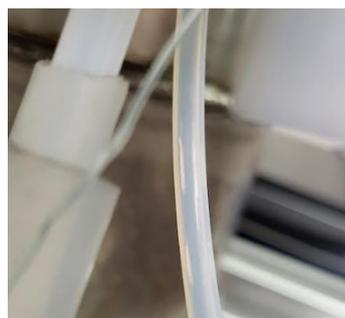


Figura 72. Presenza di due tagli sul tubo di teflon a cui è agganciato il setto poroso del prelievo.

potesse essere parzialmente otturato, ma, all'apertura del reattore, è stato osservato che la linea di prelievo in teflon presentava due piccoli tagli (Figura 72). Questo comunque non costituisce un problema nella valutazione delle prestazioni del catalizzatore, perché la velocità della reazione, data dalla pendenza del tratto lineare, non viene influenzata in modo significativo. Gli stessi artefatti sperimentali si notano quando vengono condotti i test a pressione ambiente con quantità piccole di catalizzatore (25 e 50 mg, Figura 54): in questo caso i consumi di idrogeno sono così bassi da rendere visibile la perturbazione data dal prelievo.

Alla fine del secondo giorno, non è stato più possibile campionare la fase liquida, dunque è stato seguito soltanto il consumo di idrogeno. In Figura 71, si può osservare che la quantità di acqua ossigenata prodotta aumenta notevolmente nelle prime ore dall'inizio del test catalitico per raggiungere il massimo a circa 0.45 mmol. Dopo circa 200 minuti, si registra una leggera diminuzione della produzione.

4.14.3 EFFETTO DELLA PRESSIONE

Per verificare l'effetto dell'aumento della pressione, si riportano in Figura 73 e in Tabella 12 le prestazioni di Pd/C a pressione ambiente e alla pressione di 2.5 bar.

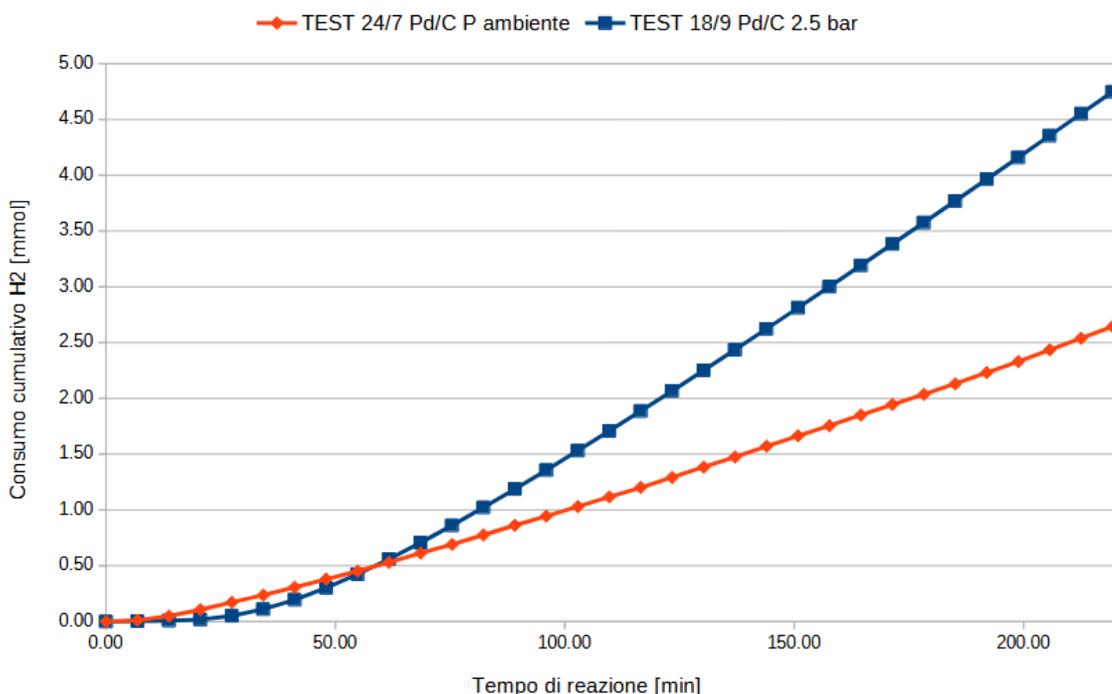


Figura 73. Consumo cumulativo di Pd/C nel tempo a pressione ambiente e a 2.5 bar.

Entrambi gli andamenti presentano un periodo di induzione iniziale, al termine del quale si raggiunge una situazione di equilibrio, in cui il consumo istantaneo di idrogeno rimane costante per tutta la durata del test. Il periodo di induzione termina a circa 30 minuti per il catalizzatore che si trova a pressione ambiente, mentre si protrae fino a 60 minuti quando la pressione di reazione è di 2.5 bar. Al termine del tempo di induzione, si osserva che il consumo orario di idrogeno nel test condotto a pressione ambiente risulta di 0.881 mmol/h, mentre per il test condotto a 2.5 bar è di 1.605 mmol/h. Il consumo orario di H₂ portando il sistema in pressione è dunque maggiore, in particolare è 1.82 volte superiore rispetto a quello che si ottiene a pressione ambiente. Infatti, a pressioni maggiori di quella atmosferica si riescono a solubilizzare maggiori quantità di gas nel solvente di reazione, in accordo con la legge di Henry (equazione 19) che prevede una dipendenza lineare tra le due grandezze.^[43] In condizioni di pressione più elevata, il catalizzatore ha a disposizione una quantità di H₂ (reagente limitante) più elevata per la reazione.

Tabella 12. Prestazioni di Pd/C a pressione ambiente e a 2.5 bar (100 mg cat., 25°C, flusso H₂= 1 mL/min, flusso O₂= 24 mL/min) a 40, 100 e 180 minuti di reazione.

	Conversione (%)			TOF (h ⁻¹)		
	40'	100'	180'	40'	100'	180'
Pd/C P ambiente	18.25	24.52	27.96	48.79	65.53	70.01
Pd/C 2.5 bar	12.54	36.43	51.01	33.51	96.41	109.02
	Selettività (%)			Produttività (mol _{H₂O₂} ·kg ⁻¹ _{Pd} h ⁻¹)		
	100'	180'	1200'	100'	180'	1200'
Pd/C P ambiente	14.72	1.55	1.53	67.50	9.58	8.11
Pd/C 2.5 bar	51.88	6.44	1.78	163.38	58.32	21.83

Analizzando i dati in Tabella 12, si evince che a 40' la conversione è più alta a pressione ambiente, ma è necessario considerare che alla pressione di 2.5 bar, in quel momento, il catalizzatore si trova ancora nel periodo di induzione: perciò, il catalizzatore deve attivarsi. Infatti, a tempi maggiori di 40', il catalizzatore Pd/C a 2.5 bar presenta una attività catalitica più alta rispetto a quello a pressione ambiente (la conversione per il test condotto a 2.5 bar è quasi il doppio di quella ottenuta a pressione ambiente). In entrambi i casi, il consumo di idrogeno rimane costante nel tempo e, conseguentemente, la selettività e la produttività diminuiscono notevolmente dopo poche ore dall'inizio del test. Infatti, quando la concentrazione di H_2O_2 cresce, la sua idrogenazione diventa sempre più competitiva con la sintesi diretta. Comunque, a 2.5 bar si osservano valori di selettività più alti rispetto a quelli ottenuti a pressione ambiente fino alla fine del primo giorno; successivamente assume valori molto bassi. I risultati ottenuti, in accordo con la letteratura^[9,42,46] (paragrafo 3), evidenziano che la selettività aumenta con la pressione. Questo indica che la velocità di sintesi di H_2O_2 e la velocità del suo consumo tramite idrogenazione e dismutazione aumentano proporzionalmente perché le reazioni sono dipendenti dalla pressione parziale di H_2 .^[43] La produttività di H_2O_2 è maggiore per il test condotto in pressione a tutti i valori considerati di tempo di reazione.

