

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

**CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN
CHIMICA INDUSTRIALE**

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

**Effetto di promotori di selettività innovativi
su catalizzatori di palladio per la reazione
di sintesi diretta del perossido di idrogeno**

Relatore: Prof. Paolo Centomo

Controrelatore: Prof. Antonino Polimeno

Laureando: Marino Di Lorenzo

ANNO ACCADEMICO 2022/2023

Indice

Capitolo 1

Introduzione.....	1
1.1 Il perossido di idrogeno.....	1
1.1.1 Impieghi del perossido di idrogeno.....	2
1.1.2 Sintesi e produzione industriale del perossido di idrogeno.....	3
1.1.3 Processo di auto-ossidazione dell'antrachinone.....	6
1.1.4 Sintesi alternative del perossido di idrogeno.....	9
1.2 Sintesi diretta del perossido di idrogeno.....	11
1.2.1 Catalizzatori per la sintesi diretta del perossido di idrogeno.....	12
1.2.2 Solventi per la sintesi diretta del perossido di idrogeno.....	13
1.3 Resine a scambio ionico.....	14
1.4 Il polidivinilbenzene mesoporoso.....	17

Capitolo 2

Scopo della Tesi.....	19
------------------------------	-----------

Capitolo 3

Risultati e discussione.....	21
3.1 Denominazione dei lotti di materiale sintetizzato.....	21
3.2 Polidivinilbenzene mesoporoso.....	21
3.3 Polidivinilbenzene solfonato.....	25
3.3.1 Solfonazione del polidivinilbenzene.....	26
3.3.2 Capacità di scambio del polidivinilbenzene solfonato.....	28
3.3.3 Rigonfiamento del polidivinilbenzene solfonato.....	29
3.4 Preparazione dei catalizzatori di palladio supportati.....	29
3.4.1 Metallazione del supporto solfonato.....	29
3.4.2 Riduzione del palladio(II) con idrogeno.....	30
3.5 Test catalitici.....	32
3.5.1 Reattore per la sintesi diretta di H ₂ O ₂	32
3.5.2 Determinazione della concentrazione di H ₂ O ₂	34
3.5.3 Determinazione del consumo di H ₂	36

3.5.4 Condizioni sperimentali per le prove di sintesi diretta del perossido di idrogeno	37
3.5.5 Condizioni sperimentali per le prove di dismutazione	37
3.5.6 Valutazione delle prestazioni catalitiche	37
3.6 Risultati dei test catalitici di riferimento	38
3.6.1 Prestazioni del catalizzatore commerciale Pd/C	38
3.6.2 Prestazioni del catalizzatore Pd/pDVB-SO ₃ H	40
3.7 Test di dismutazione	43
3.7.1 Dismutazione del perossido di idrogeno con il catalizzatore Pd/C	43
3.7.2 Dismutazione del perossido di idrogeno con il catalizzatore Pd/pDVB-SO ₃ H	46
3.8 Effetto dell'acidità della matrice polimerica sulla selettività	47
3.8.1 Prestazioni del catalizzatore Pd/pDVB-SO ₃ Na	48
3.8.2 Effetto dello scambio ionico durante il test catalitico del catalizzatore Pd/pDVB-SO ₃ H	50
3.8.3 Verifica dello scambio ionico sul catalizzatore Pd/pDVB-SO ₃ H nei test in presenza di ioni Mg ²⁺	54
3.8.4 Effetto dello scambio ionico durante il test catalitico del catalizzatore Pd/pDVB-SO ₃ Na	54
3.9 Effetto dell'acetonitrile come promotore di selettività	56
3.9.1 Prestazioni del catalizzatore Pd/pDVB-SO ₃ H in presenza di acetonitrile	56
3.9.2 Dismutazione del perossido di idrogeno con il catalizzatore Pd/pDVB-SO ₃ H in presenza di acetonitrile	62
3.9.3 Prestazioni del Pd/pDVB-SO ₃ Na in presenza di acetonitrile	63
3.9.4 Ipotesi di meccanismo della promozione della selettività di Pd/pDVB-SO ₃ H da parte dell'acetonitrile	65
3.9.5 Prestazioni del catalizzatore Pd/C in presenza di acetonitrile	67
3.9.6 Dismutazione del perossido di idrogeno con il catalizzatore Pd/C in presenza di acetonitrile	70
3.10 Effetto della N,N-dimetilformammide come promotore di selettività	71
3.10.1 Prestazioni del catalizzatore Pd/pDVB-SO ₃ H in presenza di N,N-dimetilformammide	72
3.10.2 Prestazioni del catalizzatore Pd/C in presenza di N,N-dimetilformammide	75

Capitolo 4

Conclusioni	79
--------------------	-----------

Capitolo 5

Parte sperimentale.....	81
5.1 Reagenti.....	81
5.2 Strumentazione.....	82
5.3 Purificazione del tetraidrofurano da perossidi.....	82
5.4 Sintesi del polidivinilbenzene.....	83
5.5 Solfonazione del polidivinilbenzene.....	83
5.6 Determinazione della carica acida del polidivinilbenzene solfonato.....	85
5.6.1 Determinazione dell'acidità residua del supporto solfonico del catalizzatore di palladio.....	85
5.7 Prove di rigonfiamento.....	86
5.8 Preparazione del catalizzatore.....	87
5.8.1 Metallazione della resina solfonica.....	87
5.8.2 Analisi ICP delle acque di metallazione.....	88
5.8.3 Riduzione con H ₂	88
5.9 Neutralizzazione del polidivinilbenzene solfonato.....	89
5.10 Esperimenti di sintesi diretta di H ₂ O ₂	90
5.10.1 Descrizione dell'apparato sperimentale.....	90
5.10.2 Preparazione del reattore.....	91
5.10.3 Test catalitico.....	92
5.10.4 Test di degradazione.....	93
5.11 Determinazione della concentrazione di acqua ossigenata.....	93
5.11.1 Calibrazione dello spettrofotometro UV-Vis.....	94
5.12 Determinazione del consumo cumulativo di idrogeno.....	96
5.12.1 Calibrazione del microgascromatografo.....	97
5.13 Preparazione del residuo del reattore per l'analisi ICP.....	99
Bibliografia.....	101

Capitolo 1

Introduzione

1.1 Il perossido di idrogeno

Il perossido di idrogeno, noto come acqua ossigenata (H_2O_2), è stato scoperto da Jacques Thenard nel 1818^[1] e si presenta, a temperatura ambiente e pressione atmosferica, come un liquido trasparente e incolore, con densità pari a $1,44 \text{ g/cm}^3$. Presenta un punto di fusione di $-0,43 \text{ °C}$ e un punto di ebollizione di $150,2 \text{ °C}$.^[1] Il punto di ebollizione, 50 °C più elevato di quello dell'acqua è dovuto al numero elevato di legami idrogeno che le molecole di acqua ossigenata possono formare tra loro. La struttura della molecola (Figura 1) non è planare e presenta un angolo diedro^[1,2], di circa 90° allo stato liquido e circa 110° allo stato gassoso, a causa delle forze repulsive che si instaurano tra i doppietti di elettroni spaiati dei due atomi di ossigeno.

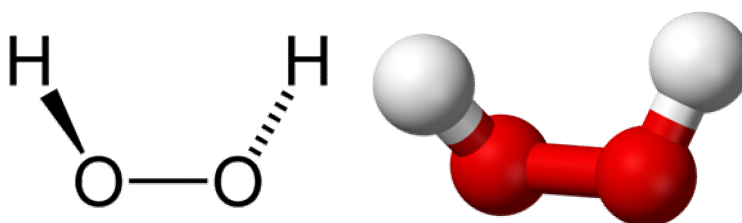


Figura 1. Struttura molecolare del perossido di idrogeno

È miscibile in acqua in ogni proporzione ma la stabilità del composto in soluzione dipende dal pH, dalla sua concentrazione, dall'esposizione alla luce e dalla presenza di cationi di metalli di transizione. La sua dismutazione ad acqua e ossigeno (Equazione 1) è infatti catalizzata da numerosi ioni metallici.^[3]

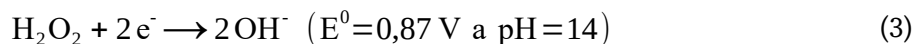
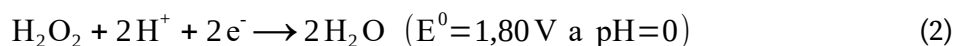


Tale reazione avviene anche in soluzioni acquose ed è fortemente esotermica ($\Delta H = -100,4 \text{ kJ/mol}$). Per questi motivi i prodotti commerciali a base di acqua ossigenata sono venduti in soluzioni contenenti stabilizzanti che hanno la funzione di sequestrare gli ioni metallici e le specie radicaliche che si formano a causa di reazioni fotochimiche dovute all'esposizione alla luce. Per distillazione si ottengono soluzioni concentrate di acqua ossigenata fino al $90\% \text{ m/m}$ ^[1,4]. A tali concentrazioni il perossido di idrogeno trova impiego

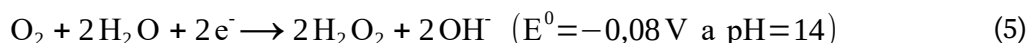
solo in ambito accademico.

L'acqua ossigenata trova principalmente utilizzo come ossidante, forte ed ecocompatibile, in alternativa a ossidanti e più problematici a livello ambientale, come NO_3^- , MnO_4^- e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Il perossido di idrogeno possiede un potenziale di riduzione elevato in un ampio intervallo di pH, risultando più versatile degli agenti ossidanti precedentemente citati.^[1]



Oltre che un buon ossidante il perossido di idrogeno può comportarsi anche da riducente, sia a pH acidi, in presenza di forti ossidanti, che a pH basici.^[1]



Il perossido di idrogeno, oltre a reazioni di ossidoriduzione, può dare reazioni di addizione (Equazione 6) e sostituzione (Equazione 7).^[1]



1.1.1 Impieghi del perossido di idrogeno

Nel 2019 il mercato del perossido di idrogeno è stato di 4,8 miliardi di dollari e si stima una ulteriore crescita del 5,7% per il periodo 2020-2026.^[5,6] I principali utilizzi industriali del perossido di idrogeno sono legati alla sua natura ossidante e sbiancante.^[6] Al di fuori della ricerca accademica e della sintesi di composti chimici, viene utilizzato soprattutto come sbiancante nell'industria della carta, sia in fase di produzione di polpa vergine sia in fase di riciclo, per via della sua capacità di ossidare i cromofori presenti nella cellulosa e di reagire con la lignina. In questo settore sta progressivamente sostituendo le sostanze a base di cloro.^[1,6-8]

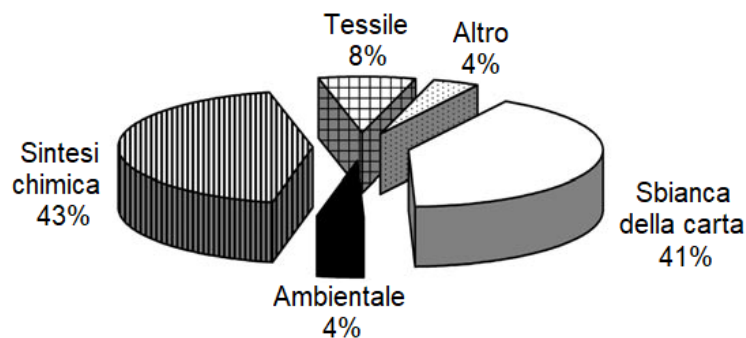


Figura 2. Ripartizione del consumo di H_2O_2 nel mercato europeo.[7]

H_2O_2 viene utilizzato anche nell'industria tessile per lo sbiancamento o per l'invecchiamento artificiale dei tessuti. La sua intrinseca ecocompatibilità (produce solo acqua come prodotto della sua riduzione) fa preferire il perossido di idrogeno a tutti i prodotti a base di cloro (Cl_2 , ClO_2 , ClO^-) e di zolfo ($Na_2S_2O_4$) che attualmente vengono utilizzati per scopi analoghi. In quest'ultimo caso è migliore rispetto ai prodotti a base di cloro in quanto non dà problemi di ingiallimento delle fibre. Trova sempre maggior impiego come disinfettante, grazie alle sue proprietà di potente biocida, sia nella potabilizzazione delle acque^[6,9], che per la preparazione di disinfettanti cutanei. Altri prodotti molto diffusi che contengono acqua ossigenata sono le tinture per capelli e i detersivi sbiancanti per il bucato.^[6,7]

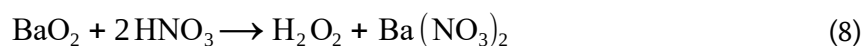
Il perossido di idrogeno viene utilizzato nell'estrazione e purificazione di molti metalli, come uranio, oro, cromo e cobalto. In forma pura, H_2O_2 viene utilizzato anche in microelettronica, per la pulizia di componenti in germanio e silicio dei microprocessori e delle schede madre.

Infine, il mercato più importante è quello della sintesi chimica, in cui sta gradualmente sostituendo ossidanti più problematici dal punto di vista ambientale. Il perossido di idrogeno, oltre ad essere ecosostenibile è anche la sostanza con il più alto contenuto di ossigeno attivo in massa (47,1% m/m^[7]): ciò aumenta l'efficienza atomica dei processi in cui è coinvolto. Nella sintesi organica è utilizzato principalmente in processi come ossidazioni^[10-12], epossidazioni^[13] e idrossilazioni^[14].

1.1.2 Sintesi e produzione industriale del perossido di idrogeno

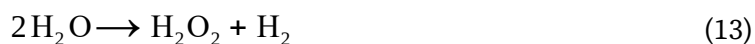
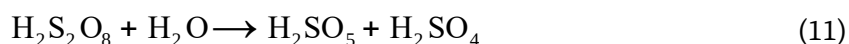
L'acqua ossigenata fu sintetizzata per la prima volta nel 1818 da Jacques Thenard per reazione tra perossido di bario e acido nitrico (Equazione 8). La sintesi fu poi migliorata sostituendo l'acido nitrico con l'acido cloridrico e precipitando il bario come solfato con

l'aggiunta di acido solforico (Equazione 9).^[1]



Intorno al 1880, sfruttando la reazione 9, Thenard divenne il precursore della produzione commerciale dell'acqua ossigenata. Il processo, diffuso fino ai primi anni del '900, era profondamente inefficiente, in quanto permetteva di ottenere soluzioni di acqua ossigenata aventi concentrazione massima del 3% m/m a causa delle impurezze presenti in soluzione. Il processo era infatti reso sostenibile esclusivamente dal commercio del suo sottoprodotto, il solfato di bario.^[1]

In seguito Meidinger e Berthelot misero a punto un metodo elettrochimico per produrre acqua ossigenata basato sull'elettrolisi dell'acido solforico. In tale reazione si formano come prodotti intermedi composti perossidici dell'acido solforico: l'acido perossodisolforico e l'acido perossomonosolforico ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ e H_2SO_5 , Equazioni 10-13).^[1]



Nel 1908 venne avviato il primo impianto basato su un processo produttivo di tipo elettrochimico a Weissenstein, cittadina che diede il nome al processo utilizzato. Tale processo fu soppiantato successivamente dal processo Münchner prima, e dal processo Riedel-Loewenstein poi, in cui l'acido solforico fu sostituito dal solfato di ammonio, aumentando l'efficienza del processo e la produzione globale di acqua ossigenata, che a fine anni '50 raggiunse le $35 \cdot 10^3$ tonnellate annue.^[1]

L'impulso definitivo alla produzione industriale del perossido di idrogeno avvenne però solo con l'avvento dei processi organici di auto-ossidazione, proposti per la prima volta da Manchot nel 1901, che scoprì la reazione quantitativa tra idroazobenzene e ossigeno molecolare con formazione di azobenzene e acqua ossigenata.^[1] Nel 1932 Walton e Filson proposero un processo che sfrutta ciclicamente la reazione scoperta da Manchot. Inizialmente il processo prevedeva l'utilizzo di un solvente alcolico (etanolo o propanolo), poi sostituito dal benzene, che facilitava la separazione del prodotto di interesse.^[1,15] La gran parte delle criticità di questo processo erano dovute alla rigenerazione dell'idroazobenzene

e alle condizioni basiche in cui doveva avvenire la sua ossidazione. Tutte queste criticità furono superate quando Riedl e Pfeleiderer nel 1939 misero a punto il processo che attualmente permette di produrre l'acqua ossigenata su larga scala: il processo di auto-ossidazione dell'antrachinone (Paragrafo 1.1.3).

In seguito furono proposti altri processi basati sull'ossidazione di differenti alcoli, ma nessuno si dimostrò all'altezza del processo all'antrachinone. Tra questi, i più importanti furono il processo Shell del 1957^[7] (operativo fino al 1980), basato sull'ossidazione dell'isopropanolo, e il processo messo a punto parallelamente da Arco Chemical e Repsol Química che prevedeva l'ossidazione dell'alcol metilbenzilico, sottoprodotto di altri processi gestiti delle suddette aziende. Il processo Shell (Figura 3) prevedeva l'utilizzo di una miscela azeotropica acqua/isopropanolo, in cui veniva fatto gorgogliare del gas ricco di O₂ (90% circa) alla temperatura di circa 120 °C e a circa 20 bar di pressione. Ogni ciclo convertiva il 15% dell'isopropanolo perché a percentuali superiori si produceva acido acetico come sottoprodotto. A differenza del processo di auto-ossidazione, il prodotto dell'ossidazione dell'isopropanolo (l'acetone), non viene recuperato, rendendo il processo scarsamente conveniente. Il reattore doveva essere di acciaio smaltato per evitare di decomporre il prodotto di interesse, che veniva separato per evaporazione dalla miscela di reazione e conservato in soluzioni acquose 50% m/m.^[7]

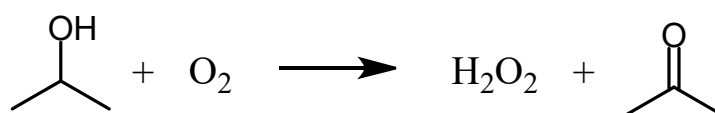


Figura 3. Schema della reazione coinvolta nel processo Shell.

Il processo di ossidazione dell'alcol metilbenzilico (Figura 3) prevedeva l'ossidazione dell'alcol con ossigeno in assenza di catalizzatore a circa 8 bar e 150 °C. La conversione del reagente era del 32%, con una selettività verso H₂O₂ del 97%. Si otteneva una soluzione contenente acetofenone e il 7,5% m/m di perossido di idrogeno, più concentrata di quella ottenuta con i più diffusi processi basati sull'auto-ossidazione dell'antrachinone. In seguito vennero sviluppate varianti del processo che prevedevano l'impiego di catalizzatori omogenei di Ni(II) e l'utilizzo di promotori di selettività come i composti N-idrossi-immidici, che incrementavano la conversione dell'alcol metilbenzilico e portavano la selettività verso H₂O₂ al 99%.^[7]

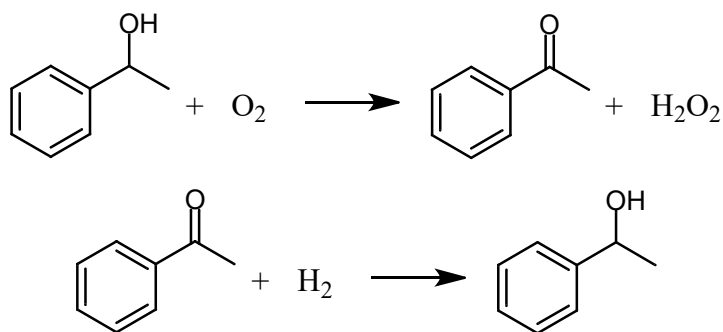


Figura 4. Schema delle reazioni coinvolte nel processo di ossidazione e rigenerazione dell'alcol metilbenzilico.

