

Università degli Studi di Padova – Dipartimento di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea in Ingegneria Chimica e dei Materiali

## ***Relazione per la prova finale***

www.dii.unipd.it

# ***«Reazione di dealogenazione attraverso elettrocatalizzatori privi di metalli nobili per reazione di elettrocarbossilazione»***

Tutor universitario: Prof Christian Durante

Laureanda: Veronica Biadene

Padova, 17/11/2022

Dato l'**aumento** della concentrazione di **CO<sub>2</sub>** nell'atmosfera e il negativo impatto ambientale si ha la necessità di trovarne un impiego o un riutilizzo.

I processi elettrochimici in uso

→ formano CH<sub>4</sub> o CH<sub>3</sub>OH sfruttando H<sub>2</sub> come coreagente della CO<sub>2</sub>

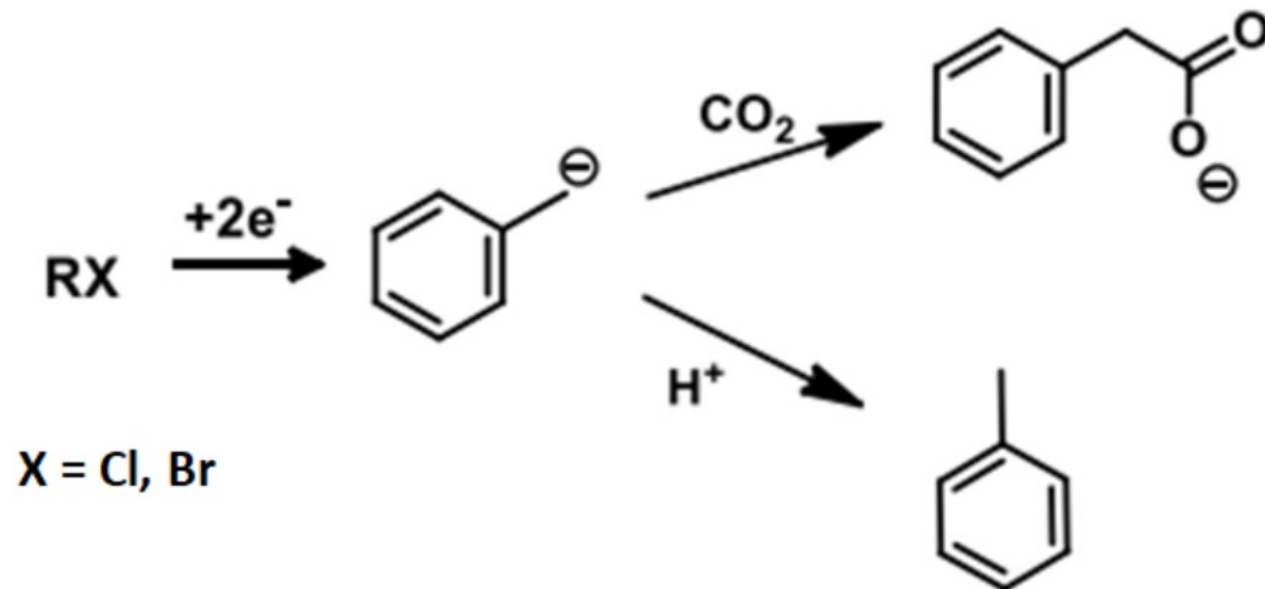
È però interessante indagare la **reazione di elettrocarbossilazione** in solvente organico e CO<sub>2</sub>.

→ utilizzando come reagenti alogenuri alchilici si possono ottenere acidi carbossilici o prodotti di idrogenazione.

## Gli **obiettivi** del lavoro:

- valutare se il materiale Fe-N-C catalizza la reazione di elettrocarbossilazione della CO<sub>2</sub> in acetonitrile come alternativa ai catalizzatori metallici come Ag .
- verificare se il materiale aumenta la selettività verso uno dei prodotti di reazione.

Si ha un trasferimento bi-elettronico; dall'alogenuro alchilico si forma il carbanione, per reazione con  $\text{CO}_2$  o protone si ottiene un **acido carbossilico** e/o **toluene**.



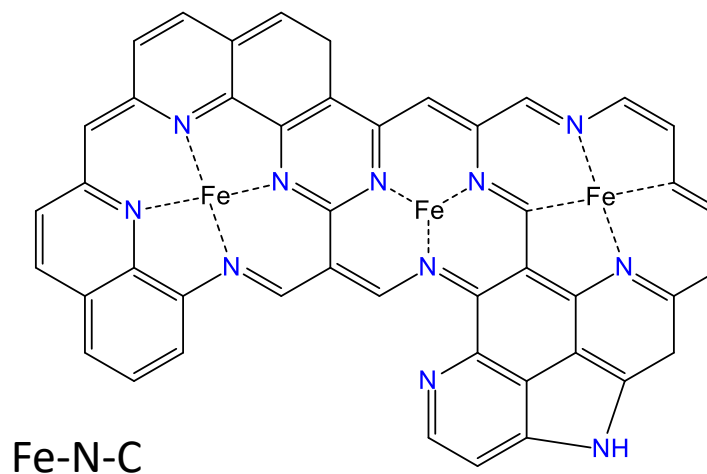
Utilizzando **CB Super P** → si effettua **trattamento termico** per 5h a 950 °C per attivarlo. Si formano micropori (<2nm) e mesopori (<50nm).