4.14.4 CONFRONTO TRA Pd/C e Pd/pDVB-SO₃H

Nelle figure 74 e 75 sono riportati il consumo cumulativo di H_2 e la produzione di H_2O_2 nel tempo quando la reazione è catalizzata da 100 mg rispettivamente di Pd/C e Pd/pDVB-SO₃H.

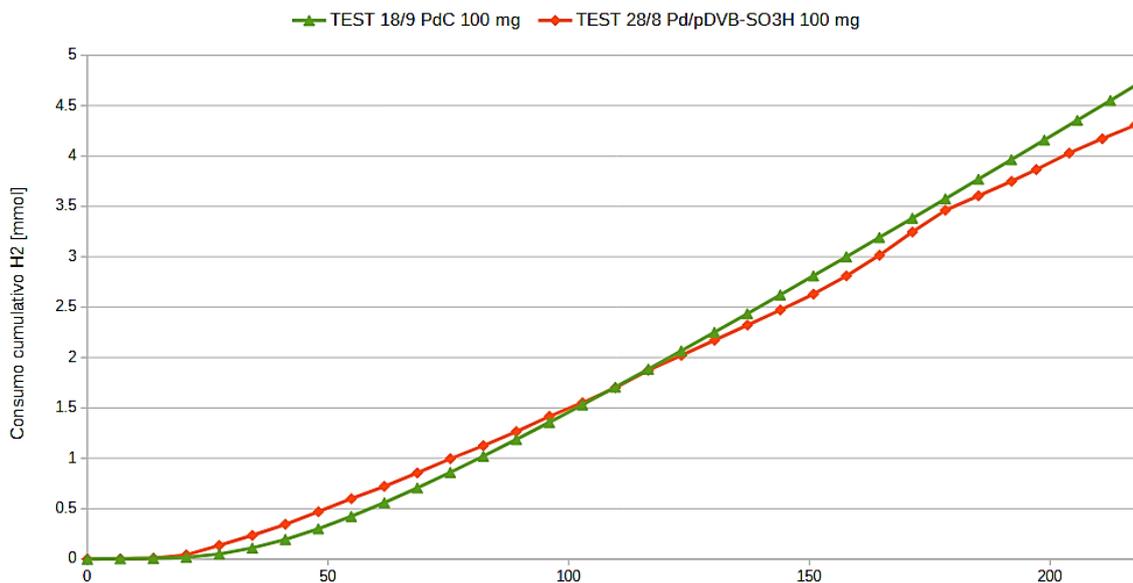


Figura 74. Confronto prestazioni Pd/C e Pd/pDVB-SO₃H 100 mg cat., 25° C, flusso H₂= 1 mL/min, flusso O₂= 24 mL/min).

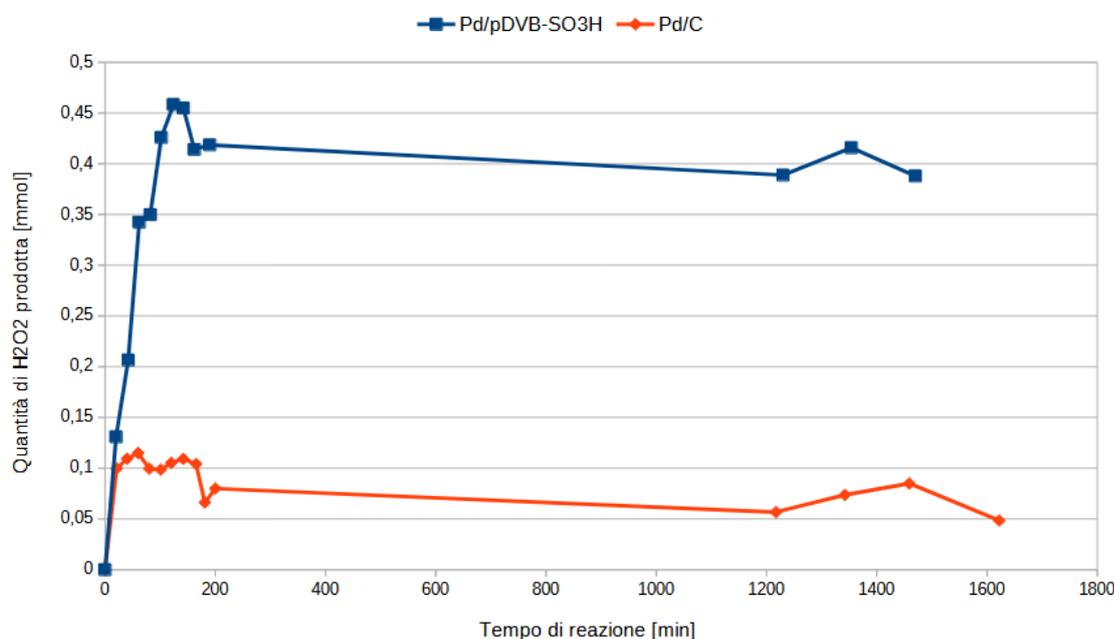


Figura 75. Quantità di H₂O₂ prodotta con Pd/C e Pd/pDVB-SO₃H 100 mg cat., 25° C, flusso H₂= 1 mL/min, flusso O₂= 24 mL/min).

In Figura 74 si osserva che il consumo cumulativo di H₂ nei due test catalitici condotti con Pd/C e Pd/pDVB-SO₃H è molto simile, perciò i catalizzatori presentano attività analoghe. Il catalizzatore Pd/C presenta, però, minore produttività perché forma H₂O₂ con velocità più bassa. Infatti, la quantità di acqua ossigenata formata da Pd/pDVB-SO₃H è circa quattro volte maggiore rispetto a quella prodotta da Pd/C (Figura 75). In Tabella 13 sono riportate le prestazioni dei catalizzatori Pd/C e Pd/pDVB-SO₃H.

Tabella 13. Prestazioni dei catalizzatori Pd/C e Pd/pDVB-SO₃H (100 mg cat., 25° C, flusso H₂= 1 mL/min, flusso O₂= 24 mL/min).

	TOF (h ⁻¹)		TOF (h ⁻¹)	
	100'	180'	100'	180'
Pd/C	36.43	49.09	96.41	125.64
Pd/pDVB-SO ₃ H	36.92	47.52	96.76	115.87
	Selettività (%)		Produttività (mol _{H₂O₂} ·kg ⁻¹ Pd·h ⁻¹)	
	100'	180'	100'	180'
Pd/C	6.44	1.85	58.32	21.83
Pd/pDVB-SO ₃ H	27.45	12.09	249.57	131.66

Dal confronto tra le prestazioni di Pd/pDVB-SO₃H e Pd/C si evince che i catalizzatori presentano, come atteso, un'attività molto simile, come si osserva dai valori di conversione e TOF. Il catalizzatore Pd/pDVB-SO₃H presenta però produttività e selettività molto più elevate. Questi risultati possono essere razionalizzati sulla base della diversa morfologia dei supporti: il carbone attivo presenta una struttura microporosa, mentre il polidivinilbenzene è mesoporoso. Le dimensioni maggiori dei pori rendono più veloce la retrodiffusione dell'acqua ossigenata appena formata sui siti catalitici di Pd/pDVB-SO₃H verso la soluzione bulk. In questo modo, diventa meno probabile che H₂O₂ venga idrogenata ad acqua, reazione che, al contrario, è molto più favorita nel sistema microporoso di Pd/C. Si può quindi affermare che la resina reticolata e solfonata sia un supporto migliore per il palladio rispetto al carbone per la sintesi diretta di acqua ossigenata^[41]. Da questo confronto, si può affermare che la dimensione delle nanoparticelle di palladio (paragrafo 4.5), che risulta essere maggiore nel caso del Pd/pDVB-SO₃H, è poco rilevante per le prestazioni del catalizzatore. Il fattore determinante risulta la morfologia del supporto catalitico.