1.1.3 Processo di auto-ossidazione dell'antrachinone

Il processo di auto-ossidazione dell'antrachinone è stato applicato per la prima volta dalla tedesca I.G. Farbenindustrie Corporation nel 1939, è basato sul processo Riedl e Pfeleiderer^[16] e prevede la ciclica idrogenazione del 2-etilantrachinone (AQ) a 2-etilantraidrochinone (AHQ), che viene riossidato all'AQ di partenza con formazione di una molecola di H₂O₂ (Figura 5).^[17]

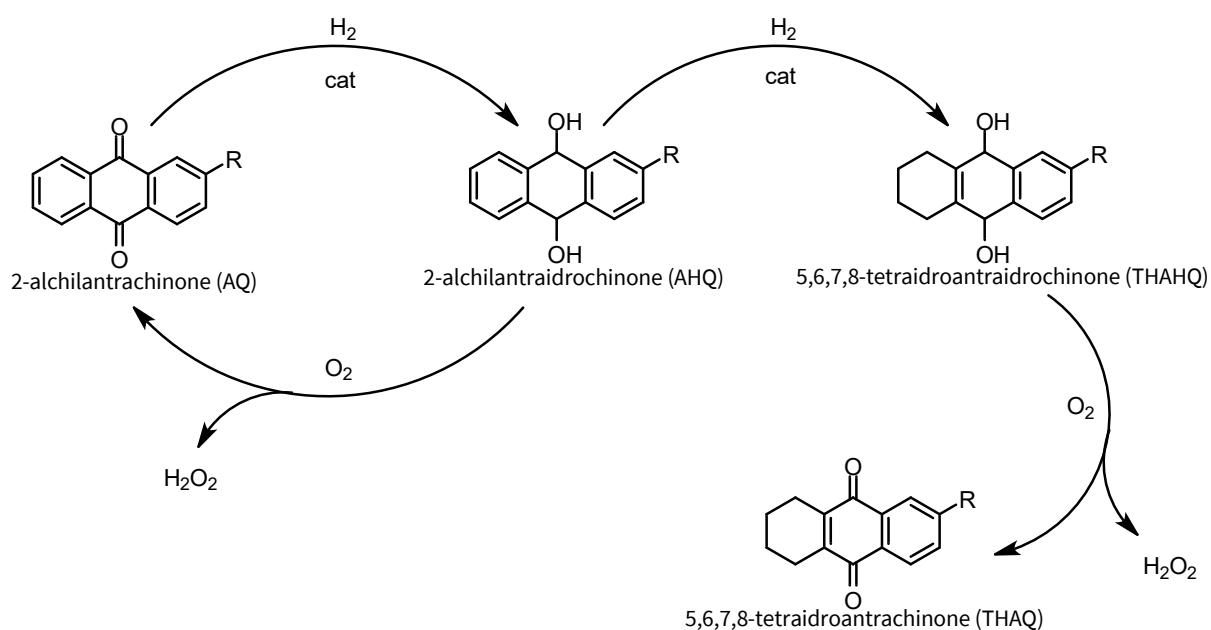


Figura 5. Reazioni coinvolte nel processo di auto-ossidazione del 2-alchilantrachinone.

Il processo è costituito da tre fasi distinte: idrogenazione, ossidazione ed estrazione. L'AQ deve essere disciolto in un solvente che sia idoneo al processo di idrogenazione e ossidazione aerobica, che sciolga completamente sia AQ che AHQ in un ampio intervallo di concentrazioni e che renda agevole la separazione del perossido di idrogeno formato ad ogni ciclo.^[1] La scelta del solvente è infatti uno degli aspetti chiave del processo e punto

focale per l'ulteriore ottimizzazione del processo Riedl-Pfleiderer.^[18] L'H₂ utilizzato per la riduzione dell'AQ è ottenuto solitamente per steam reforming del metano in un apposito reattore costruito all'interno dell'impianto. La reazione di idrogenazione viene condotta a circa 50 °C e pressione parziale di idrogeno di 4 bar. La conversione dell'AQ viene controllata e mantenuta sotto il 60%, per evitare la formazione del 5,6,7,8-tetraidroantraidrochinone (THAHQ) che porta al consumo dell'AQ. Il catalizzatore utilizzato inizialmente per questo stadio, il Ni Raney, presentava numerosi aspetti negativi, come l'idrogenazione dell'anello aromatico non sostituito dell'AQ. Inoltre, il catalizzatore si disattivava rapidamente e doveva essere rigenerato spesso. Infine il Ni Raney è difficile da maneggiare a causa della sua piroforicità. Il Ni Raney è stato perciò sostituito da catalizzatori di palladio supportati su allumina o silice, al momento i più diffusi per promuovere la reazione di idrogenazione^[7], insieme a catalizzatori di palladio supportati su resine funzionali come la poli-(4-vinil-piridina) o la polianilina^[19]. Recentemente sono stati sviluppati catalizzatori di nuova generazione che permettono l'idrogenazione selettiva del carbonile dell'AQ, basati su leghe amorfe nanostrutturate di Ni/B^[20] e Ni/Cr/B^[14,21] ma la loro diffusione è ancora limitata.

La fase di ossidazione avviene in assenza di catalizzatori, per semplice contatto tra la miscela di reazione l'aria in colonne a piatti o a riempimento. La reazione viene solitamente condotta a pressioni di poco superiori a 1 bar e temperature di circa 50 °C. La Degussa ha recentemente migliorato il processo di ossidazione velocizzandolo, aggiungendo alla miscela di reazione lo 0,1% m/m di un'ammina secondaria poco solubile in acqua.

La soluzione ottenuta contiene circa l'1,5% m/m di perossido di idrogeno, che viene estratto con acqua in una colonna di estrazione, con una resa del 95%. Rese di estrazione più basse renderebbero il processo economicamente non sostenibile.^[1] La soluzione di acqua ossigenata estratta presenta una concentrazione tra il 25 e il 45%. La soluzione viene ulteriormente concentrata fino al 70% m/m tramite distillazione sotto vuoto. La fase organica subisce ulteriori trattamenti per eliminare l'acqua e, una volta reintegrato l'AQ perso durante il processo, viene di nuovo sottoposta a idrogenazione. Negli impianti più recenti il processo ha una selettività nei confronti dell'AQ del 99,96% e superiore al 90% nei confronti dell'H₂.^[1]

Il processo è rappresentato in forma schematica in Figura 6.

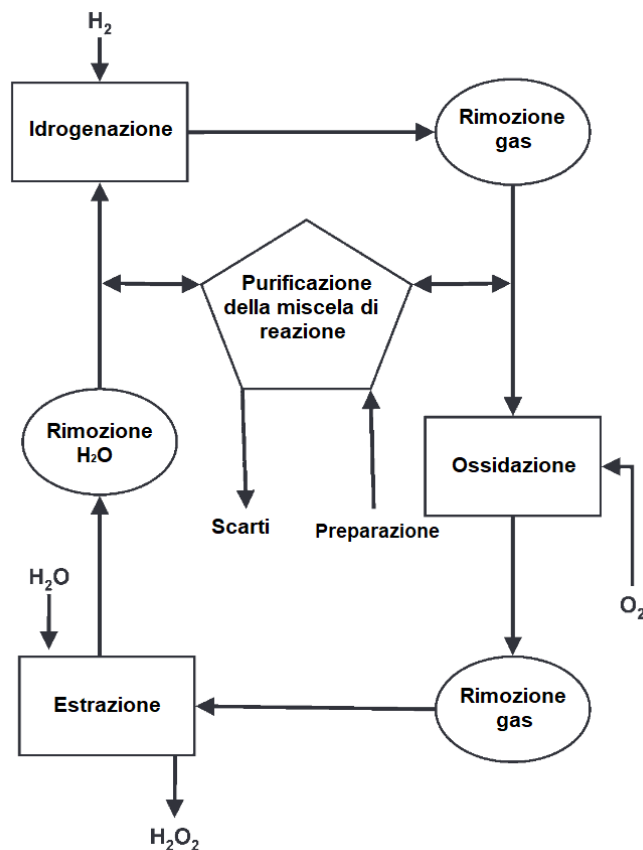


Figura 6. Schema riassuntivo delle operazioni unitarie del processo di auto-ossidazione dell'antrachinone.

Il processo di auto-ossidazione dell'antrachinone è stato ottimizzato sotto ogni aspetto negli ultimi anni e i suoi vantaggi sono molteplici, su tutti la possibilità di ottenere grandi quantità di prodotto puro, a concentrazioni elevate, lavorando in condizioni blande ed evitando il contatto diretto tra idrogeno e ossigeno. Attualmente infatti il 95% dell' H_2O_2 prodotta annualmente viene ottenuto con il processo Riedl-Pfleiderer.^[22] Tuttavia gli svantaggi sono molteplici, a partire dai costi impiantistici elevati^[8] che rendono il processo economicamente sostenibile solo per impianti che producono almeno $40 \cdot 10^6$ kg annui di prodotto. Inoltre l'ecosostenibilità del processo è purtroppo lontana da quella che caratterizza il perossido di idrogeno prodotto. La causa principale di inquinamento è dovuta all'immissione in atmosfera di composti aromatici che avviene soprattutto durante la fase di ossidazione della miscela di reazione e durante la sua rigenerazione. Nonostante le costanti ottimizzazioni della fase di ossidazione l'immissione in atmosfera di sostanze inquinanti è ancora significativa.^[18] Infine anche la conservazione e la logistica giocano un ruolo a sfavore del processo all'antrachinone, in quanto risulta conveniente dal punto di vista economico conservare e trasportare il prodotto nella concentrazione più elevata possibile.

Questa via non è però sempre percorribile a causa dell'instabilità delle soluzioni concentrate di perossido di idrogeno che rende rischiose entrambe le operazioni. Questi sono alcuni dei motivi per cui attualmente la maggior parte degli impianti di produzione industriale di perossido di idrogeno sono situate nelle strette vicinanze di attività che fanno largo uso di questo prodotto, come le cartiere, in modo da massimizzare gli introiti sulla maggior quantità possibile di prodotto.

Queste dinamiche sfavoriscono la diffusione capillare di impianti di medie e piccole dimensioni e di conseguenza l'utilizzo dell'acqua ossigenata per la sintesi di prodotti farmaceutici e *fine chemical*. In un periodo storico in cui l'attenzione verso pratiche sempre più ecosostenibili sta diventando centrale, la ricerca accademica sta sperimentando nuove vie sintetiche per permettere una maggior diffusione del perossido di idrogeno e incrementarne l'appetibilità, in modo da sostituire, ove possibile, reagenti più inquinanti e dallo smaltimento esoso.

1.1.4 Sintesi alternative del perossido di idrogeno

Lo sviluppo di nuove vie sintetiche e processi che sfruttano il perossido di idrogeno sostituendo reagenti meno ecosostenibili (su tutti il processo di ossidazione del propilene a epossido, conosciuto come processo HPPO^[8,11,12]) ha contribuito all'aumento costante della domanda di H₂O₂^[5,6,8]. Visti i numerosi aspetti negativi del processo Riedl-Pfleiderer soprattutto riguardanti la produzione di perossido di idrogeno su piccola scala, sono state considerate alternative per produrre H₂O₂ in modo più capillare, semplificandone l'approvvigionamento.

Uno degli approcci studiati è quello che sfrutta reazioni elettrochimiche tra idrogeno e ossigeno all'interno di celle a combustibile. Al loro interno una membrana selettivamente permeabile dagli elettroliti separa anodo e catodo. Sull'anodo avviene l'ossidazione di H₂ gassoso (Equazione 14), il quale genera ioni H⁺ che attraversano la membrana per diffondere verso il catodo. Al catodo contemporaneamente si riduce O₂ gassoso (Equazione 15) che genera lo ione idroperossido HO₂⁻. La combinazione tra i due ioni genera quindi H₂O₂. La massima concentrazione ottenibile con tale processo è però inferiore al 2% m/m.^[7]

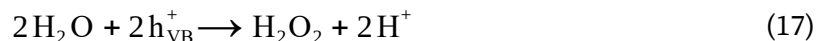


Un altro approccio possibile è quello che sfrutta miscele acquose di monossido di carbonio e ossigeno per produrre perossido di idrogeno (Equazione 16).



La reazione è termodinamicamente favorita ($\Delta G = -134,1 \text{ kJ/mol}$) e i sistemi più evoluti sfruttano catalizzatori omogenei a base di complessi di Pd(II) per velocizzare il processo. I complessi di Pd(II) sono formati utilizzando fenantroline sostituite (legante bidentato), aggiungendo una quantità equimolare al Pd di Cl^- per evitare la formazione di colloidali di Pd(0). Con questo metodo è possibile ottenere soluzioni di H_2O_2 all'8% m/m.^[7,23,24] Tuttavia il processo è tutt'altro che ecosostenibile, in quanto per ogni mole di H_2O_2 ne viene prodotta una di CO_2 .

Sono stati studiati inoltre dei processi fotocatalitici che sfruttano ossidi di semiconduttori per produrre H_2O_2 . Irradiando infatti una sospensione acquosa colloidale di TiO_2 con luce UV si assiste alla formazione di H_2O_2 dall'ossidazione di H_2O ad opera di una vacanza elettronica (h_{VB}^+) generata in seguito alla rimozione di un elettrone dalla banda di valenza (Equazione 17) e dalla riduzione di O_2 causata da un elettrone (e_{CB}^-) presente nella banda di conduzione (Equazione 18).



Questo processo, opportunamente ottimizzato, genera soluzioni di H_2O_2 con picchi di concentrazione di poco superiore a $1 \text{ mM}^{[7]}$, evidenziando quindi una scarsa produttività del processo e l'impossibilità di un impiego su scala industriale.

Vi sono numerosi altri approcci innovativi in via di sperimentazione ma molti di questi, come quelli appena presentati, sono ad uno stadio troppo embrionale per essere utilizzati in ambito industriale.

1.2 Sintesi diretta del perossido di idrogeno

La sintesi del perossido di idrogeno a partire da idrogeno e ossigeno, in presenza di un catalizzatore apposito appare la strategia attualmente più promettente per preparare H_2O_2 per applicazioni tecnologiche su scala piccola e media.^[7,25] La sintesi diretta, infatti, rappresenterebbe il metodo più ecocompatibile ed economico per produrre acqua ossigenata, e permetterebbe una diffusione capillare di piccoli impianti per produrla.^[25] Sebbene possa sembrare il metodo più semplice, la sintesi diretta non ha ancora trovato un'applicazione industriale a causa delle numerose problematiche legate alle reazioni indesiderate, tutte termodinamicamente favorite, che portano alla formazione di acqua (Figura 7).

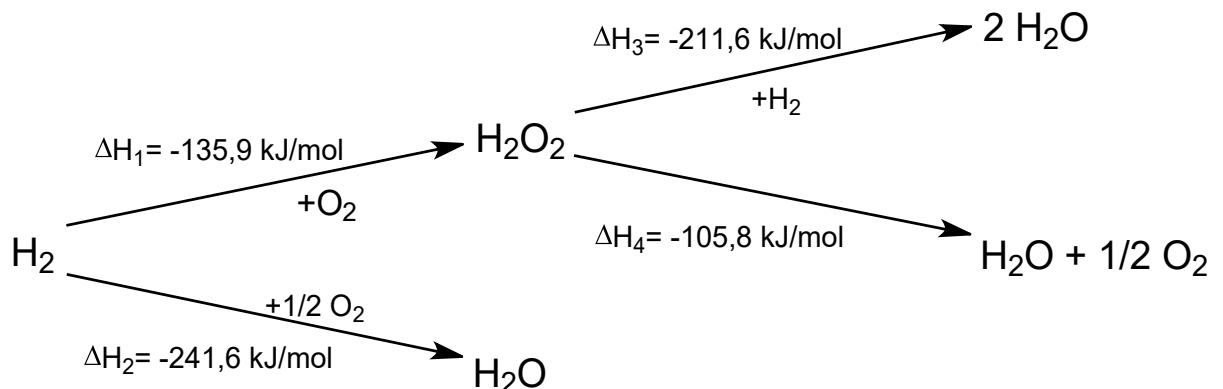


Figura 7. Reazioni coinvolte nel processo di sintesi diretta del perossido di idrogeno.

Si nota come l'idrogenazione dell'ossigeno ad acqua (reazione 2) e l'idrogenazione del perossido di idrogeno (reazione 3) siano più favorite della reazione che porta alla formazione del perossido di idrogeno (reazione 1).

Idrogeno e ossigeno, inoltre, formano miscele esplosive se il rapporto tra i due gas è all'interno dell'intervallo 4÷96% mol di H_2 . Ciò costringe a lavorare con rapporti molari al di fuori di tale intervallo o a diluire la miscela gassosa con gas inerti come N_2 , Ar, o CO_2 .^[7,26]

Questi sono i principali motivi per cui, seppur il processo di idrogenazione catalitica dell'ossigeno in fase liquida sia noto sin dal 1914^[7], ad oggi non è mai stato avviato alcun impianto basato su questo processo.