Trattamento termico: fornace tubolare orizzontale

**Sintesi Fe-N-C** →  $\text{Fe(Phen)}_3\text{Cl}_2 + \text{CBCO}_2 - 5\text{h} - 950$

- T = 900 °C per 2h N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>
- lavaggio acido 100 mL 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 100 °C 3h
- T = 900 °C per 2h



Fe-N-C

**Ciclovoltammetria ed elettrolisi:** cella elettrochimica collegata ad un potenziostato a tre elettrodi:

- Elettrodo lavorante o *Working Electrode* (WE): un *glassy carbon* (GC) o *carbon paper* (CP)
- Elettrodo di riferimento o *Reference Electrode* (RE): Ag/AgI in DMF
- Controelettrodo (CE): Pt

**HPLC:** *High Pressure Liquid Chromatography* per determinare la concentrazione dei reagenti in soluzione.

## Formulazione inchiostro GC

Diametro  $d = 5.5 \text{ mm}$

- Catalizzatore: 10 mg
- Acqua e THF (80:20): 1mL
- Binder chitosano: 100  $\mu\text{L}$

Loading  $0.6 \text{ mg cm}^{-2} \rightarrow$  deposito 12  $\mu\text{L}$



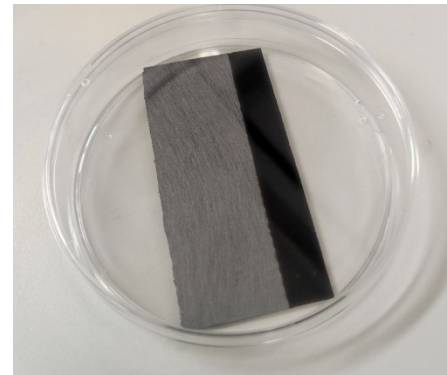
GC con inchiostro depositato

## Formulazione inchiostro CP

Area  $1\text{cm} \times 1\text{cm}$

- Catalizzatore: 20 mg
- Acqua e Isopropanolo (50:50): 2 mL
- Binder chitosano: 200  $\mu\text{L}$

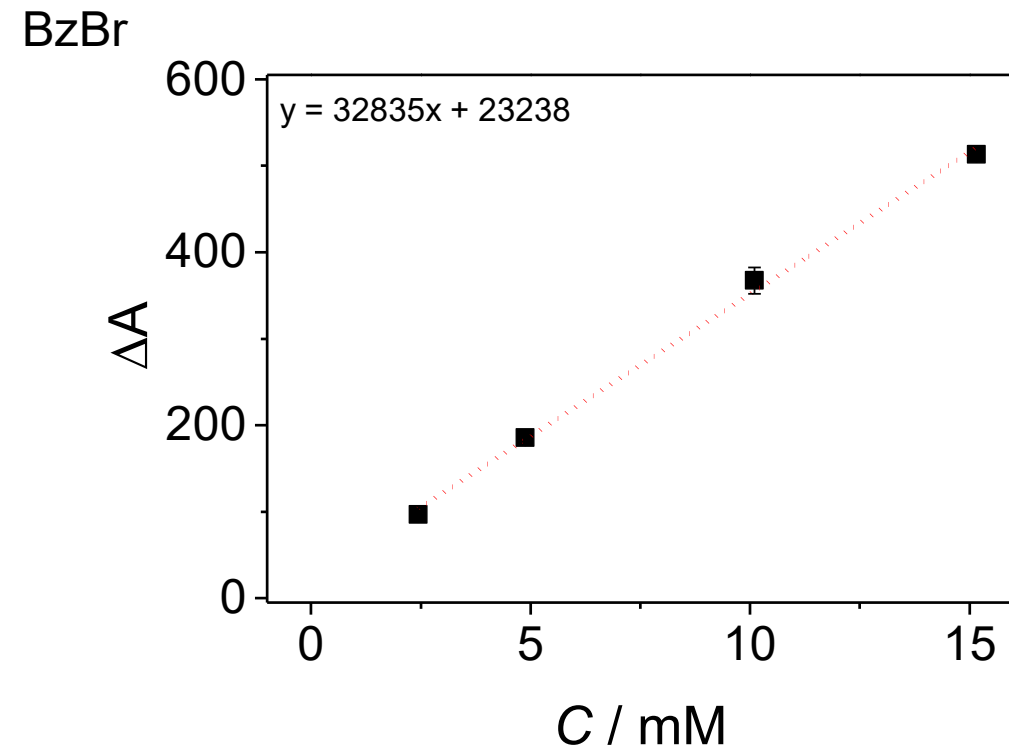
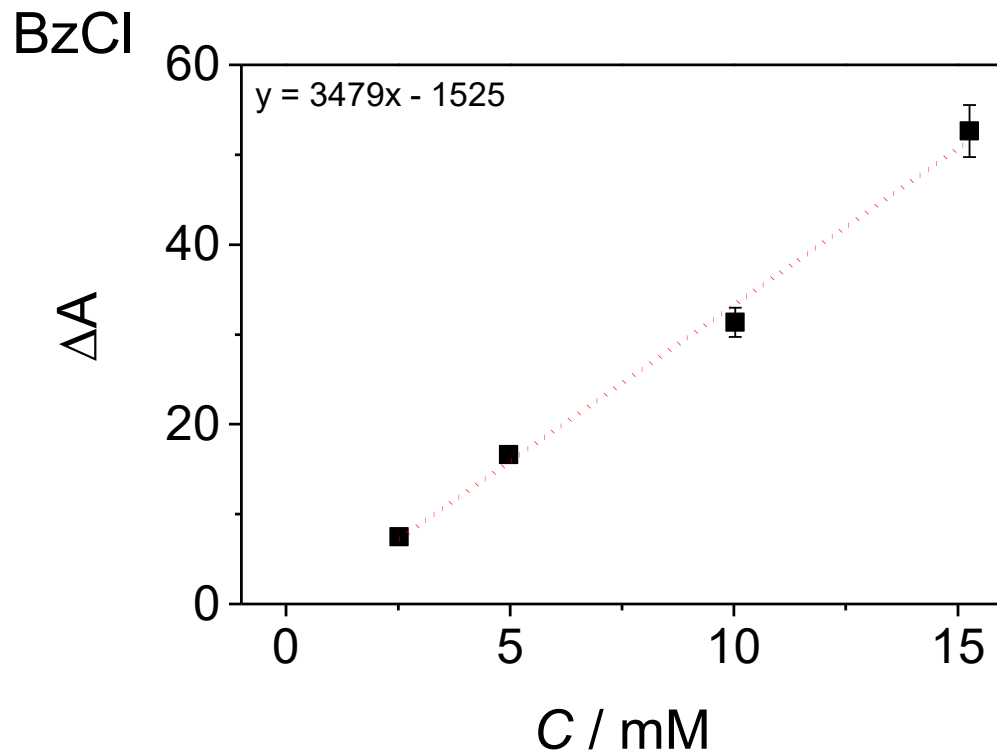
Loading  $0.6 \text{ mg cm}^{-2}$