5 CONCLUSIONI

In questo lavoro di Tesi è stata razionalizzata l'importanza della scelta opportuna delle condizioni fluidodinamiche e della geometria del reattore, le quali hanno un forte impatto sulla velocità di diffusione dei reagenti dalla fase gassosa verso i siti catalitici. Infatti, per poter confrontare le prestazioni di catalizzatori differenti, è necessario valutarne le prestazioni in condizioni di regime cinetico, in cui la velocità di reazione tra H_2 e O_2 sulle nanoparticelle di palladio è il *rate determining step* dell'intero processo. Per superare i vincoli diffusivi riscontrati nei test catalitici preliminari eseguiti con il reattore in pressione, è stata modificata la geometria del reattore. Inizialmente, è stato necessario aumentare la velocità di rotazione dell'ancoretta magnetica fino alla velocità massima raggiungibile dall'agitatore (1300 rpm). Successivamente, è stato modificato il design dei frangiflutti, ma il consumo cumulativo di idrogeno è risultato sempre minore rispetto a quello osservato con la configurazione originaria: il risultato indica che questi accorgimenti hanno rallentato ulteriormente la diffusione dei gas verso i siti catalitici. Per ridurre la dimensione delle bolle con cui vengono alimentati i reagenti all'interno del solvente, il setto poroso è stato sostituito con uno a porosità minore, ma l'accorgimento non ha permesso di aumentare la velocità di consumo di H_2 . Infine, dopo aver rimosso i frangiflutti e sostituito l'ancoretta magnetica con una di forma diversa e dimensioni maggiori, è stato possibile raggiungere velocità di consumo paragonabili con quelle osservate in un reattore in vetro, disponibile in laboratorio, e che opera in condizioni cinetiche. Questo nuovo assetto del reattore ha permesso di effettuare test catalitici sia a pressione ambiente sia alla pressione di 2.5 bar in condizioni di regime cinetico, così da poter verificare l'effetto dell'innalzamento della pressione e confrontare i catalizzatori Pd/pDVB-SO₃H e Pd/C. L'aumento della pressione permette di solubilizzare una maggiore quantità di gas, soprattutto di idrogeno che è il reagente limitante, nel solvente. Di conseguenza, il consumo cumulativo di idrogeno è maggiore per tutta la durata del test catalitico a 2.5 bar rispetto a quello condotto a pressione ambiente e anche la selettività è più alta nelle prime 24 ore. A pressione di 2.5 bar, il Pd/pDVB-SO₃H presenta la stessa attività del catalizzatore di riferimento Pd/C, ma produce una quantità di acqua ossigenata quattro volte maggiore rispetto a quella che si ottiene con Pd/C. La maggiore produttività può essere spiegata, in accordo con studi di letteratura, sulla base

della morfologia del supporto. Il polidivinilbenzene, infatti, presenta pori di dimensioni notevolmente superiori rispetto a quelli del carbone attivo, che rendono molto più efficiente la retrodiffusione dell'acqua ossigenata verso la soluzione bulk limitando l'ulteriore idrogenazione del prodotto di interesse ad acqua.

6 PARTE SPERIMENTALE

6.1 REAGENTI E SOLVENTI

In Tabella 14 sono riportati i reagenti e i solventi utilizzati durante il lavoro di Tesi.

Tabella 14. Reagenti e solventi utilizzati.

Reagente	Formula	Densità [g/mL]	PM [g/mol]	Produttore
Metanolo per HPLC ($\geq 99.9\%$)	CH ₃ OH	0.792	32.04	Carlo Erba
Divinilbenzene (80%)	C ₁₀ H ₁₀	0.914	130.19	Sigma-Aldrich
Tetraidrofurano per HPLC ($\geq 99.9\%$)	C ₄ H ₈ O	0.888	72.11	Sigma-Aldrich
1,2-dicloroetano ($\geq 99.5\%$)	C ₂ H ₄ Cl ₂	1.256	98.9	Sigma-Aldrich
Acido solforico (95-98%)	H ₂ SO ₄	1.840	98.08	Sigma-Aldrich
Acido cloridrico ($\geq 37\%$)	HCl	1.2	36.46	Sigma-Aldrich
Acido nitrico ($\geq 65\%$)	HNO ₃	1.41	63.01	Sigma-Aldrich
Solfato di titanile (IV)	TiOSO ₄ /H ₂ SO ₄	1.32	159.94/98.08	Sigma-Aldrich
Allumina neutra	Al ₂ O ₃	-	101.96	Merck
Molibdato di sodio	Na ₂ MoO ₄	-	205.92	Sigma-Aldrich
Ioduro di potassio	KI	-	166.00	Sigma-Aldrich
Palladio tetramminosolfato	[Pd(NH ₃) ₄]SO ₄	-	270.65	Alfa Aesar
Palladio, 1% m/m, su carbone attivo eggshell,	Pd/C	-	-	Alfa Aesar

ridotto				
Idrogeno	H ₂	-	2.02	Air Liquid
Ossigeno	O ₂	-	32.00	Air Liquid

6.2 STRUMENTAZIONE

In Tabella 15 è elencata la strumentazione utilizzata in questo lavoro di Tesi.

Tabella 15. Strumentazione utilizzata nel lavoro di Tesi.

Strumento	Modello
Micro-gascromatografo	Micro GC Fusion
Mass-flow controller	Bronkhorst EI-flow select
ICP-OES	Ametek Spectro Genesis
Spettrofotometro UV-Visibile	Varian Cary 100 Bio

6.3 SINTESI DEL POLIDIVINILBENZENE MESOPOROSO

Il polidivinilbenzene mesoporoso è stato ottenuto tramite polimerizzazione radicalica del divinilbenzene in condizioni solvotermali. 6 g di divinilbenzene tecnico (purezza 80%) sono stati aggiunti a 60 mL di THF e 6 g di acqua deionizzata all'interno di un cilindro in teflon dal volume di circa 70 mL. Dopo aver introdotto anche 165 mg di AIBN, la miscela è stata agitata per 4 ore. Successivamente, il contenitore è stato posto all'interno di un'autoclave in acciaio che è stata sigillata e messa in stufa riscaldata a 100°C per 72 ore. Al termine, è stato ottenuto il polimero sottoforma di monolite bianco che è stato frantumato in pezzi grossolani in un cristallizzatore sufficientemente grande ed è stato lasciato asciugare all'aria per 14 giorni sotto cappa.

Questa procedura è stata ripetuta 2 volte e in Tabella 16 sono riportate le quantità dei reagenti utilizzati in ciascuna delle sintesi.

Tabella 16. Quantità di reagenti pesate per le sintesi del polidivinilbenzene. Tutte le reazioni sono state condotte utilizzando 60 mL di THF.