1.2.1 Catalizzatori per la sintesi diretta del perossido di idrogeno

I catalizzatori per la sintesi diretta del perossido di idrogeno sono catalizzatori eterogenei prevalentemente di palladio nanostrutturato, che si è dimostrato il metallo più adatto per la promozione di questo processo.^[7] I supporti catalitici possono variare molto ma i più utilizzati sono la silice, l'allumina e il carbone attivo. Spesso alla miscela di reazione, oltre al catalizzatore viene aggiunta un acido minerale, in quanto l'ambiente acido rallenta la reazione di dismutazione del perossido di idrogeno ed evita la formazione di anioni idroperossido (HO_2^-), molto reattivi.^[22] Recenti lavori di Wilson e Flaherty hanno ipotizzato la partecipazione attiva dello ione H^+ nel meccanismo che porta alla formazione del perossido di idrogeno tramite sintesi diretta.^[27] La concentrazione dell'acido deve però essere accuratamente controllata per evitare la lisciviazione indesiderata del Pd dal supporto catalitico e la conseguente disattivazione del catalizzatore.^[22]

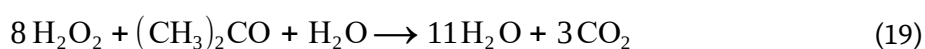
Per aumentare la selettività dei siti di Pd, spesso vengono aggiunti dei promotori di selettività. Le specie più idonee per tale scopo sono gli alogenuri, in particolare cloruri e bromuri^[7,22], che vengono introdotti nella miscela di reazione sotto forma di acido alogenidrico, per combinare l'effetto stabilizzante dello ione H^+ con l'effetto promotore dell'anione alogenuro. Tuttavia, in caso la reazione avvenga all'interno di reattori in acciaio, l'utilizzo di acidi alogenidrici può risultare controproducente a causa di problemi di corrosione. La corrosione è assolutamente da evitare in quanto gli ioni Fe^{3+} catalizzano la dismutazione del perossido di idrogeno (Paragrafo 1.1). Anche lo stato di ossidazione del Pd influenza la selettività del catalizzatore e le evidenze^[28] indicano che i catalizzatori contenenti una maggior frazione di Pd(II) siano più selettivi nei confronti della sintesi del perossido di idrogeno. Ciò si verifica perché il PdO è probabilmente meno attivo del verso la dismutazione del perossido di idrogeno.^[22]

Anche il supporto catalitico è di centrale importanza nella scelta del catalizzatore. Il supporto ideale deve disporre di un'elevata area superficiale ed essere idrofobico, così da allontanare più efficacemente il perossido di idrogeno che si forma sulla superficie del catalizzatore nanostrutturato.^[29] L'elevata area superficiale permette di ottenere nanoparticelle metalliche con un maggior numero di siti attivi, quindi un catalizzatore più attivo. Oltre all'area superficiale è di fondamentale importanza la porosità del supporto la

quale determina il trasporto di massa verso le nanoparticelle di Pd. Micropori ($d < 2$ nm), come quelli del carbone attivo, non permettono all'acqua ossigenata appena formata sulla superficie del Pd di retrodiffondere efficacemente, rendendo più probabile la sua ulteriore idrogenazione ad acqua.^[30] Un'ulteriore caratteristica desiderabile dal supporto catalitico è l'acidità superficiale, la quale permette di beneficiare degli aspetti positivi di promozione della selettività dovuti agli ioni H^+ , senza però riscontrare gli aspetti negativi dovuti all'acidità libera in soluzione, come ad esempio la corrosione.^[7]

1.2.2 Solventi per la sintesi diretta del perossido di idrogeno

La scelta del solvente in cui condurre il processo di sintesi diretta del perossido di idrogeno è di fondamentale importanza. Sebbene l'acqua sia il solvente più disponibile, economico e innocuo, non è la miglior scelta. È stato infatti dimostrato che, quando la reazione viene condotta in acqua, non si producono modeste quantità di perossido di idrogeno in assenza di promotori come acidi minerali o sali di alogenuri.^[31] Conducendo però la sintesi in solventi non acquosi si ha produzione di acqua ossigenata anche in assenza di promotori, utilizzando solo idrogeno, ossigeno e catalizzatore supportato di Pd. È possibile imputare questo innalzamento della produttività del processo alla maggior solubilità di H_2 e O_2 in solventi come acetone, acetonitrile o metanolo.^[25] Vi sono inoltre evidenze che fanno ipotizzare che l'innalzamento della produttività sia dovuto anche alla natura del solvente e che esso possa essere coinvolto direttamente nel meccanismo di reazione, in funzione di coreagente o di cocatalizzatore.^[25] L'acetonitrile, utilizzato come unico solvente, è sconsigliato in quanto ha proprietà coordinanti nei confronti del Pd e tende a ridurre l'attività catalitica. Inoltre è stata riscontrata la necessità di utilizzare un solvente protico affinché la produttività del processo risulti soddisfacente.^[27] L'acetone, come molti altri solventi organici, seppur in concentrazioni superiori a quelle ottenute nel corso degli esperimenti di sintesi diretta del perossido di idrogeno, forma miscele esplosive con acqua e perossido di idrogeno in presenza di ossigeno (reazione 19).



In Figura 8 è riportato l'intervallo di esplosività del sistema acqua-acetone-perossido di idrogeno.

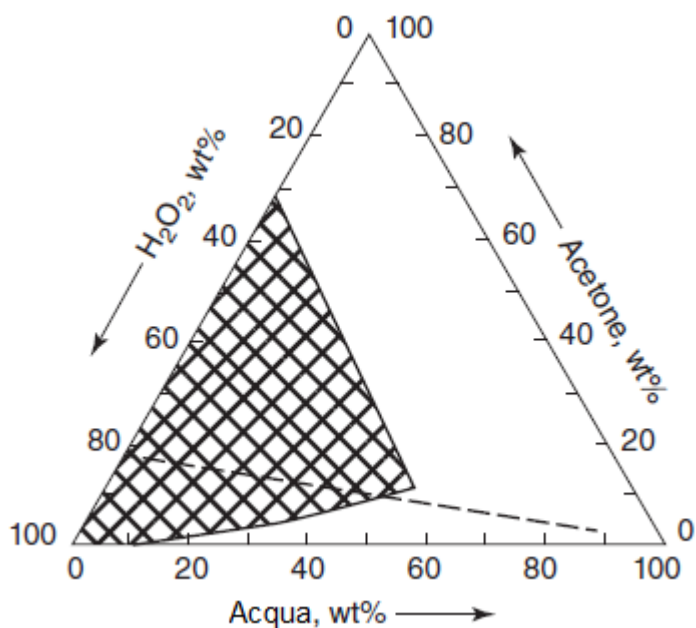


Figura 8. Intervallo di esplosività del sistema acqua-acetone-perossido di idrogeno.

Con queste premesse è logico che la scelta del solvente di reazione ricada sul metanolo.

1.3 Resine a scambio ionico

Le resine a scambio ionico sono una classe di polimeri funzionali in grado di scambiare ioni in soluzione. Sono classificate in base alla tipologia di ioni che sono in grado di scambiare: le resine a scambio cationico, solitamente funzionalizzate con gruppi acidi carichi negativamente (solfonici o carbossilici), sono in grado di scambiare cationi, mentre le resine a scambio anionico sono funzionalizzate con gruppi ammonio, carichi positivamente, e in grado di scambiare anioni. Le resine a scambio ionico sono inoltre polimeri reticolati dotati di porosità intrinseca accessibile allo stato rigonfiato quando vengono poste in contatto con un buon solvente^[32]

Le tipologia di resine a scambio ionico maggiormente utilizzate come supporti per catalizzatori per la sintesi diretta del perossido di idrogeno sono resine a scambio cationico, principalmente funzionalizzate con gruppi solfonici. Sono solitamente sintetizzate polimerizzando stirene e divinilbenzene (DVB). Il rapporto molare tra i due monomeri viene variato in base alle caratteristiche morfologiche che si vogliono imprimere al polimero. Il DVB è infatti un composto reticolante e, grazie ai doppi legami vinilici può formare catene polimeriche lineari e legare due differenti catene polimeriche. La sua percentuale

all'interno della miscela monomerica determinerà quindi l'entità della reticolazione del polimero ottenuto. A seconda della morfologia allo stato secco le resine sono classificate come resine di tipo gel o resine macroreticolari. Le resine di tipo gel sono caratterizzate da una percentuale di DVB di 2÷8% mol e allo stato secco si presentano come un solido amorfo e compatto, privo di porosità. In questo stato le catene polimeriche sono collassate su se stesse. Ponendo le resine gel in un solvente capace di solvatare le catene polimeriche, esse si rigonfiano rendendo accessibile un'elevata area superficiale caratterizzata da pori di dimensione nanometrica.^[1,33] Le resine macroreticolari sono caratterizzate da una percentuale di DVB superiore al 10% mol e conservano una morfologia porosa anche allo stato secco. La particolare morfologia che caratterizza tale tipologia di resina è dovuta alla maggior quantità di DVB presente e alla sua maggior reattività rispetto allo stirene. Nelle fasi iniziali della polimerizzazione, infatti, saranno principalmente le molecole di DVB a reagire tra loro, formando nuclei a elevatissima reticolazione che precipitano appena le loro dimensioni superano una determinata soglia. Si formano quindi due fasi nel corso della polimerizzazione, una formata dai nuclei altamente reticolati e divenuti insolubili e l'altra formata da solvente, monomeri e catene polimeriche corte. Questo meccanismo è detto macrosineresi e porta alla formazione di nuclei ad altissima reticolazione che risultano compatti e non rigonfiabili, circondati da un sistema di tipo gel, a basso grado di reticolazione e rigonfiabile. La porosità delle resine ottenute tramite macrosineresi è di tipo macroporoso e si sviluppa tra gli interstizi dei nuclei compatti altamente reticolati. Questa porosità è conservata allo stato secco ma conferisce al solido un'elevata area superficiale di poche decine di m²/g.^[32,34]

Un confronto tra queste due morfologie di resina è riportato in Figura 9.

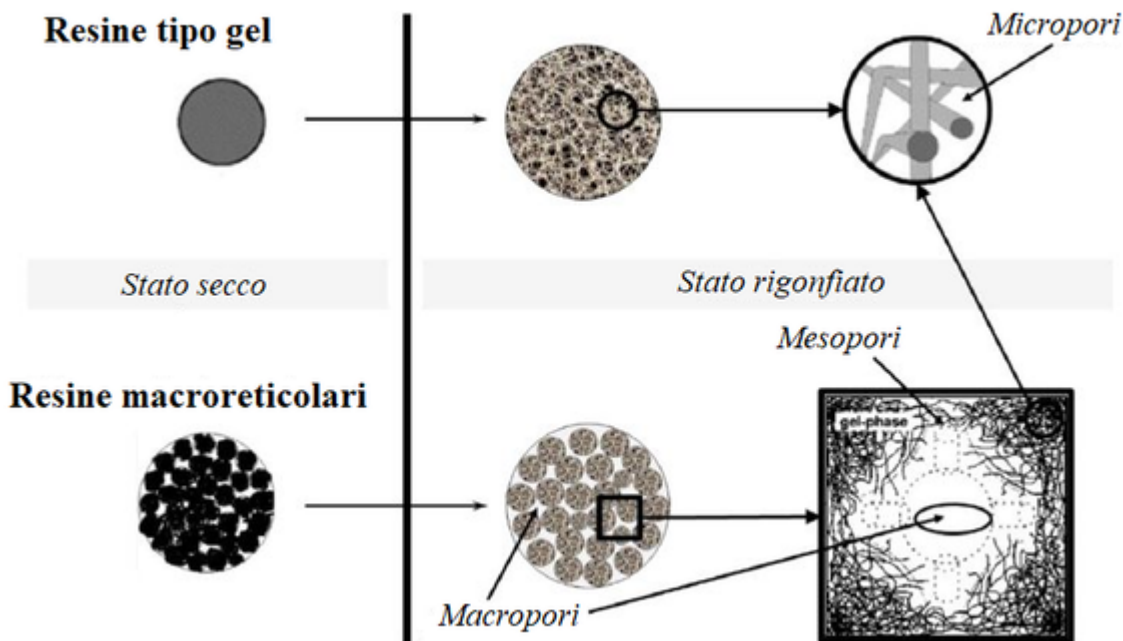


Figura 9. Morfologia allo stato secco e rigonfiato di resine di tipo gel (sopra) e macroreticolari (sotto) a confronto.

Le resine a scambio ionico vengono utilizzate industrialmente come catalizzatori e per la deionizzazione delle acque.^[1] In catalisi vengono principalmente usate come catalizzatori acidi in reazioni di idratazione di alcheni, condensazione ed esterificazione^[35] e possono fungere da supporti catalitici per catalizzatori nanostrutturati di metalli.^[32] La deposizione dei metalli sul supporto polimerico può avvenire in due modalità: tramite impregnazione, precipitazione, deposizione, precipitazione (metodo più convenzionale), o tramite scambio ionico con un sale del metallo da depositare, e successiva riduzione. Il vantaggio di una resina metallata con scambio ionico è l'ottenimento di nanostrutture metalliche omogeneamente distribuite all'interno della porosità del supporto polimerico (Figura 10), effetto difficilmente ottenibile con nanoparticelle depositate su supporti inorganici come la silice. La formazione delle nanoparticelle all'interno dei pori della resina permette controllare le dimensioni delle nanoparticelle stesse, sfruttano il sistema poroso della resina come uno stampo. La formazione delle nanoparticelle all'interno dei pori della resina permette controllare le dimensioni delle nanoparticelle stesse, sfruttano il sistema poroso della resina come fosse uno stampo.

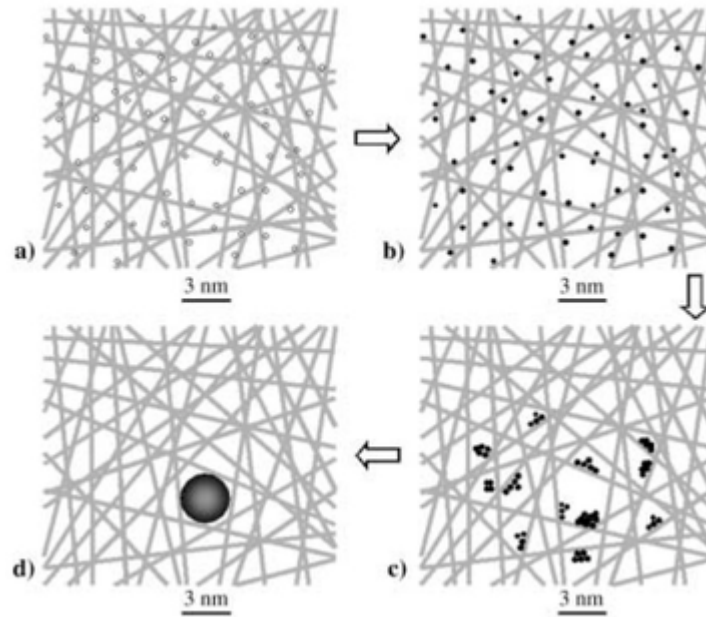


Figura 10. Processo di formazione delle nanoparticelle metalliche su una resina a scambio ionico. a) cationi metallici M^{m+} omogeneamente depositati sulla resina; b) Riduzione di M^{m+} a M^0 ; c) e d) progressiva aggregazione degli atomi di M^0 a formare nanoparticelle di dimensioni maggiori.

1.4 Il polidivinilbenzene mesoporoso

Il polidivinilbenzene (pDVB) mesoporoso è un materiale la cui sintesi è stata proposta per la prima volta nel 2009 da Zhang et al.^[36] Il DVB viene polimerizzato in condizioni solvotermali con un rapporto DVB/solvente di 1/10 [g/mL] e in presenza di un solvente immiscibile con la fase organica, detto *non solvente*. L'elevata diluizione favorisce, nelle fasi iniziali della polimerizzazione, la crescita delle catene polimeriche a discapito della loro reticolazione, impedendo la formazione di nuclei compatti che avviene nel meccanismo di macrosineresi. La presenza del solvente permette alle catene polimeriche di crescere senza collassare su se stesse. La presenza del non solvente, invece, determina la morfologia del polimero e della sua porosità. Il non solvente infatti, essendo immiscibile con la fase organica costituita da solvente e monomero, durante la polimerizzazione, forma piccole gocce intorno alle quali cresceranno le catene polimeriche. La dimensione delle gocce dipende dalla quantità di non solvente presente, che funge quindi a tutti gli effetti da stampo per le catene polimeriche in crescita. Al decorrere della polimerizzazione, la reticolazione tra le catene polimeriche diventa favorita rispetto alla loro crescita lineare. Ciò porta alla formazione di pori separati da pareti rigide e sottili costituite dal reticolo polimerico. Tale meccanismo prende il nome di microsineresi ed è schematizzato in Figura 11.



Figura 11. Schematizzazione del processo di microsineresi. Formazione iniziale delle catene lineari (sinistra); inizio della separazione di fase e formazione delle goccioline di non solvente (centro); reticolazione delle catene e formazione della porosità permanente (destra).

Il pDVB così ottenuto presenta una struttura porosa con elevata area superficiale anche allo stato secco, seppur parzialmente collassata, come confermato dalla caratterizzazione BET. Il pDVB infatti allo stato secco è caratterizzato dall'elevata area superficiale di $1100 \text{ m}^2/\text{g}$, con volume dei pori di $2 \text{ cm}^3/\text{g}$ (contro i $0,3 \div 0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$ delle resine macroreticolari) e area superficiale dei pori di $436 \text{ m}^2/\text{g}$.^[30] In presenza di un solvente la porosità viene completamente ripristinata. Ciò che avviene però non è un vero e proprio rigonfiamento, quanto più un riempimento dei pori per capillarità da parte del solvente, essendo le catene altamente reticolate e di conseguenza non solvabili. La caratterizzazione ISEC (Cromatografia di Esclusione Dimensionale Inversa) mostrano come, allo stato rigonfiato l'area superficiale dei pori resti sostanzialmente invariata ($413 \text{ m}^2/\text{g}$) mentre il loro volume aumenti di circa quattro volte ($8 \text{ cm}^3/\text{g}$).^[30] La natura della porosità del materiale è stata determinata anch'essa mediante analisi ISEC. I diametri dei pori del pDVB ottenuto tramite microsineresi risultano quasi totalmente compresi tra i 40 e gli 80 nm e i pori con diametro inferiore ai 2 nm sono del tutto assenti.^[30] Ciò denota una struttura porosa aperta e facilmente accessibile.

Le proprietà di questo materiale lo rendono particolarmente adatto all'utilizzo come supporto catalitico nel processo di sintesi diretta del perossido di idrogeno, soprattutto se funzionalizzato con gruppi solfonici acidi. Il pDVB mesoporoso, infatti, possiede le caratteristiche desiderabili per un supporto catalitico da utilizzare per la sintesi diretta di H_2O_2 (Paragrafo 1.2.1): idrofobicità e porosità aperta per facilitare l'allontanamento dai siti catalitici del perossido di idrogeno formato e acidità superficiale che promuove la selettività verso il prodotto di interesse.

Capitolo 2

Scopo della Tesi

Nel presente lavoro di Tesi verrà studiata la reazione di sintesi diretta di perossido di idrogeno. La reazione sarà promossa da catalizzatori di palladio supportati su una resina a scambio ionico, il polidivinilbenzene solfonato. Le prestazioni catalitiche di tale catalizzatore verranno studiate in presenza di promotori di selettività innovativi. In particolare, verranno considerati due solventi organici comuni come l'acetonitrile e la N,N-dimetilformammide. Essi verranno utilizzati in diverse proporzioni come cosolventi del solvente principalmente utilizzato negli esperimenti di sintesi diretta: il metanolo. Gli effetti di tali promotori sulla selettività e produttività del catalizzatore verranno studiati mediante esperimenti di sintesi diretta e di dismutazione del perossido di idrogeno.

Verrà inoltre studiato il ruolo dell'acidità del supporto catalitico effettuando esperimenti di sintesi diretta in cui H^+ verrà rilasciato in soluzione mediante scambio ionico con cationi Mg^{2+} . Inoltre, per confronto, verrà studiato anche un catalizzatore di palladio supportato su polidivinilbenzene solfonato in forma neutra.