CP con inchiostro depositato

2 min 50:50 H<sub>2</sub>O + 5% HAc:CH<sub>3</sub>CN → rampa 8 min 40:60 → rampa 2 minuti 50:50  
Flusso 1 mL min<sup>-1</sup>

Esempio di rette di calibrazione per due composti

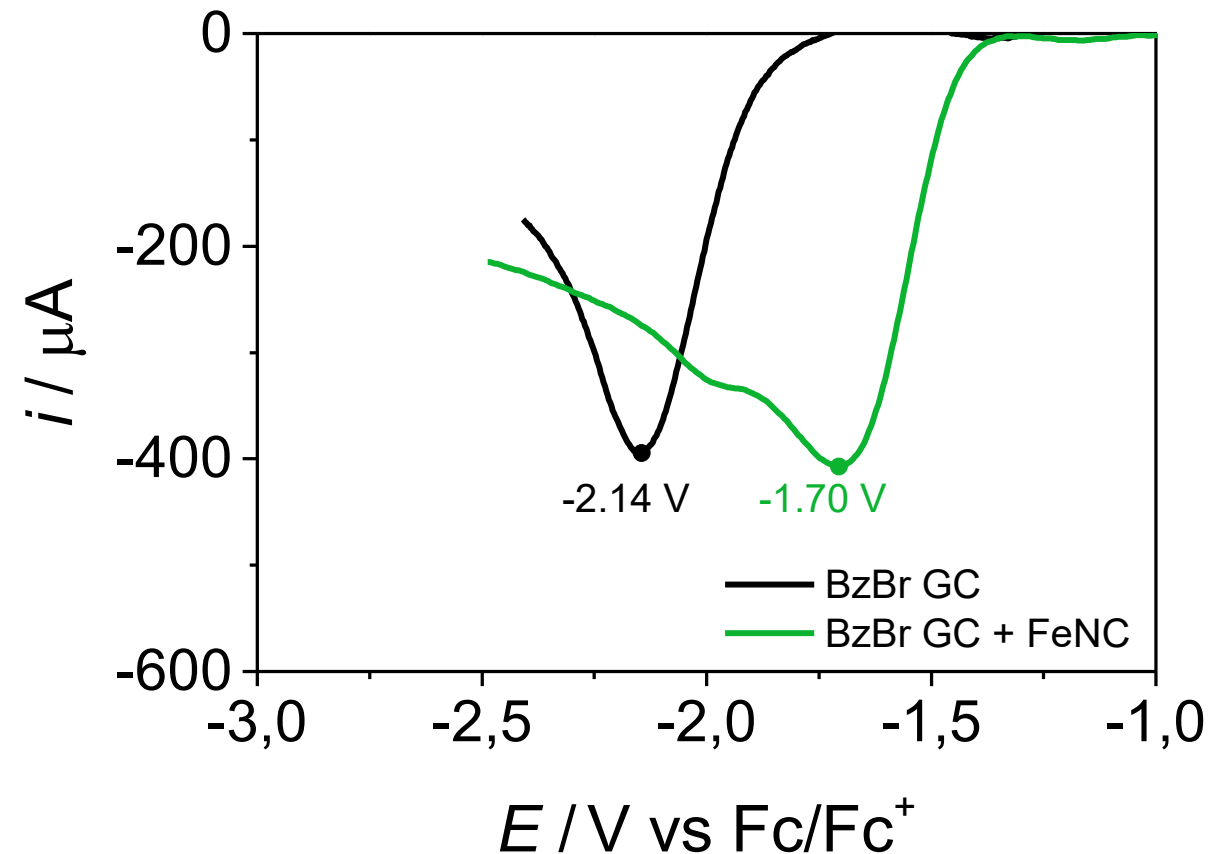
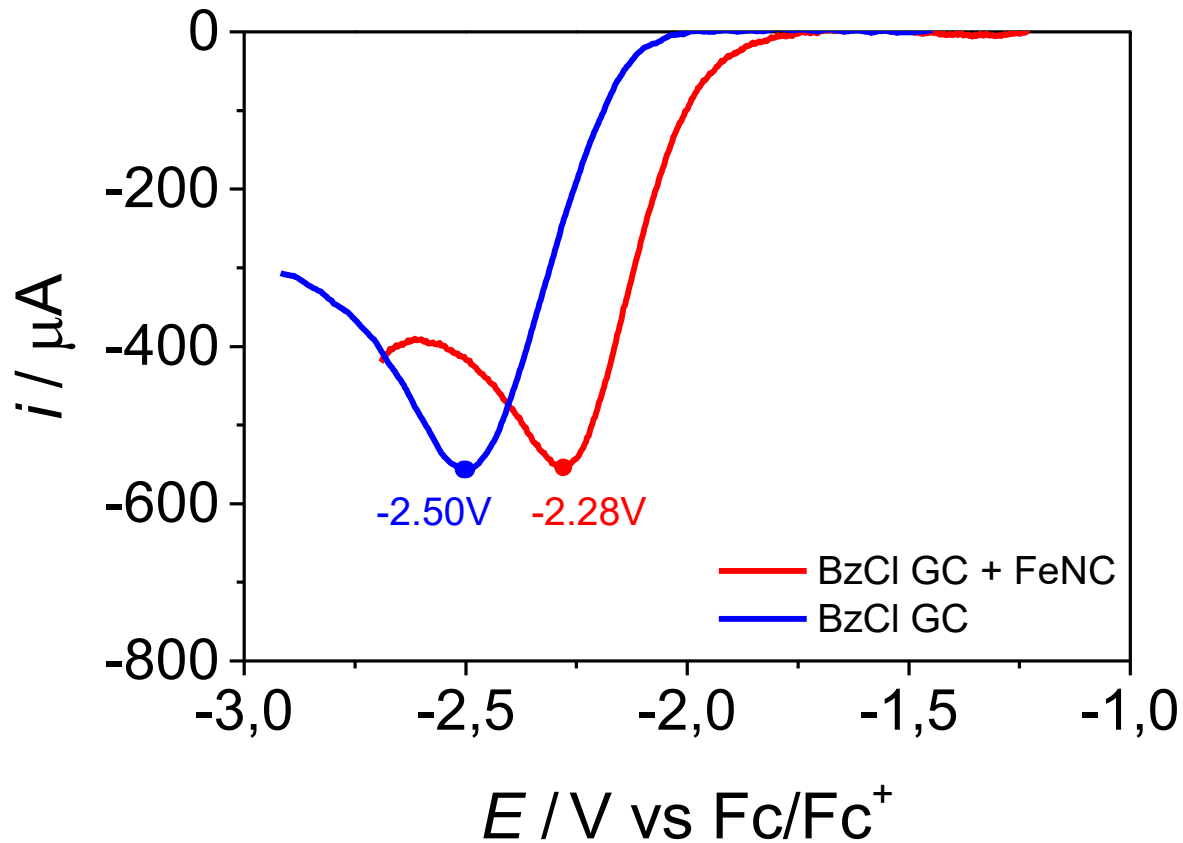