Lotto	DVB (g)	H ₂ O (g)	AIBN (mg)
23	6.008	6.012	167.0
24	6.004	6.007	165.2

6.4 SOLFONAZIONE DEL POLIDIVINILBENZENE MESOPOROSO

2 g del polidivinilbenzene mesoporoso sono stati inseriti all'interno di un contenitore in vetro incamiciato e sono stati rigonfiati per 2 ore, in assenza di agitazione, con 30 mL di 1,2-dicloroetano che è stato aggiunto goccia a goccia. Successivamente, sono stati aggiunti 100 mL di acido solforico concentrato e la sospensione è stata riscaldata a riflusso alla temperatura di 80°C per 3 ore, sotto agitazione magnetica, con l'aiuto di un bagno ad olio diatermico. All'inizio del processo, il polimero si trova sotto forma di granuli bianchi che man mano diventano rosa e infine la colorazione vira verso il viola scuro. Tutta la procedura di solfonazione è stata seguita sotto cappa per evitare di respirare fumi acidi che si possono liberare. Al termine del processo, si crea una separazione di fase e il solvente organico è stato rimosso con una pipetta Pasteur. Il solido è stato, quindi, filtrato su un gooch di porosità G3 e lavato con aliquote da 20 mL di H₂SO₄ con concentrazione decrescente: 10 M, 5 M, 2.5 M, 1.25 M, 0.75 M e 0.1 M. Infine, il polimero solfonato è stato lavato con acqua deionizzata fino a che il pH delle acque di lavaggio, controllato con una cartina tornasole, non è risultato essere neutro. Questa operazione richiede solitamente 2-3 giorni e, al termine, il polimero presenta una colorazione grigiasta. Il solido è stato poi lavato con 100 mL di metanolo e asciugato in stufa a 110°C per 24 ore. Successivamente, si è proceduto alla macinazione del polimero che è stata fatta all'interno di un mortaio. La resina è stata poi setacciata e si sono separate due frazioni con granulometrie differenti: una di dimensione compresa tra 180 e 400 µm e una seconda di dimensione inferiore a 180 µm. È necessario pestare la resina delicatamente affinché si accumulino nei setacci la frazione più grossolana che verrà poi utilizzata per preparare il catalizzatore. Quest'ultima è stata lavata per circa 24 ore con un soxlet di metanolo. Il polimero è stato poi messo in stufa a 110°C per 24 ore. In Tabella 17 è riportata la massa di pDVB che è stata pesata per ogni solfonazione eseguita.

Tabella 17. Dettagli riguardo alle solfonazioni eseguite. Tutte le reazioni sono state condotte utilizzando 30 mL di DCE e 100 mL di H₂SO₄ concentrato.

Lotto	Solfonazione	pDVB (g)
23	1	2.0012
23	2	2.0740
24	1	2.1680

24	2	2.0102
24	3	2.0188

6.5 METALLAZIONE DEL POLIDIVINILBENZENE SOLFONATO

All'interno di una beuta sono stati introdotti circa 10 mL di acqua deionizzata e 400 mg di polidivinilbenzene solfonato. La beuta è stata chiusa e lasciata in agitazione orbitalica per 2 ore. Successivamente, è stato aggiunto il precursore di palladio $[Pd(NH_3)_4]SO_4$, sciolto in pochissima acqua deionizzata, in quantità tale da ottenere un catalizzatore con esattamente 1 % in peso di palladio rispetto al peso del polimero. Per calcolare la quantità di complesso di Pd da pesare è stata usata la seguente equazione (30):

$$m_{[Pd(NH_3)_4]SO_4} = \frac{m_{pDVB} \cdot MM_{[Pd(NH_3)_4]SO_4}}{MM_{Pd}} \quad (30)$$

Dove $m_{[Pd(NH_3)_4]SO_4}$ è la massa in mg di complesso da pesare e m_{pDVB} è la massa del polimero in mg. In Tabella 18 sono riportate la massa di resina che è stata metallata e la massa di precursore utilizzato per ogni lotto.

Tabella 18. Quantità utilizzate per la metallazione delle resine.

Lotto	Massa resina (mg)	Massa $[Pd(NH_3)_4]SO_4$ teorica (mg)	Massa $[Pd(NH_3)_4]SO_4$ pesata (mg)
23.1.1	493.2	12.5	12.5
23.2.1	397.0	10.1	10.2
23.2.2	451.7	11.5	10.6
23.2.3	450.5	11.5	11.4
24.2.1	448.5	11.4	11.5
24.2.2	435.3	11.1	12.0
24.2.3	460.1	11.7	12.0

La sospensione è stata lasciata in agitazione orbitalica tutta la notte alla velocità di circa 3000 rpm.

6.6 PREPARAZIONE DEL CATALIZZATORE PER RIDUZIONE E PREPARAZIONE PER L'ANALISI ICP

La sospensione lasciata sotto agitazione orbitalica tutta la notte è stata filtrata su una beuta da vuoto con un gooch di porosità G3. Per recuperare il solido rimasto sulle pareti della beuta, essa è stata lavata più volte con piccole aliquote di acqua deionizzata. Le acque di metallazione sono state recuperate e trasferite in un matraccio da 250 mL in cui si è preparata l'acqua regia in situ aggiungendo 3 mL di HCl e 1 mL di HNO₃. Il matraccio è stato poi portato a volume con acqua deionizzata. Le acque di metallazione sono così pronte per l'analisi ICP. Per differenza tra la quantità di palladio che è stato aggiunto per la metallazione e la quantità rimasta nelle acque raccolte, è stata calcolata la quantità di metallo inserita nella resina. Il solido è stato poi lavato con 50 mL di THF, precedentemente purificato dai perossidi (vedi Paragrafo 4.7), e poi inserito all'interno di un reattore in vetro. Sono stati quindi aggiunti 50 mL di THF purificato e l'ancoretta magnetica. Il reattore di vetro è stato quindi agganciato all'autoclave che è stata inserita all'interno di un becher da 3 litri riempito con 2 litri di acqua mantenuta alla temperatura di 65°C. Dopo aver "lavato" lo spazio di testa 3 volte con una pressione di 1.5 bar di H₂, il reattore è stato portato ad una pressione di circa 5.5 bar di H₂ ed è stato mantenuto riscaldato e sotto agitazione per 5 ore. Trascorso questo tempo, il reattore è stato sfiato e lasciato raffreddare sotto cappa. Il solido è stato quindi filtrato su un gooch G3, lavato con 50 mL di THF purificato, raccolto in un piccolo cristallizzatore e posto in stufa a 70°C per tutta la notte. In seguito alla riduzione, il catalizzatore presenta ancora una colorazione grigiastra.

6.7 PURIFICAZIONE THF DAI PEROSSIDI

Il THF è stato purificato dai perossidi facendolo scorrere lentamente due volte attraverso una colonna per cromatografia riempita con circa 25 cm di allumina neutra. Esso è stato poi recuperato all'interno di cilindri graduati in modo che possa essere utilizzato immediatamente, prima che si formino nuovamente perossidi. Per accertarsi della bontà della purificazione, al termine dell'operazione, è stato eseguito un test colorimetrico. 10 mL di THF purificato sono stati introdotti in un becher assieme a 2 mL di Na₂MoO₄ 0.13 g/L e 3 mL di KI 10 g/L. Se la purificazione è stata ottimale, la soluzione non dovrebbe ingiallire

nell'arco di circa 5 minuti, altrimenti si deve procedere a purificare ulteriormente il THF.

6.8 DETERMINAZIONE DELLA CARICA ACIDA DEL POLIDIVINILBENZENE

La carica acida del polidivinilbenzene solfonato è stata determinata mediante titolazione di ritorno, utilizzando la frazione con granulometria inferiore a 180 µm, precedentemente lavata in soxlet con metanolo ed essiccata in stufa a 110°C per una notte. All'interno di una beuta da 50 mL sono stati aggiunti 10 mL della soluzione di NaOH 0.1 M che è stata preparata in un matraccio da 100 mL. Inoltre, è stata preparata un'altra beuta uguale alla prima con all'interno 10 mL della stessa soluzione e 100 mg di pDVB-SO₃H. Le due beute sono state mantenute in agitazione orbitalica tutta la notte. Successivamente, è stata preparata la soluzione di titolante, ovvero HCl 0.1 M, a partire da una soluzione di HCl 1 M Normex. Nelle due beute sono state aggiunte 5 gocce della soluzione di fenoftaleina 1% in metanolo che agisce da indicatore e si è poi proceduto alla titolazione.