Per tutti gli esperimenti svolti con catalizzatori supportati su resina, sarà utilizzato come catalizzatore di riferimento il catalizzatore commerciale, Pd/C.

Capitolo 3

Risultati e discussione

3.1 Denominazione dei lotti di materiale sintetizzato

I lotti di catalizzatori presentati nel presente lavoro di Tesi sono classificati con codici composti da uno (Lotto X), due (Lotto X.Y) o tre cifre (Lotto X.Y.Z). Le tre cifre identificano in modo univoco ogni fase della sintesi dei catalizzatori prodotti e fanno riferimento rispettivamente alla sintesi del polidivinilbenzene (X), alla solfonazione del suddetto lotto di materiale (Y) e alla metallazione del polidivinilbenzene solfonato (Z). La numerazione di ogni cifra è progressiva; maggiore il numero, più recente è la sintesi cui fa riferimento.

3.2 Polidivinilbenzene mesoporoso

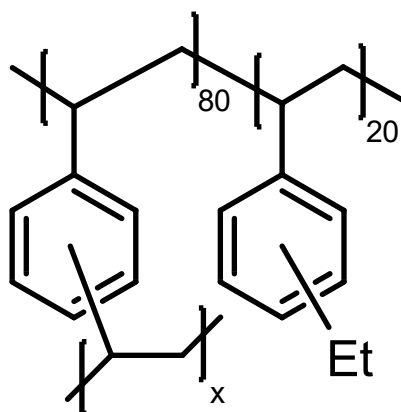


Figura 12. Struttura schematica del pDVB.

Il polidivinilbenzene mesoporoso è il materiale principale utilizzato per la preparazione dei catalizzatori per la sintesi diretta di acqua ossigenata.

Le caratteristiche morfologiche, che possono essere controllate durante la polimerizzazione, e la possibilità di sfruttare gli anelli aromatici per funzionalizzare il materiale rendono il polidivinilbenzene mesoporoso un supporto catalitico versatile. Il materiale è mesoporoso in quanto presenta allo stato secco pori di dimensioni comprese tra 2 e 50 nm. Pori così grandi favoriscono la diffusione dei gas reagenti verso le nanoparticelle di palladio e permettono al contempo alle molecole di acqua ossigenata di retrodiffondere in modo efficiente, riducendo la probabilità che venga idrogenata ad acqua. Il polimero

viene sintetizzato in autoclave in condizioni solvotermali a partire da divinilbenzene (DVB) tecnico (con un contenuto di vinilettilbenzene del 20% mol) a 100 °C, in presenza dell'azobisisobutirronitrile (AIBN) come iniziatore radicalico.

Per controllare la morfologia e le dimensioni dei pori è possibile variare il rapporto volumetrico tra il solvente e il monomero. In Figura 13 sono riportate immagini SEM di campioni di pDVB ottenuti variando il rapporto tra solvente e monomero.^[37]

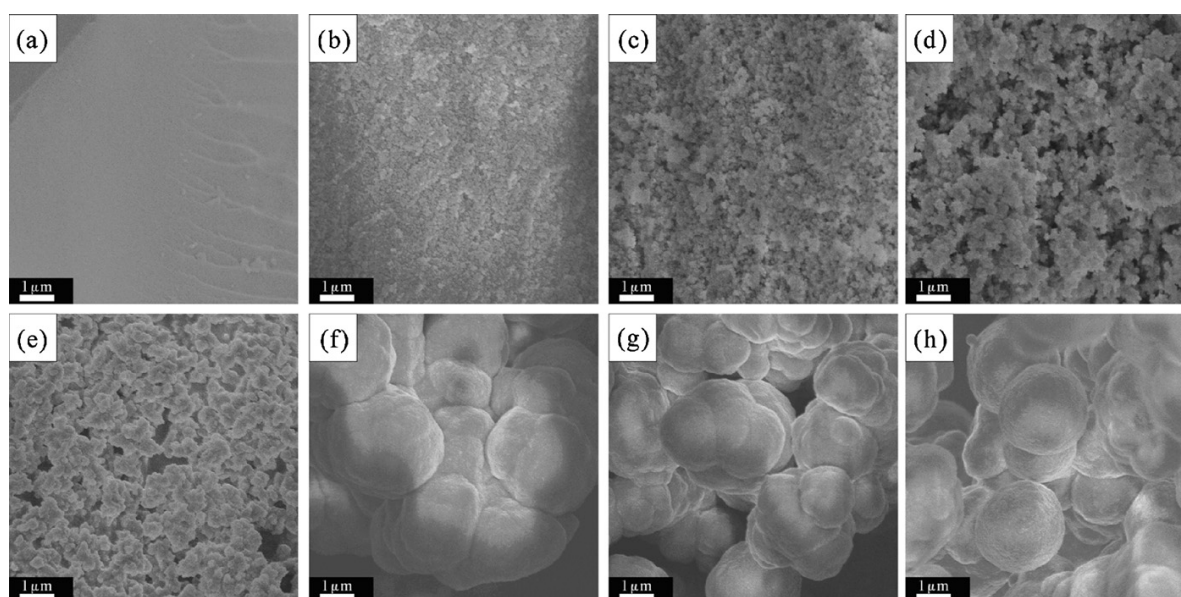


Figura 13. Immagini SEM di pDVB sintetizzato in diversi rapporti monomero/solvente [g/mL]: (a)1:0.5, (b)1:1.25, (c)1:2.5, (d)1:5, (e)1:7.5, (f)1:10, (g)1:20, (h)1:40.[38]

Quando vengono utilizzate quantità limitate di solvente (Figura 13 a) si ottiene un solido compatto e privo di porosità. All'aumentare della diluizione, le dimensioni dei pori aumentano altrettanto. Essi diventano dapprima micropori (diametro poro <2 nm) e mesopori (Figura 13 b, c, d, e), poi macropori (Figura 13 f, g, h). L'aumento del diametro dei pori riduce l'area superficiale del materiale polimerico.

Studi presenti in letteratura hanno dimostrato come la morfologia del materiale dipenda fortemente anche dai solventi utilizzati per condurre la polimerizzazione. In Figura 14 sono riportate immagini SEM di campioni di pDVB sintetizzati in differenti solventi, mantenendo costante il rapporto tra monomero e solvente (1:10 g/mL).^[38]

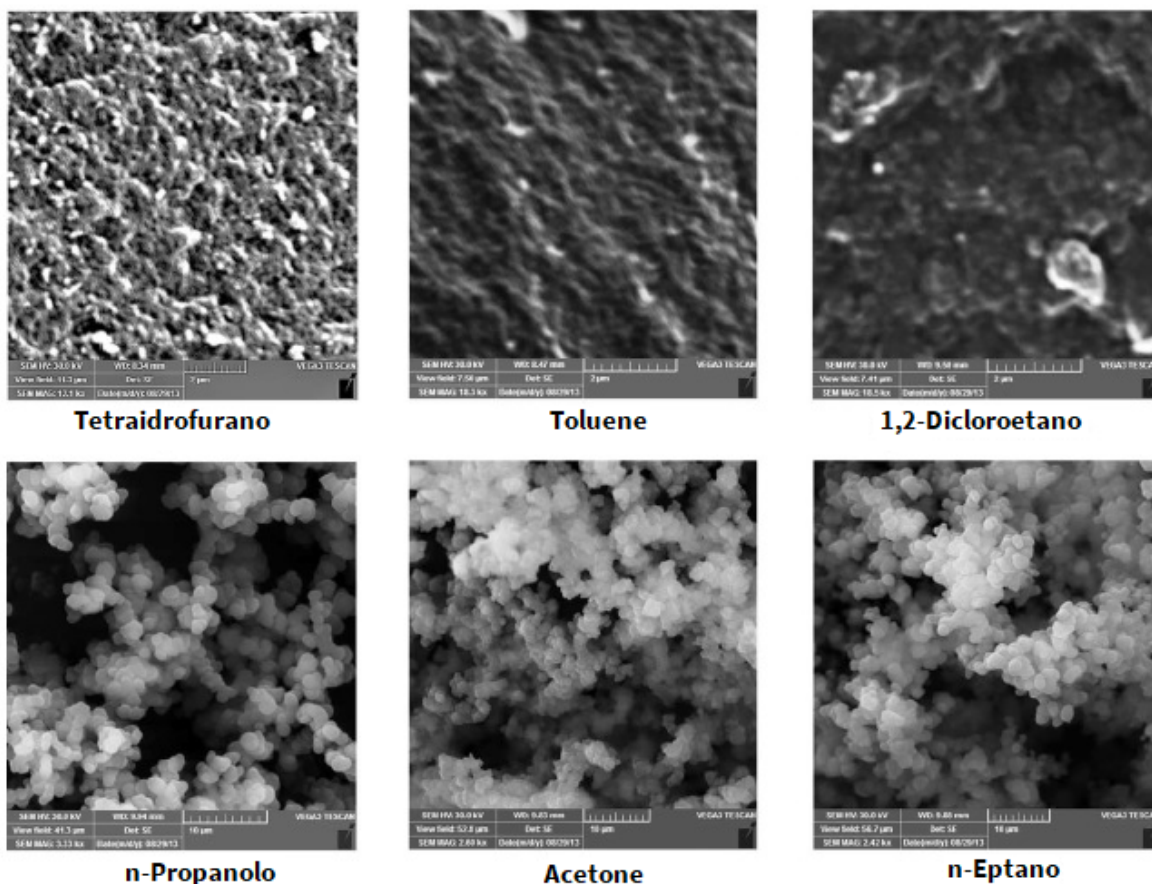


Figura 14. Immagini SEM di campioni di pDVB polimerizzato in presenza di solventi differenti mantenendo inalterato il rapporto DVB/solvente (1:10 g/mL). [39]

Il polimero ottenuto in un solvente affine alle catene polimeriche (THF, toluene, 1,2-dicloroetano), quindi in grado di rigonfiare il reticolo polimerico man mano che si forma, presenta una struttura mesoporosa continua, la quale non collassa una volta rimosso il solvente e rimane anche allo stato secco. Al contrario, un solvente poco affine alle catene polimeriche (n-propanolo, acetone, n-eptano), detto *non solvente*, tenderà a minimizzare il contatto con le catene polimeriche che si formano, creando un sistema bifasico, in cui una fase è rappresentata dalla soluzione monomero/solvente e l'altra fase è rappresentata dal polimero. Il polimero che si forma, quindi, precipita e si sviluppa attorno alle gocce della fase monomero/solvente. In questo caso avviene il processo di macrosineresi, che genera un materiale con struttura macroporosa, che collassa quando viene rimosso il solvente. Per ottenere un polimero che abbia quindi pori di grandi dimensioni, stabili anche allo stato secco, si opera in condizioni di diluizione elevata, con un rapporto monomero/solvente (THF) di 1:10 g/mL, e con una piccola quantità di non solvente (acqua, rapporto

monomero/non solvente 1:1 m/m). In queste condizioni avviene la microsineresi: il non solvente regola la forma del reticolo e il polimero ottenuto avrà la quasi totalità dei pori con diametro 40÷80 nm i quali non collasseranno una volta rimosso il solvente, grazie alla rigidità della struttura reticolata delle catene polimeriche.

La porosità allo stato rigonfiato del polidivinilbenzene così ottenuto è stata caratterizzata mediante misure di cromatografia di esclusione dimensionale inversa (*Inverse Size Exclusion Chromatography*, ISEC) i cui risultati sono riportati in Tabella 1^[30].

Tabella 1. Caratterizzazione ISEC del pDVB in THF.

Diametro dei pori [nm]	Volume dei pori [cm³/g]	Area superficiale delle pareti dei pori [m²/g]
600	0,62	4,1
300	0	0
150	0	0
80	6,78	339
40	0,70	70
20	0	0
10	0	0
Totale	8,10	413

La morfologia dello stesso materiale allo stato secco è stata caratterizzata mediante misure di fisisorbimento di azoto (Tabella 2^[30]).

Tabella 2. Caratterizzazione allo stato secco mediante desorbimento di diazoto.

Area superficiale (BET) [m²/g]	Area superficiale pori ($d > 4$ nm) [m²/g]	Volume totale pori [cm³/g]	Volume micropori [cm³/g]
1096	436	2,07	0,008

Il confronto tra i risultati delle caratterizzazioni morfologiche permette di confermare la natura rigida del reticolo polimerico, la cui superficie specifica non varia tra lo stato rigonfiato e lo stato secco (413 contro 436 m²/g). Il volume dei pori, invece, cambia

drasticamente (da $8,10 \text{ cm}^3/\text{g}$ allo stato rigonfiato a $2,07 \text{ cm}^3/\text{g}$ allo stato secco). Nonostante il volume dei pori quasi quadruplichi allo stato rigonfiato, il volume dei pori allo stato secco risulta comunque notevolmente maggiore rispetto ad altri materiali macroporosi a elevato grado di reticolazione. Questi ultimi, infatti, presentano un volume dei pori compreso tra $0,3$ e $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$. Queste evidenze indicano che il reticolo polimerico mantiene in parte le sue caratteristiche morfologiche anche allo stato secco, per ripristinarle completamente allo stato rigonfiato.^[30]

Appena terminato il processo di polimerizzazione, il pDVB si presenta come un monolite rigonfiato di THF (Figura 15). Il polimero viene frantumato in modo grossolano e lasciato ad asciugare sotto cappa.



Figura 15. *Monolite di pDVB impregnato di THF.*

Durante il presente lavoro di Tesi sono stati utilizzati sia lotti di pDVB prodotti ex novo, che disponibili in laboratorio.

3.3 Polidivinilbenzene solfonato

Il pDVB è stato funzionalizzato tramite solfonazione, al fine di ottenere una resina acida in grado di scambiare cationi. Questo materiale è stato utilizzato come supporto per i catalizzatori di palladio utilizzati nel presente lavoro di Tesi.

3.3.1 Solfonazione del polidivinilbenzene

La reazione di solfonazione avviene in acido solforico concentrato all'interno di un reattore incamiciato termostato a 80 °C con olio silconico. La miscela di reazione viene mantenuta sotto agitazione magnetica per 3 ore. Prima dell'aggiunta dell'acido solforico, la resina viene rigonfiata in 1,2-dicloroetano (DCE) in quanto il solvente è molto affine alle catene polimeriche, inerte nelle condizioni di reazione e relativamente altobollente ($T_{eb} = 83,5$ °C). Questo passaggio è necessario perché l'acido solforico, fortemente polare, non è affine alla resina e non è in grado di rigonfiarla. Conseguentemente si svilupperebbe una forte tensione osmotica tra le porzioni di resina solfonate, che diventano quindi affini all'acido e si rigonfiano, e quelle non solfonate, che rimangono collassate per minimizzare il contatto col reagente non affine. L'impiego di un solvente che rigonfi il materiale polimerico evita lo stress osmotico tra zone rigonfiate e zone collassate del materiale, che danneggia la struttura porosa del polimero e ne degrada le proprietà meccaniche.

La reazione di solfonazione procede dall'esterno verso l'interno del materiale polimerico e man mano che la reazione decorre il polimero diventa sempre più denso e polare, diventando più affine all'acido solforico che al DCE. Quest'ultimo viene quindi sostituito dall'acido all'interno del polimero ed espulso.

Durante il decorso della reazione la resina cambia colore da bianco a vinaccia, passando per un rosso intenso (Figura 16).



Figura 16. *Variazione cromatica della miscela di reazione al decorrere della solfonazione.*

Al termine della reazione la resina viene recuperata tramite filtrazione sotto vuoto e lavata con soluzioni a concentrazione decrescente di acido solforico, per evitare di sottoporre a stress termico il materiale ottenuto a causa del calore di idratazione dell'acido solforico.

Dopo lavaggio ed essiccamento in stufa, la resina solfonica subisce un ulteriore cambiamento di colore, diventando color marrone sabbia (Figura 17).



Figura 17. *pDVB (bianco) e pDVB-SO₃H (marroncino) ridotti in polvere.*

Il processo di solfonazione del pDVB è schematizzato in Figura 18.^[39]

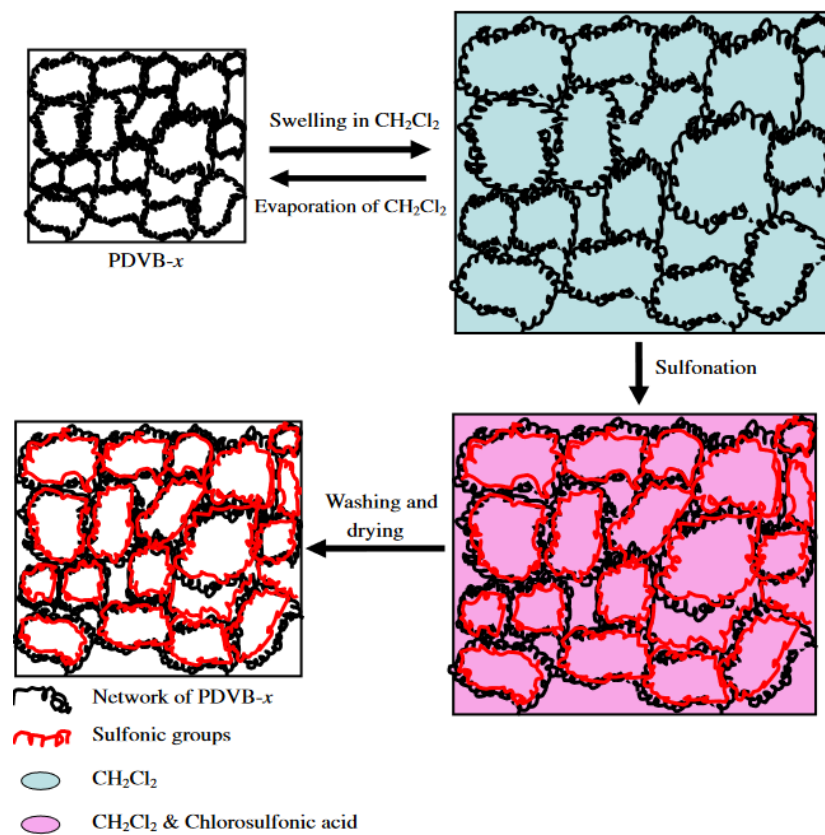


Figura 18. *Processo di solfonazione del pDVB.* [40]

Dopo l'essiccamento, la resina solfonica ottenuta viene macinata e setacciata per ottenerne due frazioni, rispettivamente con particelle di $180 \div 400 \mu\text{m}$ e inferiori a $180 \mu\text{m}$. La frazione a granulometria maggiore è sottoposta a un ulteriore lavaggio con metanolo in un estrattore soxhlet, finalizzato a rimuovere le ultime tracce di acido eventualmente presenti. La frazione con granulometria inferiore viene lavata successivamente, in quanto utile solo per la caratterizzare del materiale.

3.3.2 Capacità di scambio del polidivinilbenzene solfonato

La capacità di scambio cationico della resina solfonica è stata determinata titolando la carica acida della resina con una titolazione di ritorno. Il materiale è stato sospeso in un volume noto di una soluzione standard di NaOH. La sospensione ottenuta è stata quindi titolata con una soluzione a titolo noto di HCl utilizzando fenolftaleina come indicatore colorimetrico. La carica acida della resina solfonica, che corrisponde alla capacità di scambio (CdS) e viene espressa in $\text{mmol H}^+/\text{g}$, viene determinata per differenza (Equazione 27).