## Cella elettrochimica:

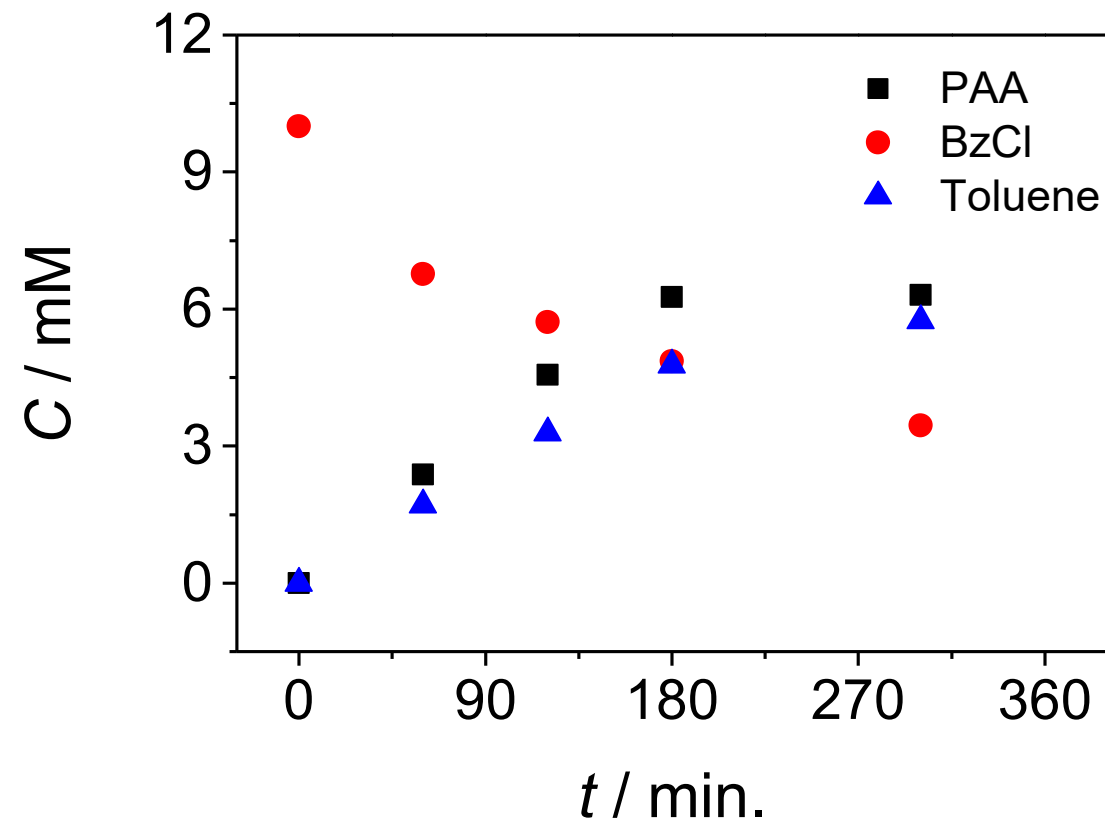
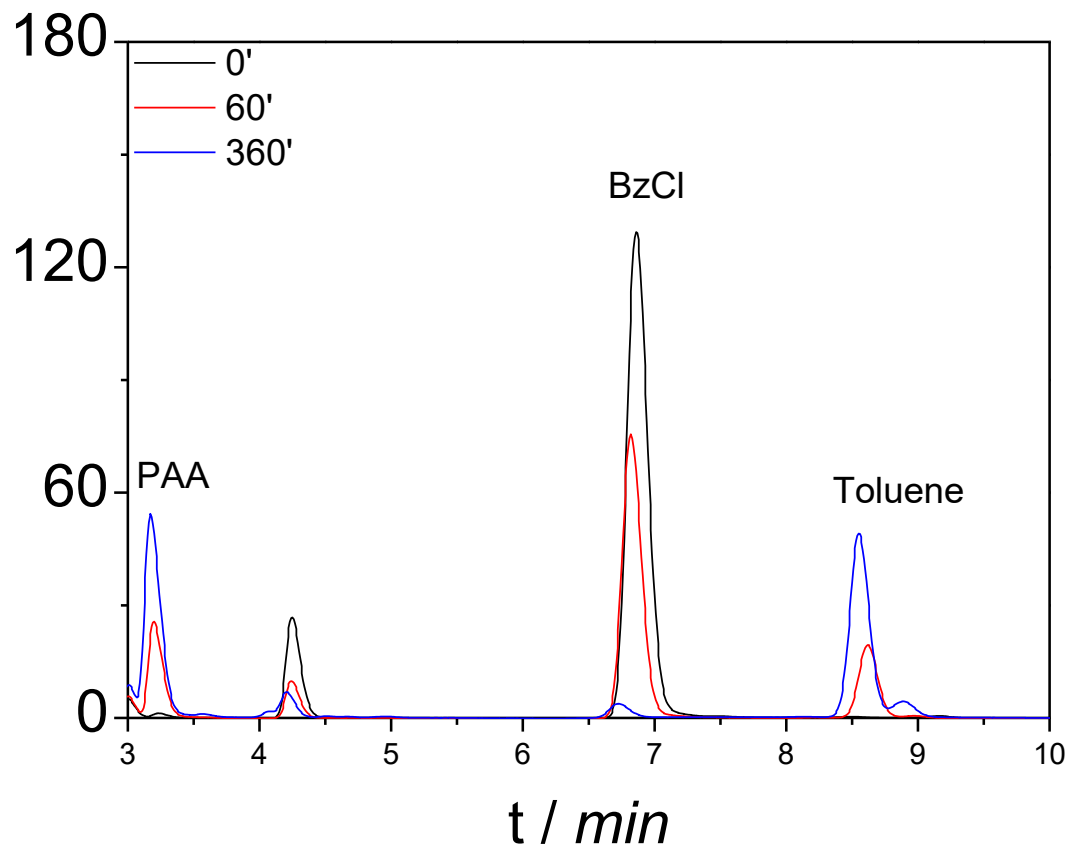
[BzX] = 5 mM con X= Cl, Br