La capacità di scambio di pDVB-SO₃H è stata determinata utilizzando la seguente equazione (31):

$$Capacitàdiscambio = \frac{C_{NaOH} \cdot V_{NaOH} - C_{HCl} \cdot V_{HCl}}{m_{pDVB-SO_3H}} \cdot 10^3 \quad (31)$$

Dove C_{NaOH} e C_{HCl} sono le concentrazioni delle soluzioni di NaOH e HCl utilizzate nelle titolazioni ed espresse in mol/L, V_{HCl} è il volume di titolante che viene aggiunta nella beuta per raggiungere il punto di viraggio, V_{NaOH} è il volume di soluzione di NaOH introdotto nella beuta e $m_{pDVB-SO_3H}$ è la massa di polimero che viene pesata per la titolazione.

In Tabella 19 sono riportati i risultati ottenuti riguardo alla capacità di scambio del polidivinilbenzene solfonato.

Tabella 19. Dati ottenuti dalle titolazioni acido-base delle resine.

Lotto	Massa resina (mg)	C _{NaOH} (mol/L)	V _{HCl} (mL)
23.1	100.4	0.103	7.6
23.2	100.6	0.099	7.7

24.1*	-	-	-
24.2	100.3	0.108	8.8
24.3	100.0	0.108	8.7

*il lotto di resina indicato non è stato utilizzato nei test catalitici, per cui non è stata calcolata la capacità di scambio

6.9 DESCRIZIONE REATTORE

In Figura 76 è riportata una rappresentazione schematica del set-up sperimentale utilizzato per la reazione di sintesi diretta di H_2O_2 .

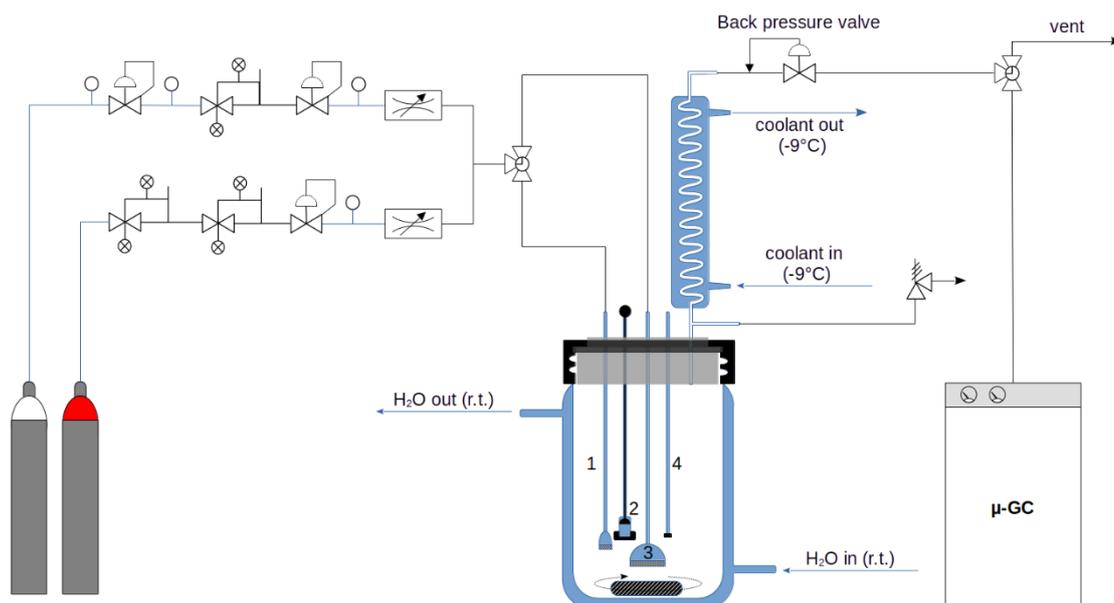


Figura 76. Schema del set-up sperimentale utilizzato per la sintesi diretta di H_2O_2 .

Il reattore, dotato di una camicia esterna, è fatto in acciaio inossidabile. Al suo interno è stato posizionato un liner cilindrico in teflon dove avviene la reazione di sintesi diretta dell'acqua ossigenata. Esso è stato chiuso avvitando la testa del reattore, anch'essa costituita di acciaio, al corpo centrale. La parte sottostante alla testa, che può entrare in contatto con l'ambiente di reazione, è rivestita con un disco di teflon a cui sono agganciati diversi elementi:

- Un tubo in rilsan, chiuso all'estremità in contatto con la miscela di reazione, che permette di inserire una termocoppia per verificare l'effettiva temperatura di $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ all'interno del reattore (Figura 76, 4);

- Un tubo di teflon centrale a cui si raccorda un setto poroso (Figura 76, 3) che permette di gorgogliare la miscela gassosa di reagenti nel solvente;
- Un tubo di teflon, di dimensioni inferiori al precedente, che termina con un setto poroso e che permette di prelevare il campione di fase liquida (Figura 76, 1);
- Un tubo molto corto in rilsan a cui viene agganciato il contenitore fatto di teflon dove viene inserito il catalizzatore (Figura 76, 2).

All'interno del liner cilindrico, oltre al solvente, sono presenti gli eventuali frangiflutti (baffle) che aiutano, assieme agli elementi agganciati alla testa del reattore, ad ottenere un moto turbolento nel solvente e a rompere il vortice creato dall'agitazione dell'ancoretta magnetica (Figura 76, 7). Il catalizzatore è stato caricato all'interno di un bicchierino che si trova all'interno dell'alloggiamento apposito assieme a un po' del solvente che serve per il rigonfiamento. Il catalizzatore è stato sospeso all'interno dell'ambiente di reazione premendo uno stantuffo che si trova sulla testa del reattore.

I gas sono stati erogati nel reattore con una bombola di idrogeno e una di ossigeno e il loro flusso è stato regolato separatamente da due *mass-flow controller*, posizionati tra il reattore e le bombole. Dopo che il flusso dei gas è stato definito, essi sono stati miscelati ed inviati ad un rubinetto a tre vie. I reagenti possono fluire all'interno del reattore attraverso il setto poroso centrale oppure attraverso il setto poroso relativo al prelievo. La via del prelievo termina con un rubinetto che permette di raccogliere il campione di fase liquida necessario per la quantificazione dell'acqua ossigenata. Per regolare la pressione all'interno del reattore, è presente un sistema di *back pressure regulator* dotato di una valvola in uscita. Una volta scelto il valore di pressione desiderato, la valvola rimane chiusa fino a che non viene raggiunto e poi, per mantenerlo costante, continuerà ad aprirsi e chiudersi.

I gas in uscita dal reattore passano attraverso un tubo in acciaio collegato ad un refrigerante nel quale scorre una soluzione di glicole etilenico (>89% wt) mantenuto alla temperatura di -9 °C da un criostato esterno. Il refrigerante e i tubi che lo collegano al criostato sono stati coibentati in modo tale che la temperatura rimanga sufficientemente bassa. In testa al refrigerante, è presente un raccordo

collegato a due tubi in acciaio: uno porta la miscela gassosa fino al μ -GC che effettua la misura del consumo di idrogeno e il secondo scarica il gas in eccesso sotto cappa.