In Tabella 3 sono riportati i valori di capacità di scambio determinati per i lotti di resina solfonica sintetizzati e utilizzati nel presente lavoro di Tesi.

Tabella 3. Capacità di scambio dei lotti di pDVB-SO₃H sintetizzati.

Lotto	Capacità di scambio [$\text{mmol H}^+/\text{g}$]
21.1	2,59
21.2	2,29
23.1	2,69
23.2	2,19

I valori di CdS determinati sono simili tra loro e in linea con quelli ottenuti nei precedenti lavori di Tesi^[40-44] e indica una buona riproducibilità del processo di solfonazione di pDVB-SO₃H. La CdS dei diversi lotti di pDVB-SO₃H permette di agganciare completamente, tramite scambio ionico, il complesso $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ necessario per ottenere catalizzatori all'1% m/m di Pd, per preparare i quali è sufficiente una CdS di $0,19 \text{ mmol H}^+/\text{g}$.

3.3.3 Rigonfiamento del polidivinilbenzene solfonato

Nel corso del lavoro di Tesi è stato valutato il rigonfiamento del polidivinilbenzene mesoporoso solfonato mediante misure di volume di solvente assorbito (*Specific Adsorbed Volume*, SAV) Questa caratterizzazione è importante, in quanto permette di misurare la quantità di solvente necessaria per ripristinare la porosità che il materiale aveva dopo la sintesi e che ha perso parzialmente a causa del collasso del reticolo polimerico, conseguente all'essiccamento (Paragrafo 3.2). In Tabella 4 sono riportati i valori delle misure SAV, tutte eseguite sullo stesso lotto di pDVB-SO₃H (Lotto 23.1).

Tabella 4. Risultati delle prove di rigonfiamento SAV del pDVB-SO₃H.

Solvente rigonfiante	SAV [mL/g]
MeOH	3,1
MeOH/ACN 9:1 vol/vol	3,0
MeOH/DMF 9:1 vol/vol	3,2

In accordo con la letteratura, il rigonfiamento del polidivinilbenzene solfonato viene influenzato solo minimamente dalla natura del solvente, in quanto il processo di ripristino della porosità di questo materiale è dovuto semplicemente alle forze capillari che conseguono il riempimento dei pori.^[30,38]

3.4 Preparazione dei catalizzatori di palladio supportati

3.4.1 Metallazione del supporto solfonato

Il palladio viene inserito nel pDVB-SO₃H mediante scambio ionico, sospendendo la resina in una soluzione acquosa di un complesso cationico di Pd(II) (Equazione 20).



La reazione è termodinamicamente favorita in quanto lo scambio ionico di un catione divalente causa il rilascio di due ioni H⁺, con conseguente aumento dell'entropia del sistema.

Si rigonfia la resina solfonica in acqua e si aggiunge una soluzione acquosa del complesso cationico di Pd(II). La quantità di complesso da aggiungere per ottenere catalizzatori contenenti l'1% di Pd m/m è data dall'Equazione 29. Sulla base della letteratura^[45-49] e dei

lavori di Tesi precedenti^[40-44], è verosimile attendersi che l'aggancio del complesso cationico di palladio avvenga completamente. Per verificare che il complesso di Pd sia stato agganciato completamente, viene analizzato il Pd nelle acque madri di metallazione (Paragrafo 5.8.2).

In Tabella 5 è riportato il contenuto effettivo di Pd nei catalizzatori preparati in questo lavoro di Tesi.

Tabella 5. Tenore di Pd dei catalizzatori ottenuti.

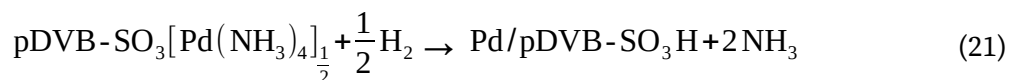
Lotto	%m Pd attesa	%m Pd effettiva
21.2.1	0,990	0,971
21.2.2	0,987	0,972
21.2.3	1,002	0,984
23.1n.1	0,993	0,986
23.1.1	0,987	0,967
23.2.1	1,000	(non disponibile)

La differenza tra le quantità di Pd attese ed effettive è molto limitata e conferma che il processo di scambio ionico sia avvenuto completamente.

3.4.2 Riduzione del palladio(II) con idrogeno

La formazione delle nanoparticelle di palladio nel supporto avviene mediante riduzione con idrogeno del complesso cationico di Pd(II) legato ai gruppi solfonici della resina. Il processo viene condotto in un'autoclave termostata a 65 °C pressurizzata con 5 bar di H₂.

La reazione decorre con rilascio di ammoniaca, secondo l'Equazione 21.



Il solvente di reazione è il tetraidrofurano, preventivamente purificato dai perossidi, che possono agire da riducenti nei confronti del Pd(II), con conseguente riduzione incontrollata e irripetibile a Pd(0). Il processo di purificazione del THF (Paragrafo 5.3) avviene facendo fluire il solvente attraverso una colonna di allumina neutra.

Al termine del processo di riduzione il catalizzatore viene recuperato tramite filtrazione sotto vuoto e seccato in stufa. Si nota un cambiamento cromatico del materiale, da

marroncino a grigio al termine della riduzione e da grigio a marrone dopo l'essiccamento.

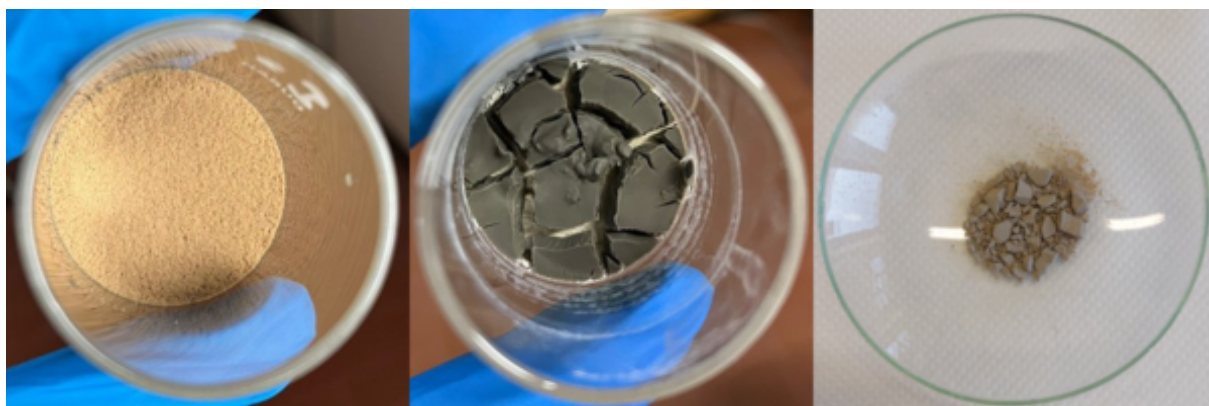


Figura 19. Variazione cromatica al termine della riduzione: Pd(II)/pDVB-SO₃H 1% m/m (sinistra), Pd(0)/pDVB-SO₃H 1% m/m (centro), Pd(0)/pDVB-SO₃H 1% m/m seccato e ridotto in polvere (destra).

Le nanoparticelle di Pd(0) si formano per aggregazione degli atomi di palladio generati durante la riduzione e la struttura mesoporosa della resina conferisce loro la forma e la dimensione finali, fungendo a tutti gli effetti da stampo.^[50] La distribuzione dimensionale delle nanoparticelle ottenute è quindi molto diversa rispetto a quella che si ottiene in un supporto microporoso come il carbone attivo. Nel presente lavoro di Tesi le prestazioni dei catalizzatori di Pd 1% m/m supportati su pDVB-SO₃H sono state studiate usando come riferimento quelle del catalizzatore commerciale Pd/C contenente lo stesso tenore di palladio.

Le dimensioni delle nanoparticelle di palladio del catalizzatore di riferimento Pd/C e di Pd/pDVB-SO₃H sono riportate nello studio di Frison et al.^[51] (Figura 20).

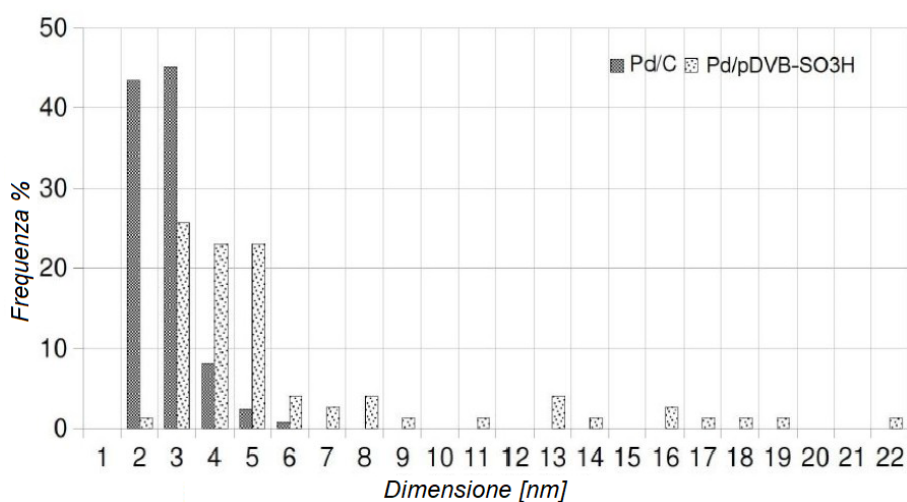


Figura 20. Distribuzione dimensionale delle nanoparticelle di palladio in Pd/C 1% m/m (122 NPs) e Pd/pDVB-SO₃H 1% m/m (74 NPs).^[52]

Le nanoparticelle di palladio del catalizzatore Pd/C hanno dimensioni di 2÷4 nm, mentre

quelle di Pd/pDVB-SO₃H presentano dimensioni tra 3 e 5 nm, con il 30% delle particelle con dimensioni maggiori di 5 nm. Le diverse dimensioni delle nanoparticelle sono in accordo con la diversa morfologia dei supporti.

3.5 Test catalitici

3.5.1 Reattore per la sintesi diretta di H₂O₂

I test catalitici sono stati condotti in un reattore semi-batch in vetro dal volume di 500 mL incamiciato e termostato a 25°C mediante un bagno termostatico. Al suo interno vengono inseriti 300 mL di solvente e il catalizzatore e si fanno gorgogliare H₂ e O₂. Il flusso dei gas è regolato mediante mass flow controller indipendenti e regolati affinché la miscela contenga il 4% in H₂ (reagente limitante) e non risulti esplosiva. La miscela gassosa esausta a valle del reattore viene raffreddata per condensare i vapori di metanolo e analizzata mediante microgascromatografo, prima di essere scaricata sotto cappa.

Il mescolamento della miscela di reazione è dato da un'ancoretta magnetica ellissoidale al neodimio, dotata di alloggiamento circolare in teflon, che ruota a 1500 rpm. Un sistema di frangiflutti permette di ottenere un moto turbolento privo di vortice, che ottimizza la dissoluzione dei gas (Figura 21).

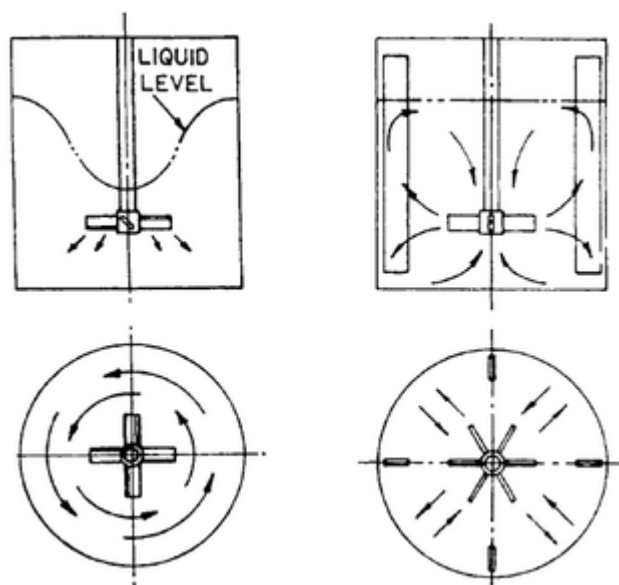


Figura 21. Effetto dei frangiflutti su una miscela in agitazione.

Queste condizioni permettono di svolgere i test con Pd/C e Pd/pDVB-SO₃H in condizioni

cinetiche^[51], in cui la velocità osservata corrisponde effettivamente a quella del processo catalitico sulla superficie delle nanoparticelle.

Il solvente della reazione è il metanolo, che assicura una buona solubilità dei gas reagenti (Tabella 6), è largamente disponibile e, in vista di un possibile impiego tecnologico delle soluzioni di H₂O₂ prodotte mediante sintesi diretta, permette di solubilizzare una vasta gamma di substrati organici.

Tabella 6. Solubilità a 25 °C di H₂ e O₂ in alcuni solventi comuni.

Solvente	Solubilità H₂ [mmol/L]	Solubilità O₂ [mmol/L]
Acqua	0,80	1,25
Metanolo	3,96	10,12
Etanolo	3,75	10,00
Isopropanolo	3,46	10,10
Acetone	4,08	11,38
1,4-diossano	2,06	7,22

Inoltre, il metanolo, solvente protico, favorisce il processo in quanto può cedere ioni H⁺.^[25,27] Per facilitarne la dissoluzione, i gas vengono alimentati nel reattore attraverso un setto poroso in silice sinterizzata che li suddivide in bollicine più piccole.

Ogni parte del reattore a contatto con la miscela di reazione è costituita da vetro o materiali polimerici (teflon e rilsan), in quanto i materiali metallici possono subire corrosione e rilasciare in soluzione cationi, che promuovono la dismutazione del perossido di idrogeno. L'apparato sperimentale per la sintesi diretta di H₂O₂ è presentato nelle Figura 22 e 23.

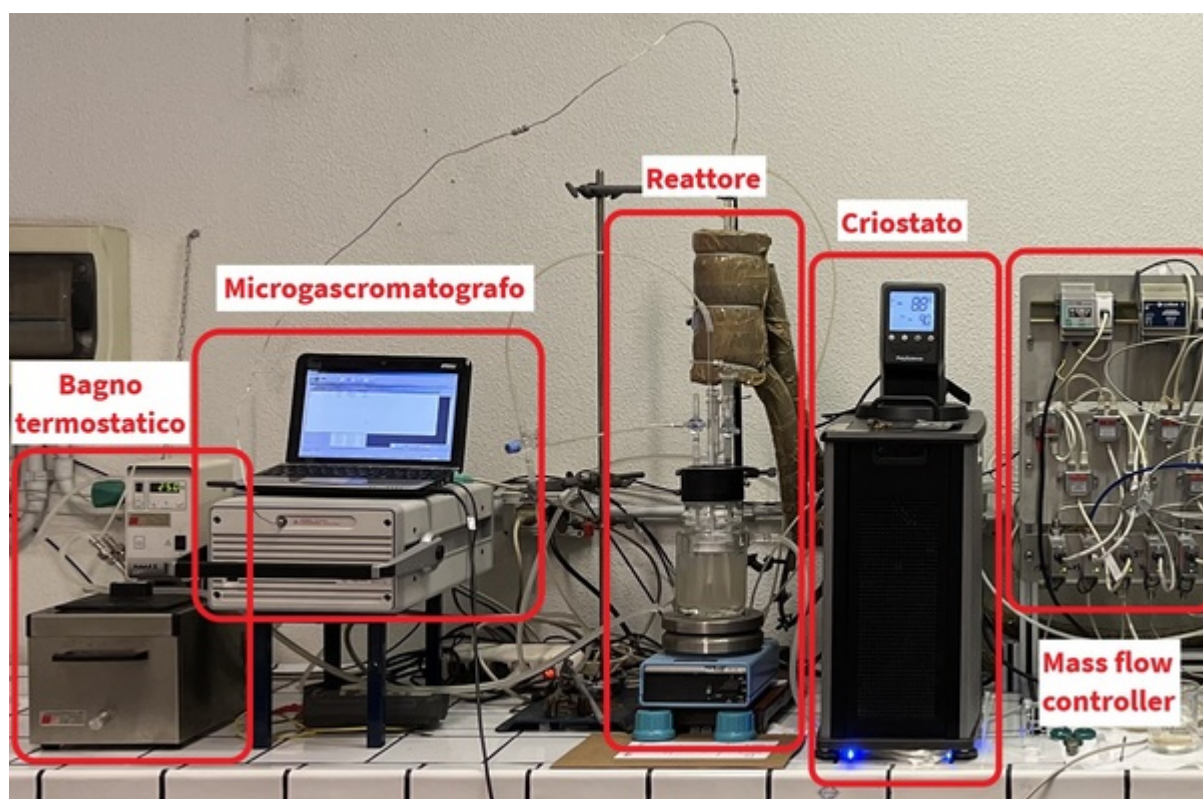


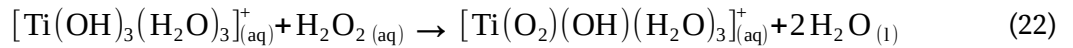
Figura 22. *Apparato sperimentale per la sintesi diretta del perossido di idrogeno.*



Figura 23. *Reattore per la sintesi diretta (sinistra), particolare della raccordatura del reattore (centro), particolare dell'interno del reattore (destra).*

3.5.2 Determinazione della concentrazione di H_2O_2

Per determinare le prestazioni del catalizzatore è necessario disporre di un metodo di analisi affidabile del perossido di idrogeno. Nel presente lavoro di Tesi è stato utilizzato un metodo spettrofotometrico che sfrutta la formazione di un complesso perossidico stabile e colorato (con un massimo di assorbimento a 409 nm) di Ti(IV) (Equazione 22).



Poiché il complesso perossidico che si forma è stabile per molti giorni, con questo metodo è possibile determinare la concentrazione di H_2O_2 anche diversi giorni dopo aver effettuato il test catalitico ^[46,52].