CH<sub>3</sub>CN + 0.1 M TEATFB,  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$



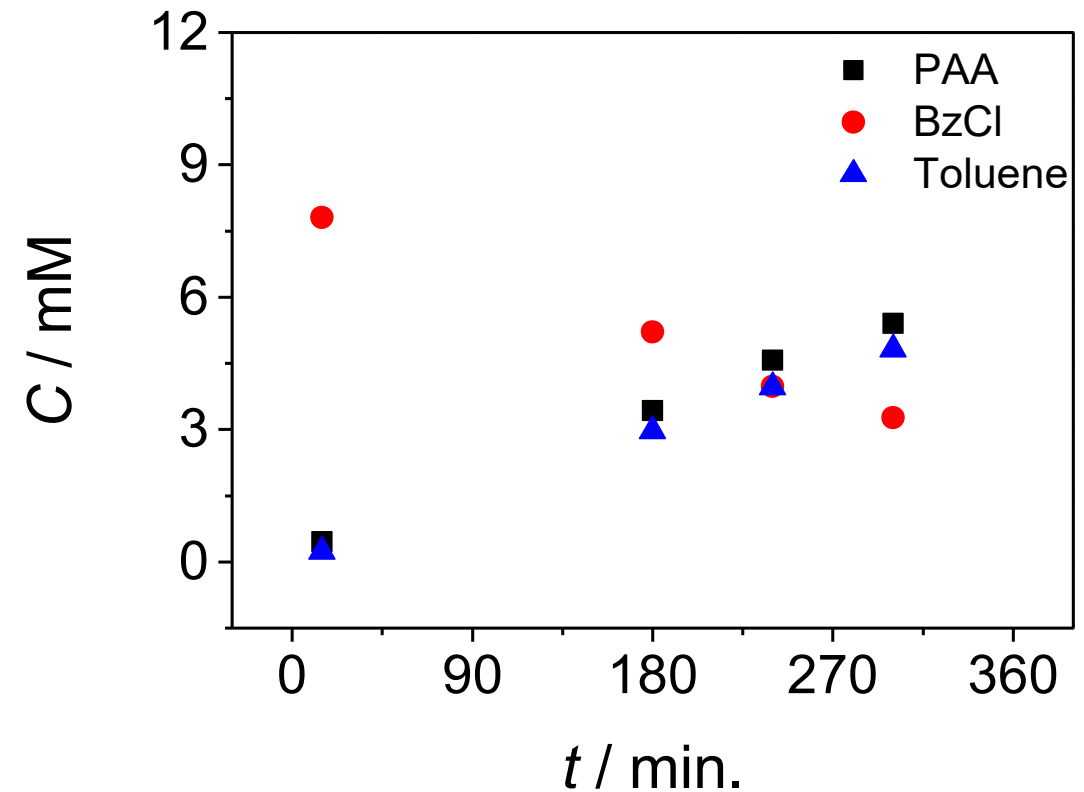
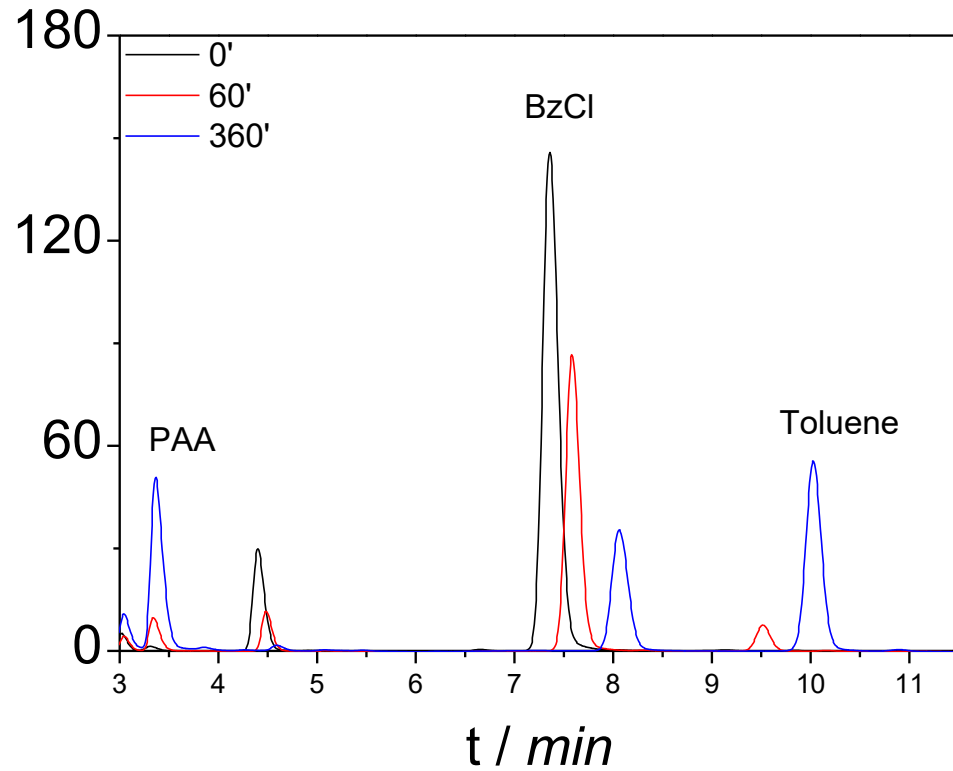
6h a **-2.44 V** vs Fc/Fc<sup>+</sup>