6.10 TEST CATALITICO

Prima di ogni test catalitico, è stato impostato il criostato a $-9\text{ }^{\circ}\text{C}$ e tutti gli elementi del reattore sono stati lavati con metanolo. Una volta asciutti, all'interno del liner in teflon sono stati posizionati l'ancoretta e gli eventuali frangiflutti. Nel mentre, alla testa del reattore sono stati agganciati i due setti porosi. In un matraccio da 300 mL, è stato preparato il solvente di reazione, che in questo lavoro di Tesi è sempre metanolo. Il catalizzatore, seccato in stufa per una notte a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, è stato caricato nel bicchierino e posto all'interno del contenitore apposito, assieme a una piccola quantità del solvente precedentemente preparato nel matraccio. Il contenitore è stato chiuso con il suo tappo in teflon e agganciato alla testa del reattore. Il liner in teflon è stato inserito all'interno del reattore in acciaio ed è stato riempito con la quantità rimasta di solvente, che permette di arrivare fino a $\frac{3}{4}$ della sua altezza. Infine, il reattore è stato chiuso avvitando la testa con 6 viti in acciaio. Il reattore era già posizionato al di sopra di un agitatore magnetico ed è stata scelta la velocità di rotazione. La camicia esterna del reattore è stata collegata con due tubi in silicone, ad un termostato impostato alla temperatura di $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. I flussi di H_2 e O_2 sono stati regolati rispettivamente a 1 mL/min e 24 mL/min . La miscela gassosa in uscita dal reattore è stata campionata ogni 5 minuti. Trascorsi circa 45 minuti, le aree dei picchi cromatografici acquisiscono un valore costante, a meno di piccole oscillazioni, e l'azoto è stato rimosso. Si può così iniziare il test catalitico che viene condotto a pressione ambiente. Se, invece, il test deve essere condotto a una pressione maggiore, è necessario impostare il valore ed attendere un'altra ora affinché le aree si stabilizzino nuovamente. Nel frattempo, il catalizzatore ha tempo a sufficienza per rigonfiarsi. Trascorso il tempo richiesto, il catalizzatore è stato sospeso all'interno del solvente premendo lo stantuffo che si trova sulla testa del reattore. In questo momento, ha inizio il test catalitico e l'introduzione del catalizzatore rappresenta il "tempo zero". Il test procede con prelievi della fase liquida ad intervalli predefiniti che variano a seconda della lunghezza del test. Solitamente, dura 3 giorni (circa 48 ore effettive) e vengono effettuati:

- Dai dieci ai dodici prelievi ogni 20 minuti, il primo giorno;
- Cinque prelievi ogni 2 ore, il secondo giorno;
- Due prelievi, distanziati temporalmente di 20 - 30 minuti, il terzo giorno.

Vengono condotti anche test catalitici dalla durata di 2 giorni (circa 24 ore effettive) e i prelievi vengono eseguiti seguendo tempistiche simili:

- Dai dieci ai dodici prelievi ogni 20 minuti, il primo giorno;
- Due prelievi, distanziati temporalmente di 20 - 30 minuti, il secondo giorno.

Prima di ogni prelievo, la miscela di gas reagenti è stata fatta fluire attraverso la via del prelievo in modo da ripulirla dalla miscela di reazione in essa rimasta dal prelievo precedente.

Al termine del test catalitico, l'apparato sperimentale è stato aperto, il catalizzatore è stato recuperato mediante filtrazione su carta e ogni elemento del reattore è stato lavato con metanolo. Successivamente, il liner e tutti gli elementi che possono essere staccati dalla testa del reattore sono stati inseriti nel bagno ad ultrasuoni per circa 30 minuti.

6.11 QUANTIFICAZIONE SPETTROFOTOMETRICA DI H₂O₂

L'acqua ossigenata prodotta durante i test catalitici è stata quantificata per via spettrofotometrica. Ogni campione della miscela di reazione è stato raccolto all'interno di una vial in vetro ed è stato poi prelevato con una siringa che termina con un capillare. Il liquido è stato quindi fatto scorrere attraverso un filtro di PTFE con porosità di 0.2 µm per eliminare le particelle di catalizzatore che hanno attraversato il setto poroso al momento del prelievo. Poi è stato raccolto in un'altra vial in vetro, precedentemente pesata. La soluzione è stata trasferita quantitativamente in un matraccio da 10 mL, sono stati aggiunti 0.5 mL di TiOSO₄/H₂SO₄ (5%wt in H₂SO₄ 30%wt) ed è stata portata a volume con acqua deionizzata. È stato così formato il complesso perossidico che può essere determinato per via colorimetrica. I campioni possono essere conservati in frigorifero alla temperatura di 4°C fino al momento della misura spettrofotometrica. Lo spettro è stato registrato nell'intervallo di lunghezze d'onda tra 355 e 800 nm, alla velocità di scansione di 200 nm/min, e il massimo di assorbimento cade a 409 nm. Prima di effettuare la misura, è stata registrata la linea di base attraverso la scansione di un campione "bianco" contenente 1 mL di metanolo per HPLC, 0.5 mL di TiOSO₄/H₂SO₄ e portato al volume di 10 mL con

acqua deionizzata. Essendo lo spettrofotometro a doppio raggio, per la registrazione degli spettri sono state utilizzate due cuvette in quarzo dal cammino ottico di 1 cm. È possibile quantificare l'acqua ossigenata all'interno dei campioni sulla base di una retta di calibrazione costruita in alcuni lavori di Tesi precedenti. Essa è stata realizzata analizzando 9 soluzioni contenenti la stessa quantità di metanolo e solfato di titanile, ma con concentrazioni differenti di H₂O₂. I campioni presentano concentrazioni di H₂O₂ note comprese tra 4.675 μM e 1.866 mM. In Figura 77, è stata osservata una dipendenza lineare tra l'assorbanza a 409 nm e la concentrazione di H₂O₂ presente in ogni campione.

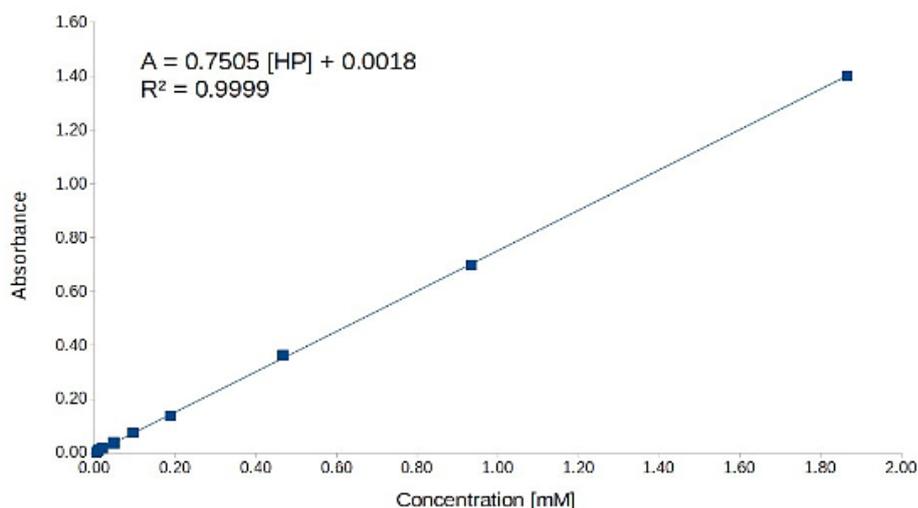


Figura 77. Assorbanza a 409 nm dei 9 campioni a concentrazione nota di H₂O₂.

Per determinare la quantità di acqua ossigenata prodotta nei test catalitici, è stato utilizzato il rapporto di diluizione riportato nell'equazione 32:

$$C_{H_2O_2,reattore} = \frac{C_{H_2O_2,matraccio(10mL)} \cdot V_{matraccio(10mL)}}{V_{prelievo}} \quad (32)$$

Dove il $V_{prelievo}$ può essere ricavato dall'equazione 33:

$$V_{prelievo} = \frac{m_{soluzioneprelevata}}{\rho_{soluzioneprelevata}} \quad (33)$$

Essendo il solvente di reazione metanolo, la densità della soluzione prelevata è 0.792 g/mL a 25 °C. Il numero di moli di acqua ossigenata prodotte è stato calcolato attraverso l'equazione 34:

$$n_{H_2O_2,totali} = C_{H_2O_2,reattore} \cdot V_{miscela\ reazione} \quad (34)$$

Il volume della miscela di reazione è 0.3 L; la sua diminuzione dovuta ai prelievi può essere trascurata dato che è inferiore al 10% rispetto al volume totale.