Per eseguire la misura, il campione prelevato dal reattore viene filtrato su filtro di teflon con pori da 0,2 μm , per allontanare particelle fini di catalizzatore che si formano a causa dell'agitazione magnetica vigorosa. La presenza di un solido sospeso, infatti, provoca la diffusione della luce durante la misura spettrofotometrica, che comporta un errore nella determinazione. Tale errore non può essere compensato in modo semplice, ad esempio sottraendo al valore di assorbanza misurato a 409 nm l'assorbanza registrata in un'area spettrale priva di assorbimenti evidenti (es. a 800 nm). L'assorbanza di campioni di miscele di reazione tal quali e filtrati, insieme ai valori corrispondenti ottenuti dopo la sottrazione della linea di base (BS) sono riportati in Figura 24. ^[52]

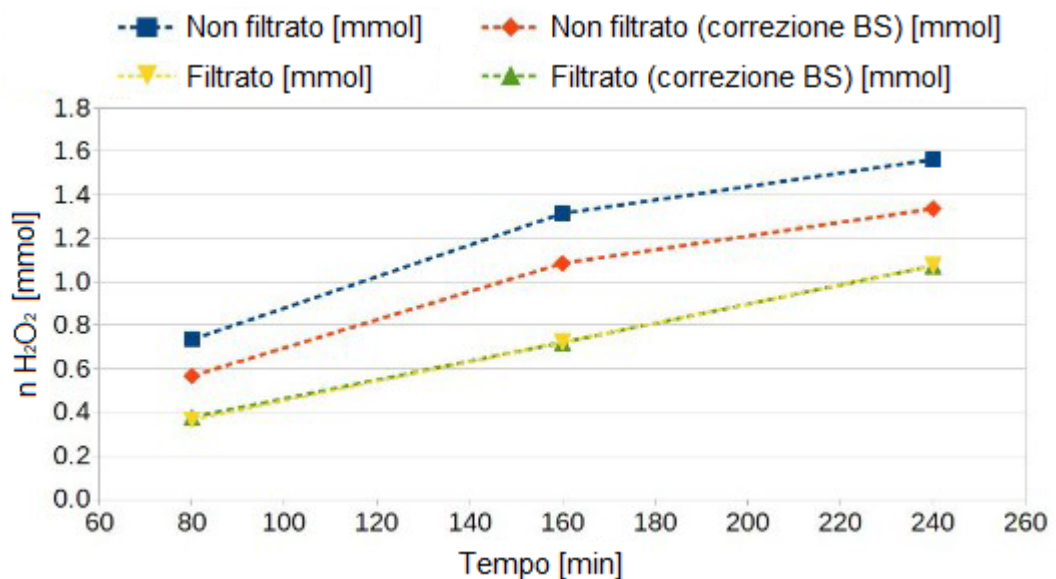


Figura 24. Quantità di H_2O_2 determinata per via spettrofotometrica in un campione non filtrato (blu), filtrato (giallo), non filtrato ma con linea di base corretta (rosso), filtrato con linea di base corretta. ^[53]

Si nota che l'assorbanza dei campioni non filtrati risulta significativamente sovrastimata, rispetto a quella dei campioni sottoposti a filtrazione, a causa della presenza di particelle di solido sospeso. Inoltre, risulta chiaro che la sottrazione della linea di base non permette di compensare l'effetto della diffusione della luce promosso dal solido sospeso.

Il metodo richiede una calibrazione che è stata ottenuta utilizzando soluzioni a titolo noto di perossido di idrogeno contenenti una quantità nota e largamente in eccesso rispetto a H_2O_2

di solfato di titanile. Di tutte le soluzioni è stata misurata l'assorbanza a 409 nm. I campioni di miscela di reazione vengono misurati nell'intervallo 355÷800 nm per escludere la presenza di altri segnali nel visibile diversi da quello del complesso perossidico di Ti(IV).

3.5.3 Determinazione del consumo di H₂

La quantità di idrogeno in uscita dal reattore viene misurata con un microgascromatografo. Sulla base di questo valore, nota la quantità di idrogeno alimentato, è possibile determinare per differenza la quantità di idrogeno che ha reagito. Lo strumento è stato tarato campionando miscele di idrogeno e ossigeno con diverso rapporto molare.

Nel corso del presente lavoro di Tesi sono state eseguite due nuove calibrazioni. Durante l'internato, infatti, è stato notato che la temperatura del laboratorio può influenzare significativamente l'esito delle misure cromatografiche. In particolare, le temperature elevate raggiunte in giugno e luglio 2022 hanno ridotto la capacità del sistema di refrigerazione di abbattere efficacemente i vapori di metanolo presenti nella miscela gassosa in uscita dal reattore. Il metanolo non può essere rivelato con l'analisi cromatografica, in quanto viene assorbito dalla colonna cromatografica (costituita da setacci molecolari) e non raggiunge il rivelatore. Tuttavia, la presenza di metanolo riduce la frazione molare degli altri gas e produce perciò una sottostima della quantità di idrogeno in uscita dal reattore e, conseguentemente, la sovrastima della conversione. Questo fenomeno era facilmente riscontrabile al termine del condizionamento del reattore, quando il valore di area cromatografica dell'idrogeno risultavano decisamente inferiori rispetto a quelle di una miscela al 4% di H₂ misurata qualche mese prima. Nel Paragrafo 5.12.1 (Tabella 30) sono riportati i valori di delle aree cromatografiche utilizzate per costruire le rette di calibrazione nel periodo estivo ed è possibile notare come i valori della calibrazione effettuata a luglio siano tutti più bassi rispetto a quelli della calibrazione di ottobre (Tabella 31).

Nei test condotti nel presente lavoro di Tesi è stata quindi utilizzata di volta in volta la taratura che presenta l'area cromatografica prevista per una miscela al 4% di idrogeno più prossima a quella misurata al termine del condizionamento del reattore. Per ogni test catalitico presentato viene perciò indicata la taratura utilizzata.

3.5.4 Condizioni sperimentali per le prove di sintesi diretta del perossido di idrogeno

Nel presente lavoro di Tesi i test catalitici sono stati condotti nelle medesime condizioni, che saranno indicate come *Condizioni Standard di Reazione* (CSR).

Le CSR sono definite dai seguenti parametri:

- quantità di catalizzatore: 100 mg con 1% di Pd m/m;
- trattamento catalizzatore: essiccamento in stufa a 110 °C per una notte, rigonfiamento di almeno due ore prima dell'inizio del test;
- quantità di solvente: 300 mL;
- solvente: metanolo per HPLC. In ogni test è specificata l'eventuale presenza di promotori di selettività e la loro percentuale;
- flussi dei gas in ingresso: 1 mL/min di H₂ e 24 mL/min di O₂;
- condizionamento del reattore: flusso costante dei gas nelle quantità appena specificate per almeno due ore prima dell'inizio del test;
- pressione: 1 atm;
- temperatura bagno termostatico: 25 °C;
- temperatura criostato: -9 °C.

3.5.5 Condizioni sperimentali per le prove di dismutazione

Per determinare la velocità con cui i catalizzatori degradano l'acqua ossigenata, sono stati condotti degli esperimenti di dismutazione in assenza di idrogeno.

Per effettuare un test di dismutazione, si conduce un esperimento di sintesi diretta della durata di un giorno, al termine del quale si interrompe l'alimentazione dell'idrogeno e si fa proseguire l'esperimento fino al giorno successivo. Nella prova di dismutazione, le condizioni sperimentali sono le CSR, tranne per il flusso dei gas, che risulterà essere pari a 24 mL/min di O₂.

3.5.6 Valutazione delle prestazioni catalitiche

Le prove catalitiche vengono valutate sulla base di diverse grandezze quali la conversione di H₂, la selettività verso H₂O₂, la produttività di H₂O₂ e la *Turn Over Frequency* (TOF). La

conversione di H₂ (C, Equazione 23) viene determinata a partire dalla quantità di H₂ consumata dal catalizzatore e quella alimentata e permette di determinare la selettività della reazione, note le moli di H₂O₂ prodotta (S, Equazione 24). Le moli di H₂O₂ prodotta ci permettono inoltre di determinare la produttività di H₂O₂ ad un certo tempo di reazione a partire dalla quantità di catalizzatore (P, Equazione 25). Note le moli di H₂ consumate e la quantità di Pd presente nel catalizzatore è possibile determinare il TOF ad un certo tempo di reazione, che quantifica il numero di moli di reagente limitante che hanno reagito su un ciascun sito catalitico nell'unità di tempo (Equazione 26).

$$C_{\%} = \frac{n_{H_2,cons}}{n_{H_2,alim}} \cdot 100 = \frac{Cons_{H_2,cumul}}{\Phi_{H_2,alim} \cdot t} \cdot 100 \quad (23)$$

$$S_{\%} = \frac{n_{H_2O_2}}{Cons_{H_2,cumul}} \cdot 100 \quad (24)$$

$$P = \frac{n_{H_2O_2}}{m_{Pd} \cdot t} \left[\frac{mol_{H_2O_2}}{kg_{Pd} \cdot h} \right] \quad (25)$$

$$TOF = \frac{Cons_{H_2,cumul}}{n_{Pd} \cdot t} [h^{-1}] \quad (26)$$

in cui $n_{H_2,cons}$ e $n_{H_2,alim}$ sono rispettivamente il numero di moli di idrogeno consumate e alimentate; $Cons_{H_2,cumul}$ è consumo molare cumulativo di idrogeno e $\Phi_{H_2,alim}$ è il flusso di idrogeno alimentato espresso in mmol/min; $n_{H_2O_2}$ è il numero di moli di perossido di idrogeno prodotto, mentre m_{Pd} e n_{Pd} sono rispettivamente la massa, espressa in kg, e il numero di moli di palladio; t rappresenta l'intervallo di tempo scelto per misurare le grandezze in questione.

3.6 Risultati dei test catalitici di riferimento

3.6.1 Prestazioni del catalizzatore commerciale Pd/C

Come in precedenti studi, il catalizzatore commerciale usato come riferimento è il Pd/C 1% m/m, caratterizzato da distribuzione pellicolare del metallo. Il catalizzatore tal quale presenta un'umidità residua del 50% circa e viene essiccato per una notte a 110 °C prima di essere utilizzato. A causa della granulometria finissima è necessario prestare particolare attenzione nel maneggiare il catalizzatore allo stato secco, in quanto inalabile. Si raccomanda di inserire qualche mL di solvente nell'alloggiamento per il rigonfiamento del

catalizzatore prima di trasferirvi il catalizzatore, in modo da bagnare immediatamente il solido ed evitare che possa accidentalmente entrare in contatto con dell'idrogeno libero e incendiarsi.

L'esito del test catalitico con Pd/C condotto in CSR della durata di 24 ore è riportato in Figura 25.

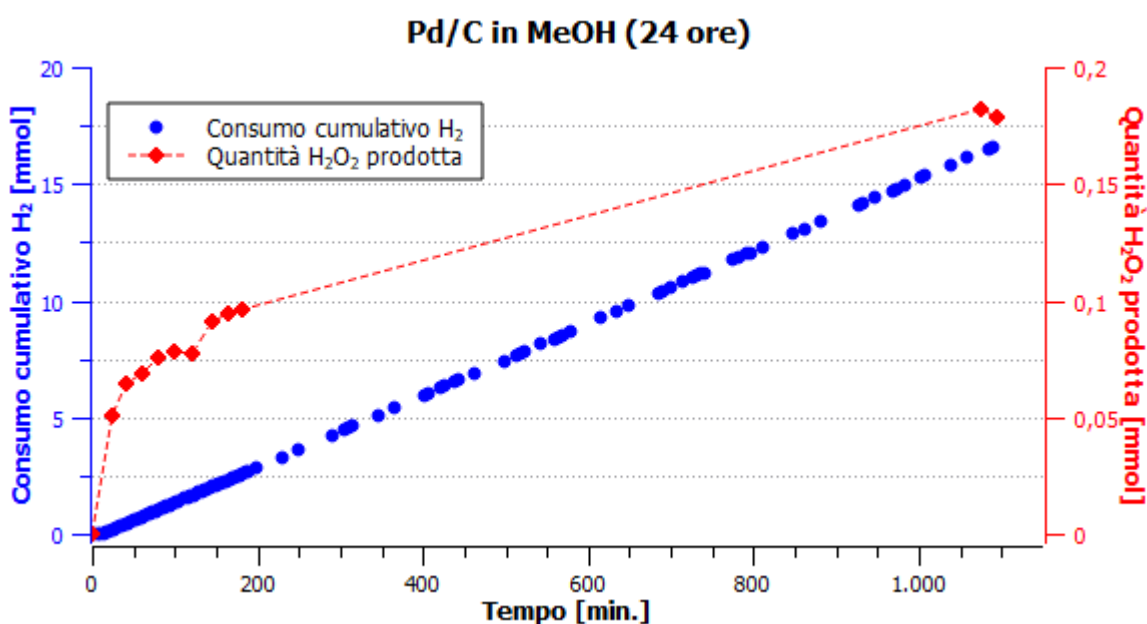


Figura 25. Test catalitico con 100 mg del catalizzatore Pd/C 1% m/m, condotto in CSR per 24 ore in MeOH. Per la determinazione del consumo di H₂ è stata utilizzata la calibrazione "D".

I valori di conversione, selettività, produttività di H₂O₂ e TOF del test catalitico di riferimento con Pd/C 1% m/m, condotto in CSR, sono stati calcolati a diversi tempi di reazione (40', 80', 180' e 1100') e sono riportati in Tabella 7.

Tabella 7. Prestazioni del catalizzatore Pd/C 1% m/m, test catalitico di riferimento.

	Pd/C			
	40'	80'	180'	1100'
C (%)	26,35	32,15	33,57	37,29
S (%)	13,27	7,18	3,77	1,08
P [mol_{H2O2}·kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹]	91,94	56,81	31,91	9,80
TOF [h⁻¹]	73,74	84,24	93,46	96,80

Il consumo cumulativo di H₂, tranne nei primissimi minuti di test, aumenta linearmente nel tempo e indica che la velocità di consumo dell'idrogeno rimane costante durante l'esperimento. La pendenza della retta rappresenta il consumo istantaneo di idrogeno in

mmol/min, che risulta in un consumo orario di 0,92 mmol/h.

Il tempo di induzione è riscontrato in ogni test e dipende dal tipo di catalizzatore.

Si nota (Figura 25) come il consumo cumulativo di idrogeno aumenti linearmente fino a raggiungere il valore di 16,6 mmol a fine test. Di contro, la quantità di acqua ossigenata prodotta, è molto elevata nelle prime quattro ore di test, salvo poi diminuire. Alla fine del test (1100') le millimoli di acqua ossigenata prodotte sono 0,179.

La conversione ha un andamento monotono crescente durante il test (26% a 40', 34% a 180', 37% a 1100'), così come il TOF (74 h^{-1} a 40', 93 h^{-1} a 180', 97 h^{-1} a 1100'). La selettività, al contrario raggiunge il suo valore massimo dopo 40', pur restando piuttosto bassa (13%), per poi crollare durante il test (1% a 1100'). Si osserva un andamento simile anche per la produttività, inizialmente elevata ($92 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot \text{kg}_{\text{Pd}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ dopo 40') per diminuire sensibilmente durante il test ($10 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot \text{kg}_{\text{Pd}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ a fine test). Le evidenze mostrano quindi un catalizzatore piuttosto attivo ma scarsamente selettivo nei confronti del prodotto d'interesse.

3.6.2 Prestazioni del catalizzatore Pd/pDVB-SO₃H

Per poter studiare gli effetti dei promotori di selettività sono state valutate le prestazioni del catalizzatore Pd/pDVB-SO₃H 1% m/m (Lotto 23.2.1) tal quale, in CSR (Figura 26 e Tabella 8).

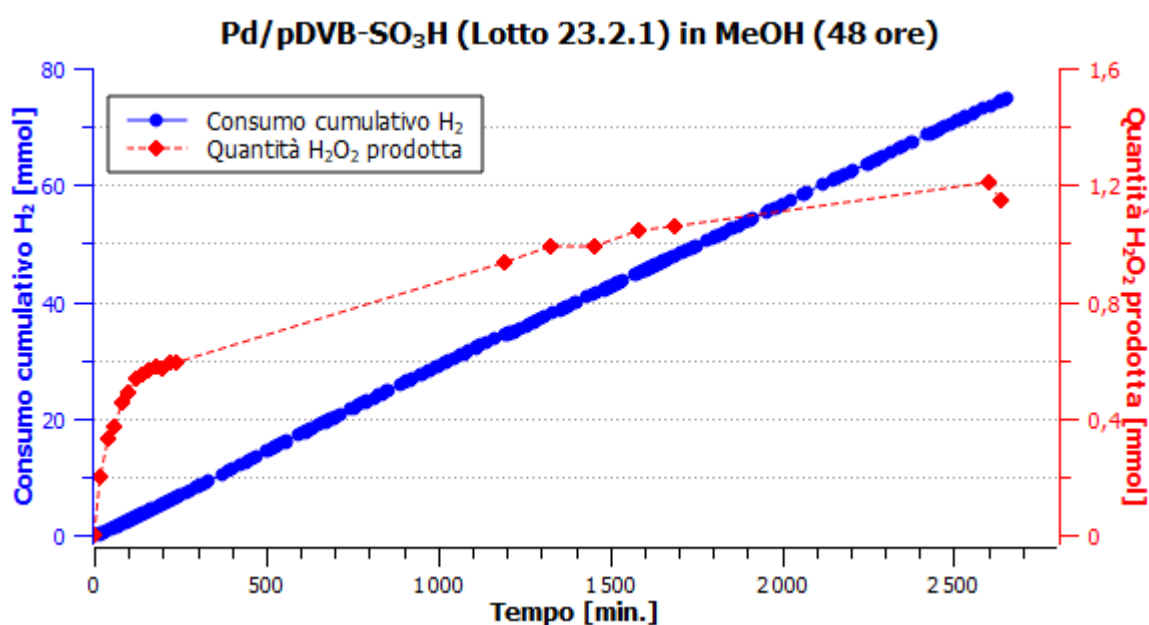


Figura 26. Test catalitico con 100 mg del catalizzatore Pd/pDVB-SO₃H 1% m/m, condotto in CSR per 48 ore in MeOH. Per la determinazione del consumo di H₂ è stata utilizzata la calibrazione "C".

Tabella 8. Prestazioni del catalizzatore Pd/pDVB-SO₃H 1% m/m.

	Pd/pDVB-SO₃H (Lotto 23.2.1)				
	40'	80'	180'	1440'	2650'
C (%)	50,07	61,05	66,11	69,65	69,06
S (%)	45,15	22,70	11,61	2,37	1,55
P [mol_{H₂O₂}·kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹]	494,26	342,17	192,64	40,60	26,12
TOF [h⁻¹]	116,51	160,41	176,65	181,96	179,88

Come visto in Figura 25 con il Pd/C, anche nel test con Pd/pDVB-SO₃H (Figura 26) il consumo cumulativo di idrogeno aumenta linearmente nel tempo.