10 mM **BzCl** in saturazione di CO<sub>2</sub>



6h a  $-2.24$  vs  $Fc/Fc^+$

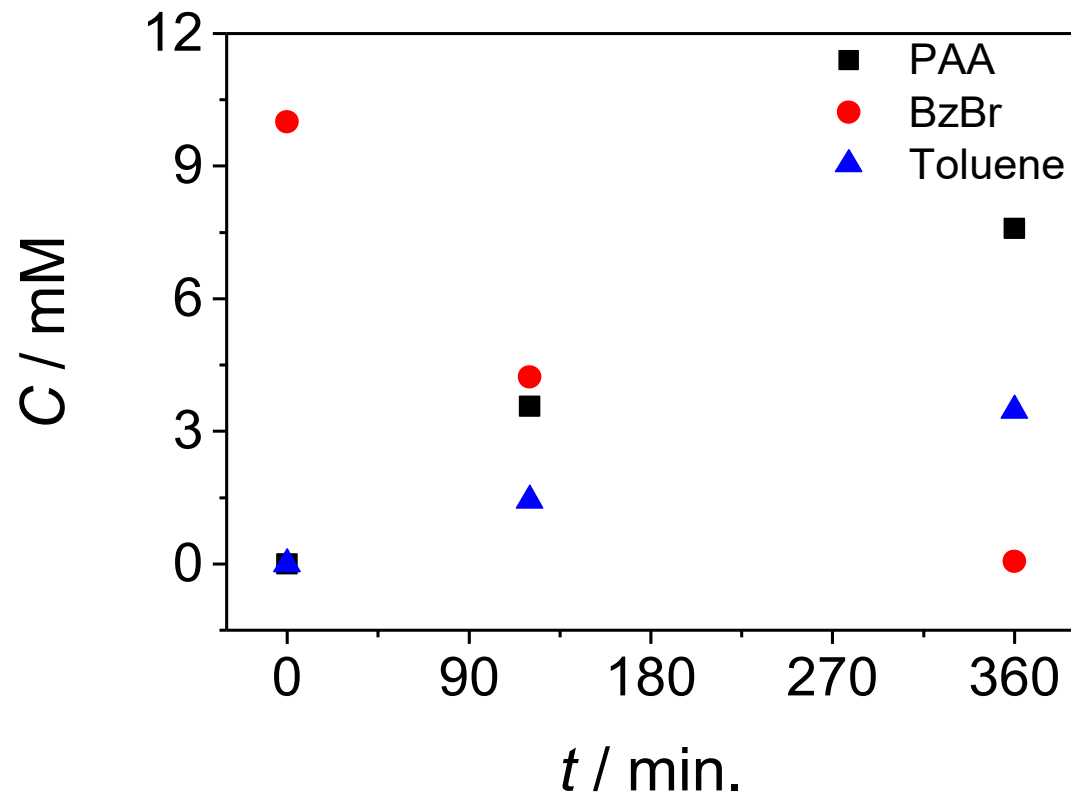
10 mM BzCl in saturazione di  $CO_2$



## Elettrolisi BzBr + CP

6h a  $-2.09$  V vs Fc/Fc<sup>+</sup>

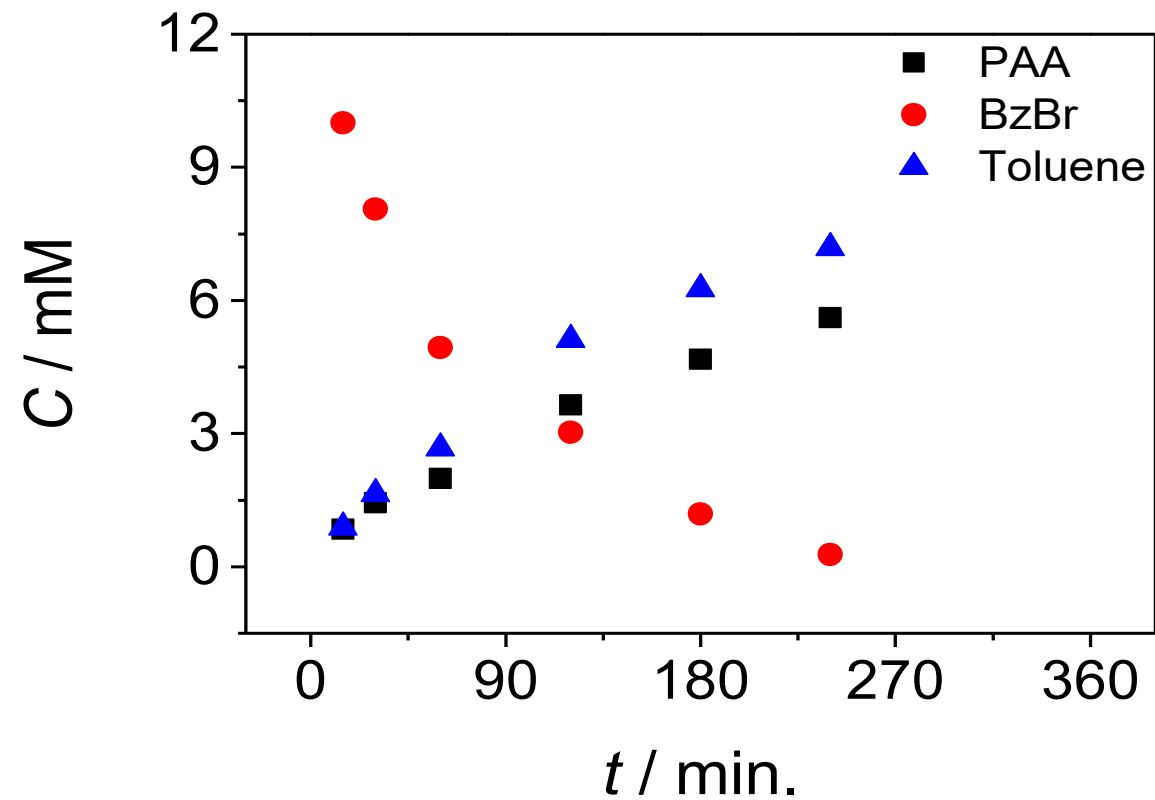
10 mM BzBr in saturazione di CO<sub>2</sub>