6.12 PREPARAZIONE DEL RESIDUO DEL REATTORE PER L'ANALISI ICP

Concluso il test catalitico, la miscela di reazione è stata filtrata per rimuovere il catalizzatore e trasferita quantitativamente in un pallone da 500 mL. Il solvente è stato portato a secco con il rotavapor. Al termine, sono stati aggiunti nel pallone 3 mL di HCl e 1 mL di HNO₃ per formare l'acqua regia in situ. Per fare in modo che agisse più velocemente, il pallone è stato scaldato con una pistola termica. Esso è poi stato lasciato a raffreddare all'aria sotto cappa per una notte. La miscela è stata poi trasferita quantitativamente all'interno di un matraccio da 250 mL lavando il pallone più volte con aliquote di acqua deionizzata. Il matraccio è stato lasciato aperto sotto cappa per un paio di giorni, in modo da allontanare i gas che si sprigionavano dall'attacco con acqua regia. Infine, il matraccio è stato portato a volume con acqua deionizzata e parte della miscela è stata successivamente trasferita e conservata all'interno di una falcon per l'analisi ICP.

6.13 CALIBRAZIONE DELLA COLONNA CROMATOGRAFICA

I gas in uscita dal reattore sono stati analizzati con un micro-gascromatografo *Micro GC Fusion* così che, a partire dalle aree dei picchi cromatografici, sia possibile calcolare quanto idrogeno è stato consumato nel corso della reazione. È opportuno concentrarsi sul picco relativo all'idrogeno, perché l'area relativa all'ossigeno è maggiore ed è più difficile osservare le sue variazioni relative. Lo strumento è costituito da due colonne PLOT (*porous layer open tubular*), le cui caratteristiche sono riportate in Tabella 20:

Tabella 20. Caratteristiche colonne cromatografiche.

	Rt-Molsieve 5A	Rt-U-Bond
T iniettore [°C]	60	60
T colonna [°C]	60	60
t di campionamento [s]	15	15
t di iniezione [ms]	60	150
P colonna (kPa)	180	150
Rilevatore	TCD	TCD
Carrier	Ar	Ar

Per convertire il valore dell'area di idrogeno nella percentuale in volume che compone la miscela di gas in uscita, è necessario costruire una retta di taratura. Essa è stata realizzata prima ancora di effettuare i test catalitici, di conseguenza la configurazione del reattore era la stessa del primo test compiuto, ovvero 300 mL di metanolo venivano agitati dall'ancoretta al neodimio ellissoidale inglobata nel castelletto in presenza dei baffle in teflon alla pressione di 2.5 bar. Il reattore è stato condizionato per circa 3 ore con flussi rispettivamente pari a $H_2 = 2 \text{ mL/min}$ e $O_2 = 48 \text{ mL/min}$ per avere un rapporto molare di 4% di H_2 in O_2 e sono stati così registrati 8 cromatogrammi. Questo procedimento è stato ripetuto per altre 3 volte variando i valori dei flussi in modo da ottenere un diverso rapporto H_2/O_2 . Essi sono riportati in Tabella 21 assieme alla media delle aree relative all'idrogeno degli 8 cromatogrammi registrati per ogni rapporto H_2/O_2 .

Tabella 21. Dati usati per la costruzione della retta di taratura del micro-gascromatografo.

Flusso H_2 [mL/min]	Flusso di O_2 [mL/min]	% H_2 v/v	% O_2 v/v	Area media H_2
0.25	50.00	0.50	99.50	43744.13
0.50	49.50	1.00	99.00	78169.00
1.00	50.00	1.96	98.04	139359.75
2.00	48.00	4.00	96.00	273912.50

In Figura 78, si riporta la retta di taratura corrispondente:

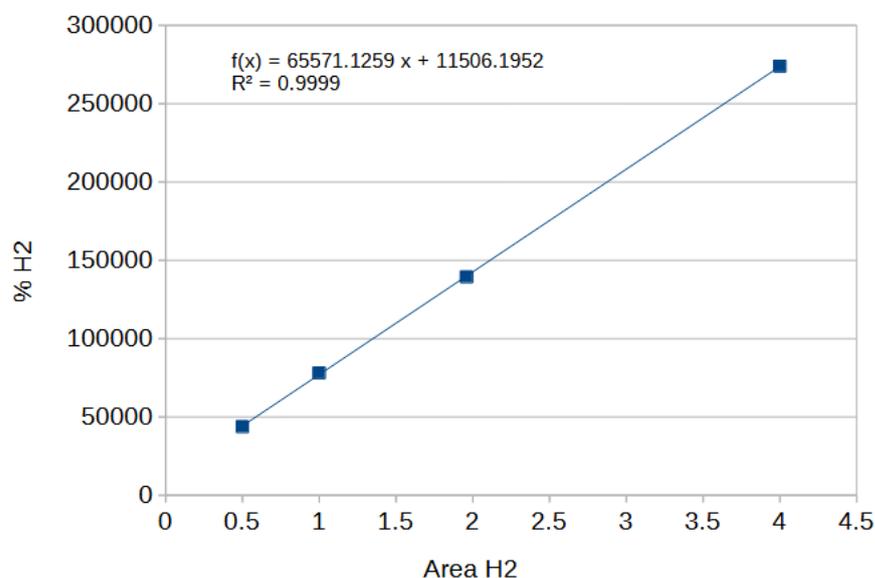


Figura 78. Retta di taratura del micro-gascromatografo.

6.14 MISURA DEL CONSUMO DI IDROGENO

Per convertire l'area del picco cromatografico di idrogeno presente nella miscela gassosa in uscita dal reattore nel valore di flusso istantaneo utile per confrontare i test catalitici, è stata costruita la retta di calibrazione in Figura 77.

È stato calcolato il volume molare del gas a 25°C utilizzando la legge di Gay-Lussac (equazione 35):

$$V_{M(298.15K)} = \frac{V_{M(273.15K)} \cdot 298.15K}{273.15K} \quad (35)$$

Dove $V_{M(298.15K)}$ è il volume molare di H₂ a 298.15 K (25 °C), mentre $V_{M(273.15K)}$ è il volume molare del gas a 273.15 K (0 °C) cioè 22.414 L/mol.

Conoscendo il flusso in entrata (1 mL/min di H₂), è possibile calcolare il flusso in uscita dal reattore dall'equazione 36:

$$\Phi_{H_2,uscita} = \frac{Area_{H_2} - b}{a} \cdot \Phi_{H_2,entrata} \quad (36)$$

Dove $Area_{H_2}$ è l'area del picco cromatografico di idrogeno, mentre a e b sono rispettivamente la pendenza e l'intercetta della retta di calibrazione riportata in Figura 78.

Il consumo istantaneo di H₂ è dato dalla differenza tra il flusso di H₂ in uscita e quello in entrata. I valori di consumo istantaneo sono stati normalizzati rispetto al consumo iniziale, in modo da considerare le piccole variazioni dell'area di idrogeno, rispetto al valore presente nella retta di taratura. Si possono convertire i consumi in millimoli, dividendo il consumo istantaneo di H₂ per il volume molare del gas.

Il consumo cumulativo di idrogeno è stato calcolato a partire dal consumo istantaneo $C_{istantaneo}(t)$ attraverso l'equazione 37:

$$Consumo\ cumulativo\ H_2(mmole) = \sum_{i=0}^n C_{istantaneo}(t) \cdot \Delta t_i \quad (37)$$

Dove Δt_i sono gli intervalli di tempo tra il campionamento della fase gassosa e il successivo.