Il consumo istantaneo di idrogeno è stato calcolato considerando tutti i punti della curva del consumo cumulativo. Si ottiene un valore di 1,70 mmol/h, quasi doppio rispetto a quello del test con Pd/C (0,92 mmol/h). Di conseguenza anche il valore del consumo cumulativo a 1100' risulta essere quasi doppio (31,6 mmol, contro le 16,6 mmol del Pd/C). Quest'evidenza è dovuta alla struttura mesoporosa del supporto polimerico, che permette alle molecole di gas di accedere facilmente ai siti catalitici, rispetto alla struttura microporosa del carbone attivo. Questa morfologia del supporto polimerico, oltre a favorire la diffusione dei gas reagenti, favorisce anche la retrodiffusione di H₂O₂ verso la soluzione bulk. Questo aspetto è cruciale affinché l'acqua ossigenata prodotta non reagisca ulteriormente con l'idrogeno sui siti catalitici formando acqua. Ciò spiega la produzione di acqua ossigenata superiore rispetto al catalizzatore di riferimento, che si attesta su un valore di 0,93 mmol a 1100' più di cinque volte maggiori rispetto alle 0,18 mmol del Pd/C. Essendo invece il consumo cumulativo di idrogeno meno che raddoppiato, anche la selettività del catalizzatore verso il prodotto d'interesse risulta più elevata lungo tutta la durata del test. Il Pd/pDVB-SO₃H risulta quindi essere più attivo (a 180' il TOF del Pd/pDVB-SO₃H è 177 h⁻¹ contro 93 h⁻¹ del Pd/C), e più selettivo (a 40' la selettività del Pd/pDVB-SO₃H è del 45% contro il 13% del Pd/C). I valori di conversione ribadiscono quanto si evince dai valori del TOF: la conversione iniziale di Pd/pDVB-SO₃H, pari al 50%, aumenta fino al 70% a fine test, mentre per il catalizzatore Pd/C rimane prossima al 35% durante gran parte del test. Infine anche i valori di produttività di H₂O₂ risultano essere maggiori di quelli registrati con il Pd/C lungo tutta la durata del test, con valori di 494, 342, 193, e 41 mol_{H₂O₂}·kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹, rispettivamente a 40'. 80'. 180' e 1440'.

Le caratteristiche morfologiche però potrebbero non essere le uniche caratteristiche alla base delle migliori prestazioni del catalizzatore Pd/pDVB-SO₃H rispetto a Pd/C. Ulteriori motivazioni possono essere legate alla natura acida nel supporto polimerico (Paragrafo 3.8) e alla formazione di specie radicaliche sulla superficie della resina solfonica che potrebbero partecipare attivamente al processo di sintesi dell'H₂O₂. È possibile, infatti, ipotizzare per supporto polimerico una reattività simile a quella del cumene nel riarrangiamento di Hock (Figura 27 e 28), che viene sfruttato industrialmente per la produzione di fenolo e acetone.

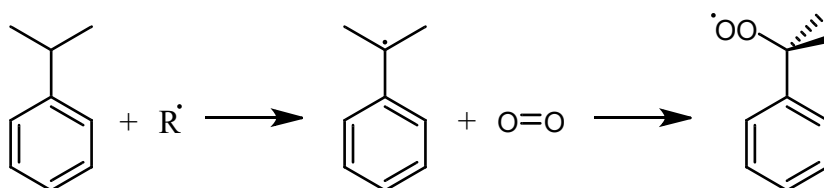


Figura 27. *Formazione del radicale benzilico e successiva ossidazione a formare il radicale cumene perossido.*

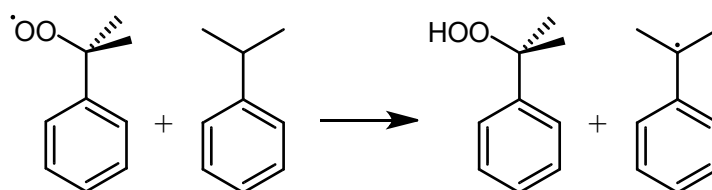


Figura 28. *Formazione del cumene idroperossido per estrazione di un radicale H· da un carbonio benzilico terziario e propagazione della reazione radicalica.*

Per supportare l'ipotesi che il materiale polimerico possa partecipare al processo di formazione di H₂O₂, nel presente lavoro di Tesi è stato svolto un test qualitativo in CSR, della durata di oltre 60 ore, utilizzando 100 mg di resina solfonica priva di palladio (Lotto 23.1). La concentrazione di H₂O₂ è stata misurata 35' di reazione, per assicurarsi del corretto funzionamento del setup sperimentale e per accertare l'assenza di perossido di idrogeno nel metanolo, e due volte al termine del test, rispettivamente a 3766' e 3811' (Figura 29).

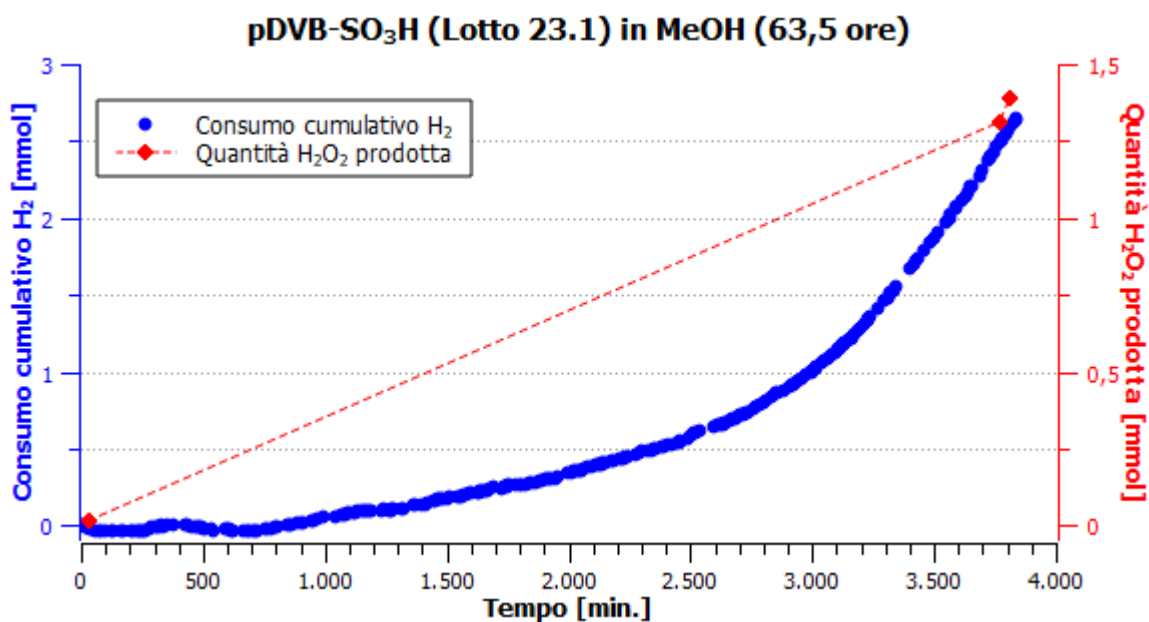


Figura 29. Test qualitativo con 100 mg della resina pDVB-SO₃H, condotto in CSR in MeOH. Il consumo di H₂ è stato determinato con la calibrazione "B".

Si osserva una produzione significativa di acqua ossigenata un consumo di idrogeno che diventa rivelabile dopo un periodo di induzione molto lungo di circa 900'.

Tale esito apre la strada a nuove ipotesi sul processo di formazione di H₂O₂ con catalizzatori polimerici, che verranno verificate nei prossimi lavori di Tesi su questa tematica.

3.7 Test di dismutazione

3.7.1 Dismutazione del perossido di idrogeno con il catalizzatore Pd/C

Come per gli esperimenti di sintesi diretta, il catalizzatore commerciale Pd/C è stato utilizzato come riferimento anche per gli esperimenti di dismutazione del perossido di idrogeno. Per studiare il processo di dismutazione di H₂O₂ promosso dal catalizzatore, si svolge un test di sintesi diretta per un giorno, in modo da accumulare nel reattore il prodotto desiderato, si interrompe il flusso di idrogeno e si misura periodicamente la concentrazione del perossido di idrogeno.^[46] Con questa modalità sperimentale, la dismutazione viene promossa dal catalizzatore nella forma che ha assunto nelle condizioni di test, per reazione con H₂, O₂, H₂O₂ e promotori, che può essere significativamente diversa dal catalizzatore tal quale.

L'esito del test di dismutazione, condotto in CSR per 24 ore, dopo 24 ore di produzione di perossido di idrogeno è riportato in Figura 30; per completezza viene riportata anche la fase

di produzione di H_2O_2 .

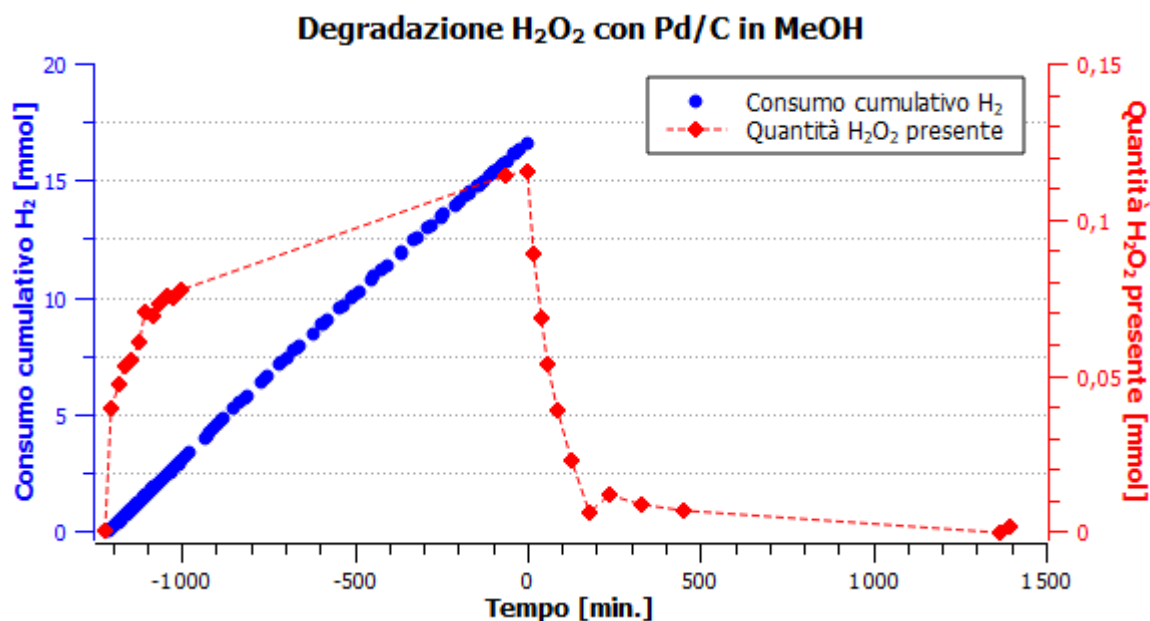


Figura 30. Test di dismutazione di H_2O_2 con 100 mg del catalizzatore Pd/C 1% m/m, condotto in CSR per 24 ore in MeOH dopo 24 ore di produzione. L'asse del tempo è stato centrato all'inizio della fase di dismutazione. Per la determinazione del consumo di H_2 è stata utilizzata la calibrazione "D".

Come atteso, la parte iniziale del test (da -1250 a 0 minuti) è del tutto analoga a un test catalitico con Pd/C 1% m/m condotto per 24 ore in CSR in metanolo. Poiché questa evidenza si ripete in tutte le prove di dismutazione, la fase di produzione sarà omessa per i prossimi test (Figura 31).

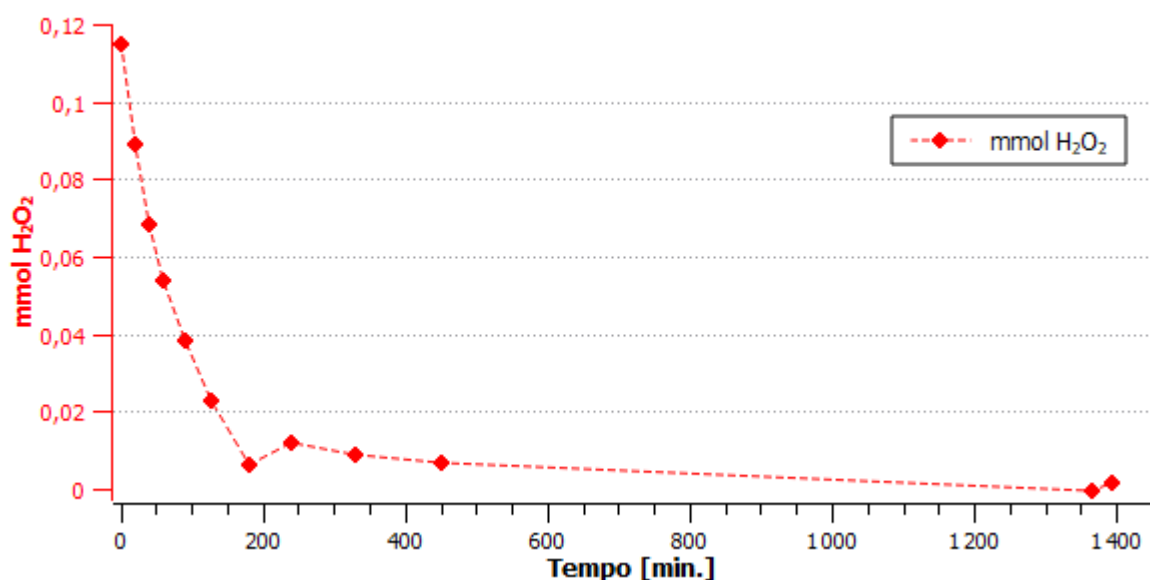


Figura 31. Test di dismutazione di H_2O_2 con 100 mg del catalizzatore Pd/C 1% m/m, condotto in CSR per 24 ore in MeOH dopo 24 ore di produzione. La quantità di H_2O_2 presente nel reattore viene espressa sia in termini assoluti, che normalizzata sulla quantità ottenuta al termine della fase di produzione.

La quantità di H_2O_2 diminuisce del 90% nei primi 200' di test, mentre il restante 10% viene

dismutato completamente nei restanti 1200' di reazione. L'andamento della quantità di H_2O_2 in funzione del tempo è stato interpolato con modelli cinetici del primo e del secondo ordine e, in accordo con la letteratura^[53] i risultati ottenuti indicano una cinetica del primo ordine. Si riporta in Figura 32 $\ln(n_{H_2O_2})$ in funzione del del tempo ottenuto con il catalizzatore Pd/C.

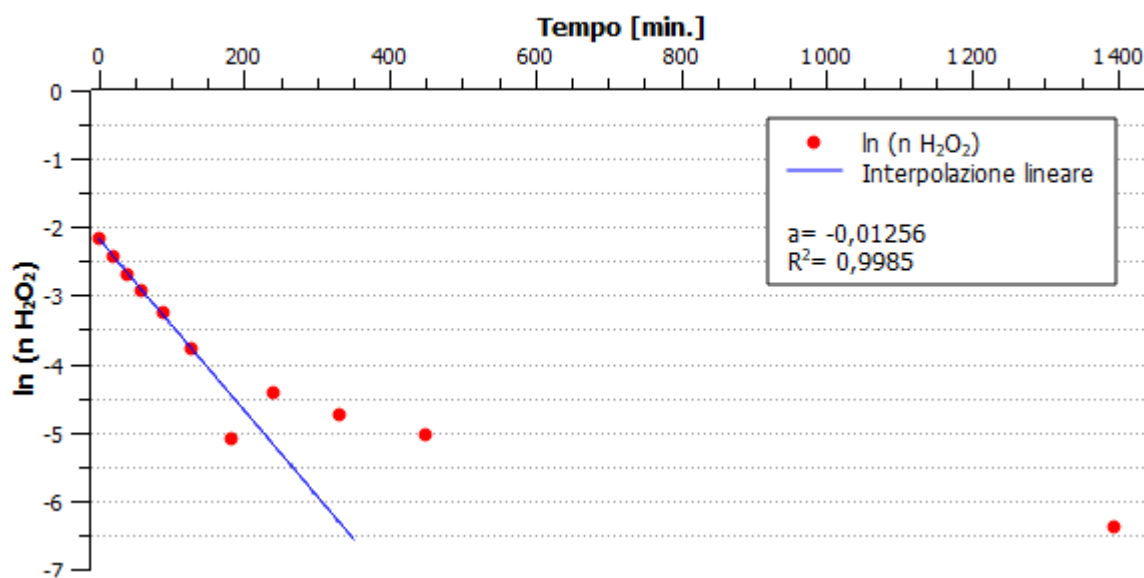


Figura 32. Interpolazione lineare del grafico $\ln(n_{H_2O_2})$ vs t relativo al test di dismutazione di H_2O_2 operato con Pd/C 1% m/m in MeOH. $f(t) = -0,01256t - 2,167$; $R^2 = 0,9985$

L'interpolazione è stata limitata ai primi sei punti sperimentali in quanto, per tempi di reazione prolungati, la concentrazione di H_2O_2 diventa molto limitata e l'errore di misura diventa molto significativo.

La costante cinetica del primo ordine, corrispondente all'opposto della pendenza della retta di interpolazione, risulta $k = 1,26 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1} = 2,09 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

3.7.2 Dismutazione del perossido di idrogeno con il catalizzatore Pd/pDVB-SO₃H

L'andamento della quantità di H₂O₂ in un test di dismutazione in presenza del catalizzatore Pd/pDVB-SO₃H 1% m/m (Lotto 21.2.3) è riportato in Figura 33.

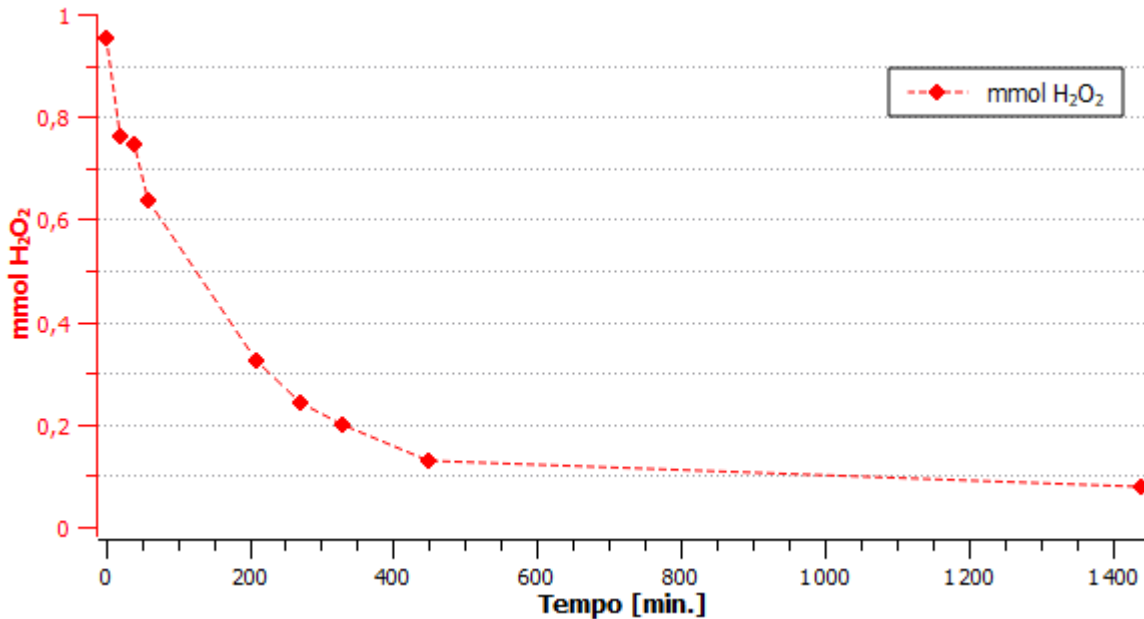


Figura 33. Test di dismutazione di H₂O₂ con 100 mg del catalizzatore Pd/pDVB-SO₃H 1% m/m, condotto in CSR per 24 ore in MeOH dopo 24 ore di produzione. L'asse cartesiano sinistro rappresenta la quantità di H₂O₂ presente nel reattore normalizzata sulla quantità iniziale.