## Elettrolisi BzBr + CP + Fe-N-C

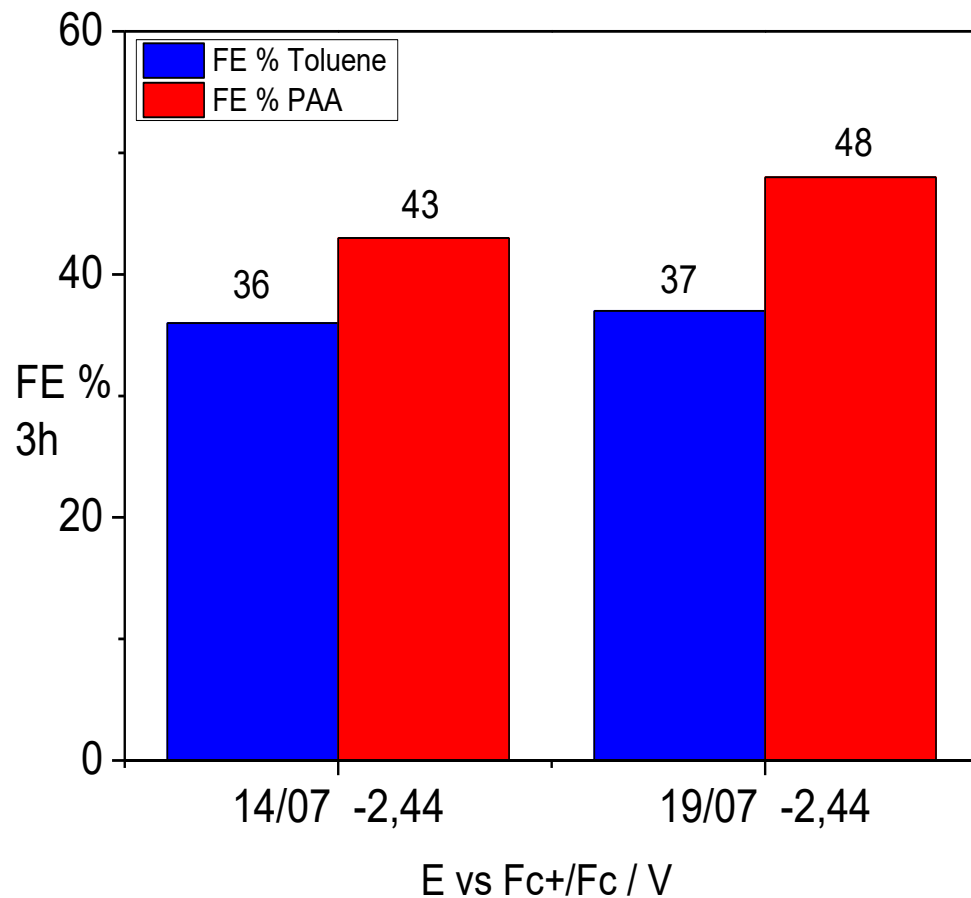
6h a  $-2.09$  V vs Fc/Fc<sup>+</sup>

10 mM BzBr in saturazione di CO<sub>2</sub>



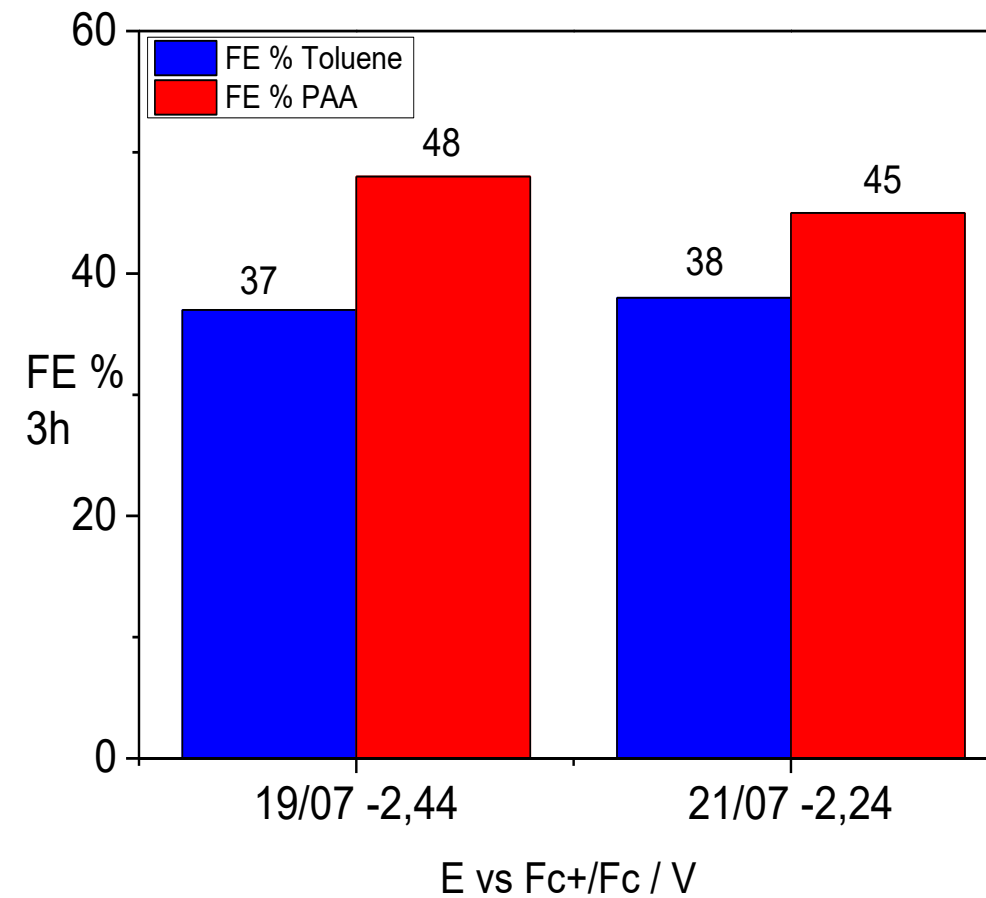
### Confronto alla 3h

- 14/07 senza materiale -2.44 V
- 19/07 con materiale -2.44 V



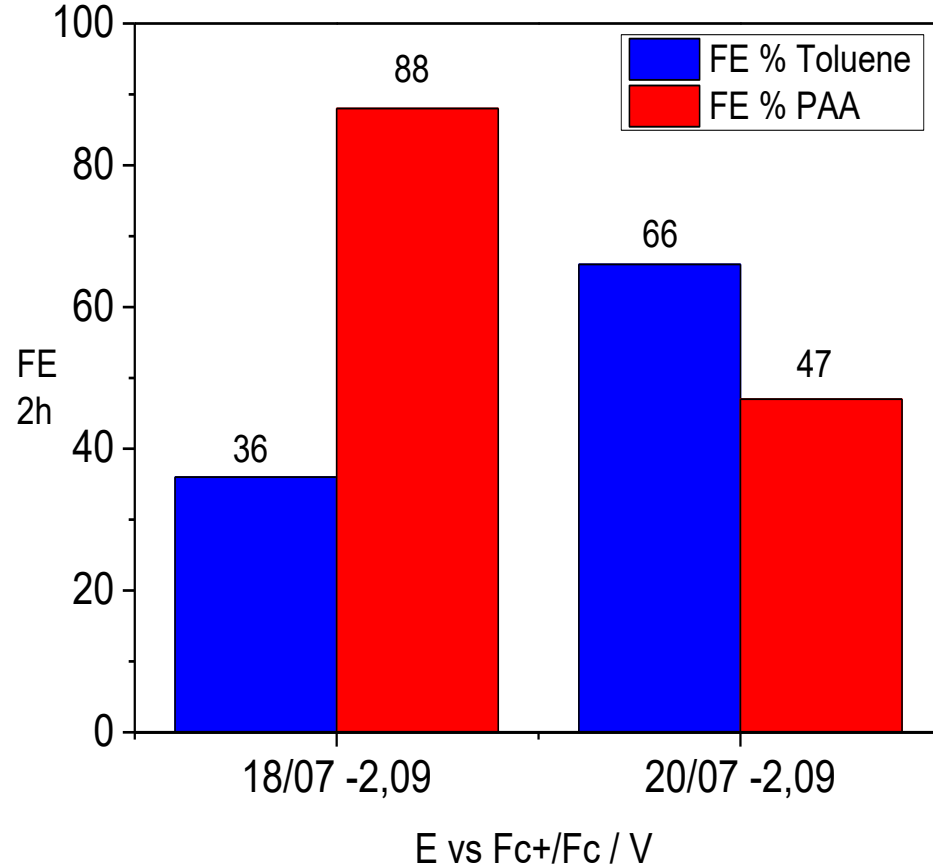
### Confronto alla 3h

- 19/07 con materiale -2.44 V
- 21/07 con materiale -2.24 V