7 BIBLIOGRAFIA

- [1] Jones C.W.; *Applications of Hydrogen Peroxide and Derivatives*, Royal Society of Chemistry, Cambridge (1999) 1-21.
- [2] J.M. Campos-Martin, G. Blanco-Brieva, J.L.G. Fierro, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 6962–6984.
- [3] R. Ciriminna, L. Albanese, F. Meneguzzo, M. Pagliaro, *ChemSusChem* 9 (2016) 3374–3381.
- [4] R.J. Lewis, G.J. Hutchings, *ChemCatChem* 11 (2019) 298–308.
- [5] M. El-Sakhawy, *IPPTA* 14 (2002) 69–84.
- [6] R. Hage, A. Lienke, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 206–222.
- [7] R.E. Brooks, S.B. Moore, *Cellulose* 7 (2000) 263–286.
- [8] P. Tang, B. Ji, G. Sun, *Carbohydr. Polym.* 147 (2016) 139–145.
- [9] J.H. Lunsford, *J. Catal.* 216 (2003) 455–460.
- [10] I. Rodliyah, N. Saleh, N. Ardha, Z. Mubarak, 16 (2013) 154–161.
- [11] N.S. Davis, J.H. Keefe, *Ind. Eng. Chem.* 48 (1956) 745–748.
- [12] V. Russo, R. Tesser, E. Santacesaria, M. Di Serio, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 1168–1178.
- [13] G. Liu, J. Wu, H. Luo, *Chin. J. Chem. Eng.* 20 (2012) 889–894.
- [14] S.-O. Lee, R. Raja, K.D.M. Harris, J.M. Thomas, B.F.G. Johnson, G. Sankar, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 (2003) 1520–1523.
- [15] *Appunti di Chimica Industriale* (n.d.).
- [16] Y. Ishii, T. Nakano, *Process for producing hydrogen peroxide*, WO2000046145A1, 2000.
- [17] R. Hans-Joachim, P. Georg, *Production of Hydrogen Peroxide*, US2158525A, 1939.
- [18] X. Chen, *J. Catal.* 220 (2003) 254–257.
- [19] B. Liu, M. Qiao, J. Wang, K. Fan, *Chem. Commun.* (2002) 1236–1237.
- [20] C. Samanta, *Appl. Catal. Gen.* 350 (2008) 133–149.
- [21] I. Yamanaka, T. Onizawa, S. Takenaka, K. Otsuka, *Angew. Chem.* 115 (2003) 3781–3783.
- [22] N.M. Wilson, D.W. Flaherty, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 574–586.
- [23] R. Burch, P.R. Ellis, *Appl. Catal. B Environ.* 42 (2003) 203–211.

- [24] S.J. Freakley, Q. He, J.H. Harry, L. Lu, D.A. Crole, D.J. Morgan, E.N. Ntainjua, J.K. Edwards, A.F. Carley, A.Y. Borisevich, C.J. Kiely, G.J. Hutchings, *Science* 351 (2016) 965–968.
- [25] X. Ji, D. Chen, L. Peng, F. Frison, C.D. Valle, C. Tubaro, M. Zecca, P. Centomo, D. Ye, P. Chen, *Catal. Today* 376 (2021) 1–8.
- [26] N. Gemo, S. Sterchele, P. Biasi, P. Centomo, P. Canu, M. Zecca, A. Shchukarev, K. Kordás, T.O. Salmi, J.-P. Mikkola, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 3545–3555.
- [27] P. Biasi, N. Gemo, J.R. Hernández Carucci, K. Eränen, P. Canu, T.O. Salmi, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 8903–8912.
- [28] S. Melada, R. Rioda, F. Menegazzo, F. Pinna, G. Strukul, J. Catal. 239 (2006) 422–430.
- [29] V.V. Krishnan, A.G. Dokoutchaev, M.E. Thompson, *J. Catal.* 196 (2000) 366–374.
- [30] Y.-F. Han, J.H. Lunsford, *Catal. Lett.* 99 (2005) 13–19.
- [31] V. Paunovic, V.V. Ordonsky, V.L. Sushkevich, J.C. Schouten, T.A. Nijhuis, *ChemCatChem* 7 (2015) 1161–1176.
- [32] D.W. Flaherty, *ACS Catal.* 8 (2018) 1520–1527.
- [33] F. Sandri, F. De Boni, M. Marelli, F. Sedona, V. Causin, P. Centomo, M. Zecca, *Catal. Commun.* 174 (2023) 106585.
- [34] P. Centomo, M. Zecca, M. Kralik, D. Gasparovicova, K. Jerabek, P. Canton, B. Corain, *J. Mol. Catal. Chem.* 300 (2009) 48–58.
- [35] S.D. Alexandratos, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 388–398.
- [36] F. Liu, X. Meng, Y. Zhang, L. Ren, F. Nawaz, F.-S. Xiao, *J. Catal.* 271 (2010) 52–58.
- [37] F.M.B. Coutinho, S.M. Rezende, B.G. Soares, *J. Appl. Polym. Sci.* 102 (2006) 3616–3627.
- [38] Y. Zhang, S. Wei, F. Liu, Y. Du, S. Liu, Y. Ji, T. Yokoi, T. Tatsumi, F.-S. Xiao, *Nano Today* 4 (2009) 135–142.
- [39] L. Hanková, L. Holub, K. Jeřábek, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 53 (2015) 774–781.
- [40] F. Liu, W. Li, Q. Sun, L. Zhu, X. Meng, Y.-H. Guo, F.-S. Xiao, *ChemSusChem* 4 (2011) 1059–1062.
- [41] F. Frison, C. Dalla Valle, C. Evangelisti, P. Centomo, M. Zecca, *Catalysts* 9 (2019) 124.

- [42] J. García-Serna, T. Moreno, P. Biasi, M.J. Cocero, J.-P. Mikkola, T.O. Salmi, *Green Chem.* 16 (2014) 2320–2343.
- [43] S.J. Freakley, M. Piccinini, J.K. Edwards, E.N. Ntainjua, J.A. Moulijn, G.J. Hutchings, *ACS Catal.* 3 (2013) 487–501.
- [44] M. Piccinini, E. Ntainjua N., J.K. Edwards, A.F. Carley, J.A. Moulijn, G.J. Hutchings, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 2488.
- [45] T. Moreno, J. García-Serna, P. Plucinski, M.J. Sánchez-Montero, M.J. Cocero, *Appl. Catal. Gen.* 386 (2010) 28–33.
- [46] E. Ghedini, F. Menegazzo, M. Signoretto, M. Manzoli, F. Pinna, G. Strukul, *J. Catal.* 273 (2010) 266–273.
- [47] S. Wei, D.-X. Lu, J. Sun, Y. He, L. Zhu, Y.-L. Zhang, F.-S. Xiao, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 414 (2012) 327–332.
- [48] L. Hanková, L. Holub, X. Meng, F.-S. Xiao, K. Jeřábek, *J. Appl. Polym. Sci.* 131 (2014).
- [49] S. Sterchele, P. Centomo, M. Zecca, L. Hanková, K. Jeřábek, *Microporous Mesoporous Mater.* 185 (2014) 26–29.
- [50] F. Sandri, M. Danieli, M. Zecca, P. Centomo, *ChemCatChem* 13 (2021) 2653–2663.
- [51] F. Notheisz, A. Zsigmond, M. Barto'k, Z. Szegletes, G. V. Smith, *Appl. Catal. Gen.* 120 (1994) 105–114.
- [52] R.J. Madon, M. Boudart, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 21 (1982) 438–447.
- [53] J.-P. Torre, D. Fletcher, T. Lasuye, C. Xuereb, in: *Fifth Int. Conf CFD Process Ind.* CSIRO, Melbourne, Australia, 2006, pp. 1–6.
- [54] J. Zhang, R. Smith, *Chem. Eng. Sci.* 59 (2004) 459–478.