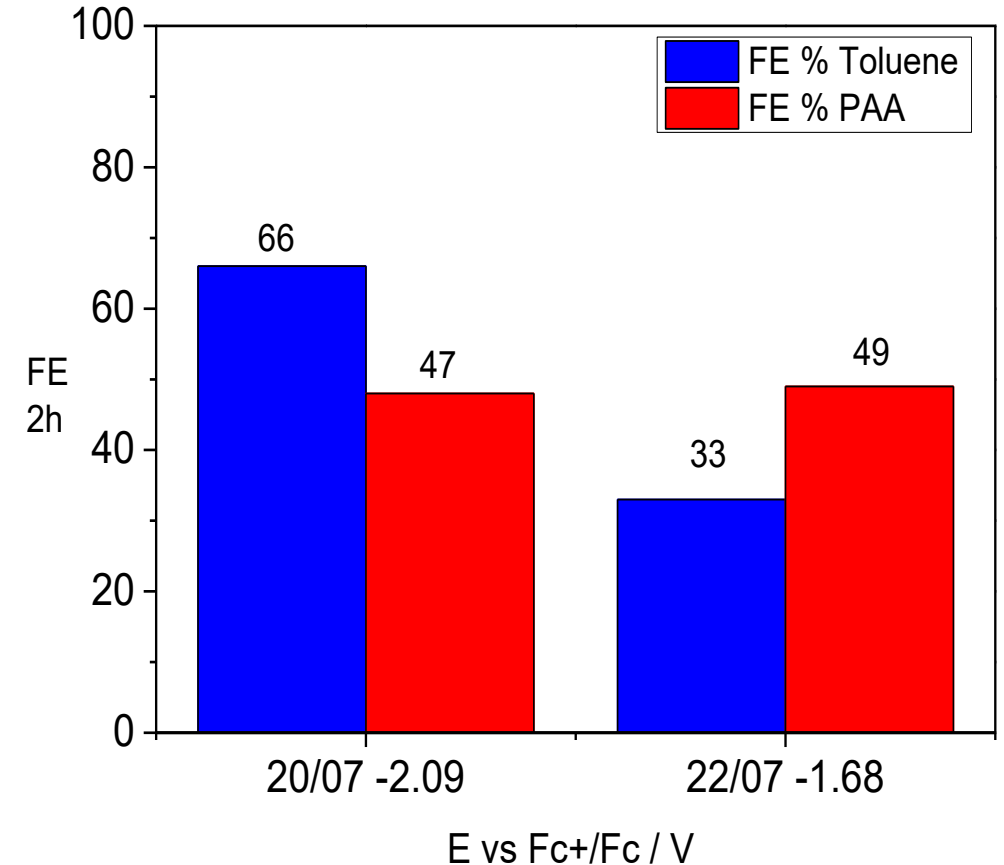
## Confronto alla 2h

- 18/07 senza materiale -2.09 V
- 20/07 con materiale -2.09 V



## Confronto alla 2h

- 20/07 senza materiale -2.09 V
- 22/07 con materiale -1.68 V



In conclusione:

- Il materiale non aumenta la selettività verso uno dei due prodotti.
- Il materiale aumenta l'attività.
- Non c'è prova diretta del coinvolgimento dei siti  $\text{FeN}_4$  nella reazione