L'andamento della quantità di H₂O₂ in funzione del tempo è qualitativamente analogo a quello del test di riferimento condotto con Pd/C (Figura 31), ma la pendenza risulta molto meno accentuata. A differenza del test con Pd/C, infatti, il 90% del perossido di idrogeno viene consumato oltre i 450', contro i circa 200' del Pd/C. La minore reattività può essere dovuta alla presenza dei gruppi acidi della resina solfonica, che stabilizzano l'acqua ossigenata nei confronti della dismutazione. L'andamento della quantità di H₂O₂ è stato interpolato con modelli cinetici del primo e del secondo ordine e l'andamento di $\ln(n_{H_2O_2})$ in funzione del tempo è riportato in Figura 34.

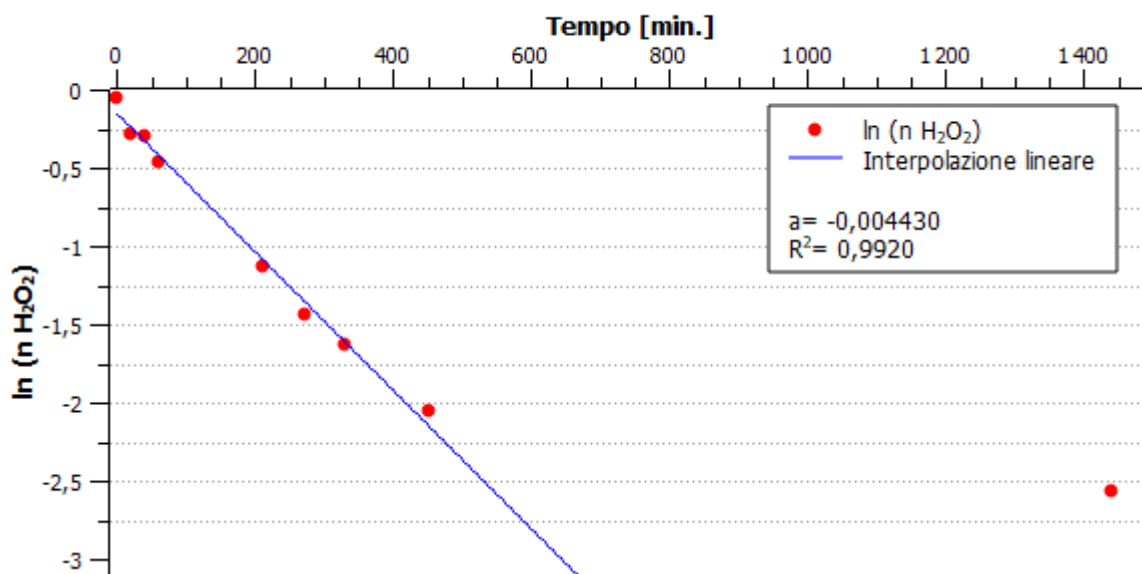


Figura 34. Interpolazione lineare del grafico $\ln(n_{H_2O_2})$ vs t relativo al test di dismutazione di H_2O_2 operato con Pd/pDVB-SO₃H 1% m/m in MeOH. $f(t) = -0,004430t - 0,1481$; $R^2 = 0,9920$

La costante cinetica del primo ordine risulta $k = 4,43 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} = 7,38 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Il valore della costante cinetica conferma che la reazione di dismutazione di H_2O_2 viene promossa in modo meno efficiente dal catalizzatore Pd/pDVB-SO₃H rispetto a Pd/C.

3.8 Effetto dell'acidità della matrice polimerica sulla selettività

Come riportato in letteratura^[27,54], i protoni acidi presenti sui pori della resina inibiscono la dismutazione dell'acqua ossigenata prodotta e sono probabilmente direttamente coinvolti anche nella formazione di acqua ossigenata. Wilson e Flaherty hanno proposto infatti un meccanismo (Figura 35) che prevede la protonazione dei radicali perossido formati sulla superficie del sito catalitico da parte dei protoni del solvente di reazione protico (come il metanolo).^[27]

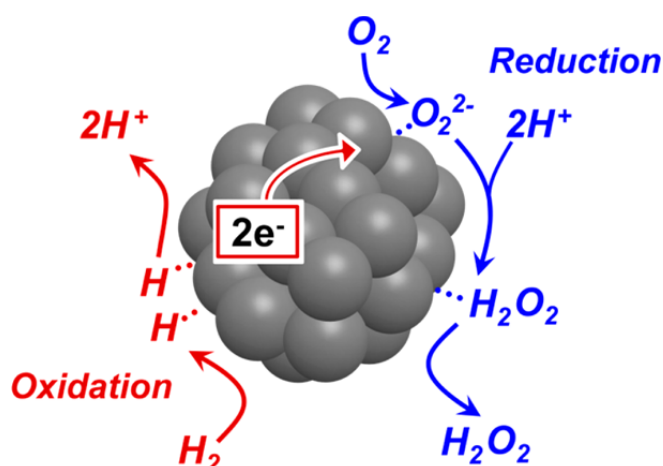


Figura 35. Meccanismo di formazione del perossido di idrogeno sulla superficie delle nanoparticelle di palladio proposto da Wilson e Flaherty.[28]

3.8.1 Prestazioni del catalizzatore Pd/pDVB-SO₃Na

Per valutare l'effetto dell'acidità del supporto polimerico è stato studiato un catalizzatore di Pd supportato su una resina solfonica, recante i gruppi acidi in forma neutralizzata. In particolare, un campione di pDVB-SO₃H (Lotto 23.1) è stato neutralizzato con NaOH 0,1 M, per produrre il materiale pDVB-SO₃Na (Lotto 23.1n). La resina neutralizzata è stata sottoposta allo stesso trattamento di metallazione della resina solfonica per ottenere il catalizzatore Pd/pDVB-SO₃Na. L'esito del test condotto in CSR per 48 ore è riportato in Figura 36 e in Tabella 9.

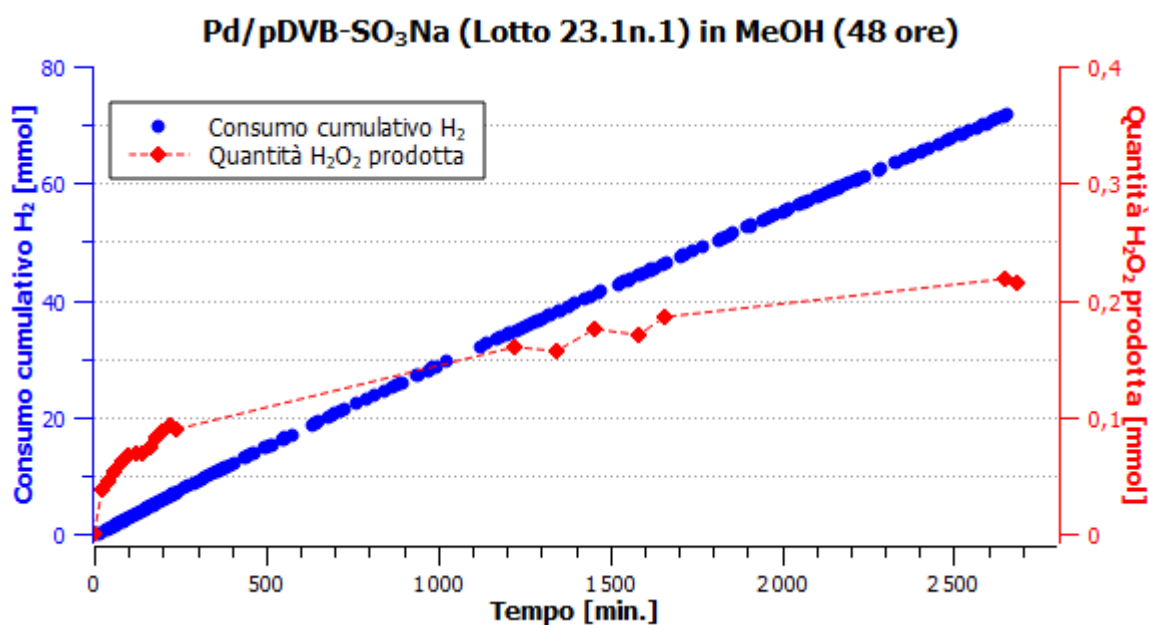


Figura 36. Test catalitico con 100 mg del catalizzatore Pd/pDVB-SO₃Na 1% m/m, condotto in CSR per 48 ore in MeOH. Per la determinazione del consumo di H₂ è stata utilizzata la calibrazione "D".

Tabella 9. Prestazioni del catalizzatore Pd/pDVB-SO₃Na 1% m/m.

	Pd/pDVB-SO₃Na (Lotto 23.1n.1)			
	40'	80'	180'	1440'
C (%)	53,7	65,5	71,9	68,8
S (%)	5,31	2,92	1,57	0,42
P [mol_{H₂O₂}·kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹]	68,0	46,3	27,6	7,17
TOF [h⁻¹]	136,2	168,7	186,8	179,8

Il consumo cumulativo di idrogeno a 1440' per i catalizzatore supportati sulla resina in forma acida (Figura 26 e Tabella 8) e neutralizzata (Figura 36 e Tabella 9) è pressoché identico (rispettivamente 41,2 e 40,5 mmol). Anche i valori di consumo istantaneo di idrogeno (1,70 mmol/h per Pd/pDVB-SO₃H e 1,63 mmol/h per Pd/pDVB-SO₃Na) e di conversione sono gli stessi. Conseguentemente anche i valori di TOF risultano praticamente identici (182 h⁻¹ per Pd/pDVB-SO₃H e 180 h⁻¹ per Pd/pDVB-SO₃Na). La quantità di perossido di idrogeno prodotta fine test (2650') risulta, invece, pari a 0,22 mmol per il catalizzatore in forma neutralizzata, contro le 1,15 mmol prodotte dal Pd/pDVB-SO₃H nello stesso arco temporale. La produttività del Pd/pDVB-SO₃Na è molto minore per tutta la durata del test rispetto a quella del Pd/pDVB-SO₃H. Il Pd/pDVB-SO₃Na infatti ha produttività di 68 e 7 mol_{H₂O₂}·kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹ contro i 494 e 41 mol_{H₂O₂}·kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹ del Pd/pDVB-SO₃H, misurati rispettivamente a 40' e 1440'. Per la selettività il discorso è analogo con la differenza tra i due catalizzatori che risulta più marcata a inizio test (40'), quando il Pd/pDVB-SO₃H ha selettività del 45% contro il 5% del Pd/pDVB-SO₃Na

Si può concludere che l'attività dei catalizzatori supportati sul polidivinilbenzene solfonato in forma acida e neutralizzata è pressoché la stessa, ma che la produttività (e conseguentemente la selettività) del catalizzatore Pd/pDVB-SO₃Na risulta decisamente più bassa. Risulta chiaro che la presenza di protoni acidi sul supporto sia cruciale per ottenere un catalizzatore altamente selettivo verso l'acqua ossigenata.

3.8.2 Effetto dello scambio ionico durante il test catalitico del catalizzatore Pd/pDVB-SO₃H

Dopo aver verificato il ruolo cocatalitico di H⁺ presente nel supporto nella formazione del

perossido di idrogeno, è interessante valutare se la promozione sia dovuta esclusivamente all'acidità presente all'interno del catalizzatore o se possa essere ottenuta semplicemente aggiungendo un acido minerale nella miscela di reazione. Conseguentemente, è stato progettato un test catalitico nel quale l'acidità presente nel catalizzatore viene trasferita in soluzione per scambio ionico. In particolare è stato svolto un test catalitico in CSR con Pd/pDVB-SO₃H in presenza di Mg(NO₃)₂. L'impiego di un catione divalente come Mg²⁺ rende termodinamicamente favorito il processo di scambio ionico degli ioni H⁺, per motivi entropici. Inoltre l'anione nitrato è verosimilmente inerte nelle condizioni di reazione in quanto non presenta equilibri acido-base, non è ulteriormente ossidabile, non viene ridotto da H₂ e non possiede particolari qualità leganti nei confronti del palladio. Infine, Mg(NO₃)₂ è solubile in metanolo nella concentrazione richiesta per il test.

Sono stati svolti tre test, due con Pd/pDVB-SO₃H 1% m/m (Lotto 21.2.2) e uno di confronto con Pd/pDVB-SO₃Na 1% m/m (Lotto 23.1n.1). Per assicurarsi che lo scambio ionico fosse completo, in tutti i test è stata disciolta una quantità di nitrato di magnesio (60 mg), tale che la quantità di ioni Mg²⁺ sia più che doppia rispetto quella necessaria per saturare tutti i gruppi solfonici dei supporti catalitici. I due test condotti con il catalizzatore in forma acida differiscono per la modalità in cui il magnesio nitrato e il catalizzatore entrano in contatto nella miscela di reazione. Il primo test (denominato "REA") è stato condotto sciogliendo il sale nel reattore prima dell'inserimento del catalizzatore: in queste condizioni, il catalizzatore entra in contatto con gli ioni Mg²⁺ solo all'inizio del test. Nel secondo test (denominato "RIG") il sale è stato sciolto nei 300 mL di metanolo, utilizzati in parte anche per rigonfiare il catalizzatore. In queste condizioni, il catalizzatore entra in contatto con una piccola aliquota di ioni Mg²⁺ già durante le due ore di rigonfiamento.

Si riportano nelle Figure 37, 38 e 39, e in Tabella 10 i risultati dei test catalitici REA e RIG.

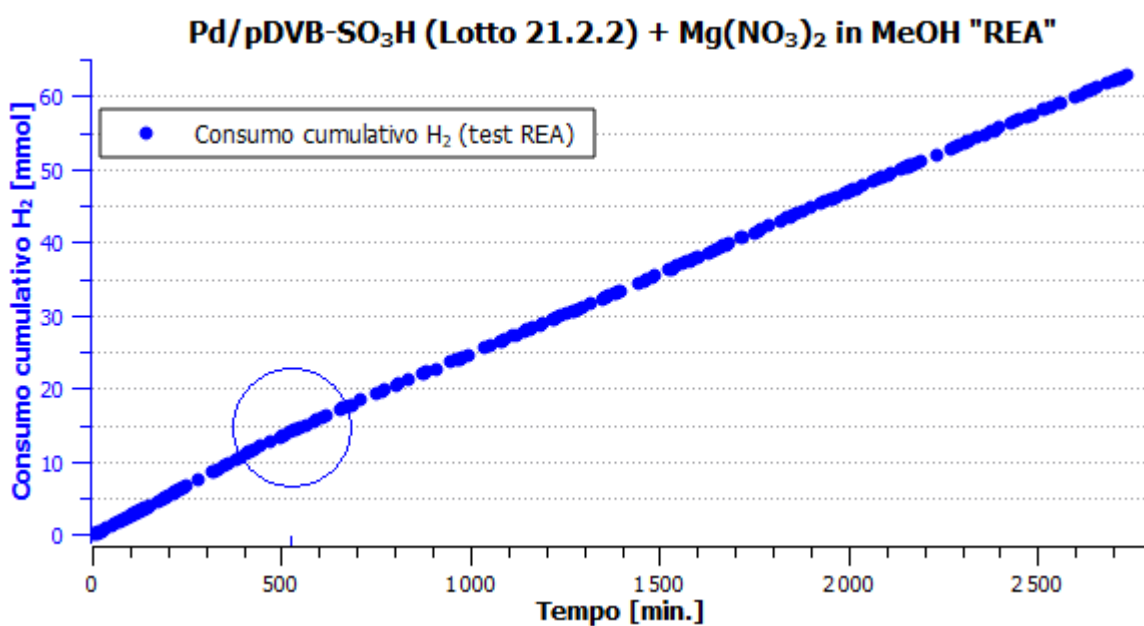


Figura 37. Consumo cumulativo di H₂ del catalizzatore Pd/pDVB-SO₃H 1% m/m nel test "REA", condotto in presenza di Mg(NO₃)₂ da inizio test. Il cerchio blu evidenzia un cambio di pendenza della curva, che avviene poco dopo i 500'. Per l'elaborazione dei dati gascromatografici è stata utilizzata la calibrazione "B".

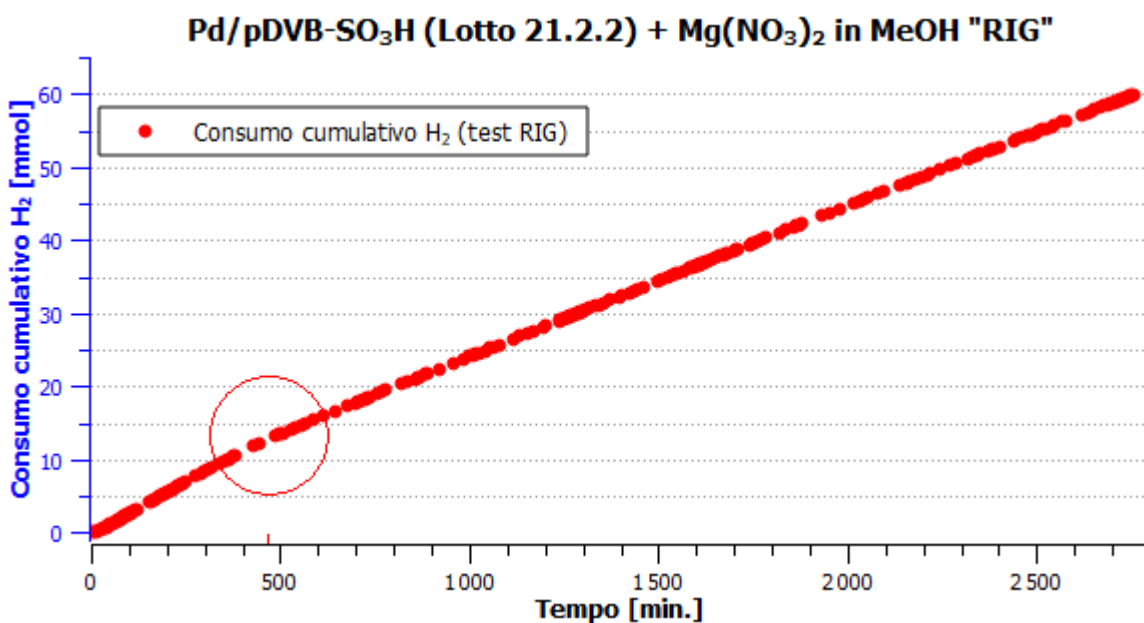


Figura 38. Consumo cumulativo di H₂ del catalizzatore Pd/pDVB-SO₃H 1% m/m nel test "RIG", condotto in presenza di Mg(NO₃)₂ già dal rigonfiamento. Il cerchio rosso evidenzia un cambio di pendenza della curva, che avviene poco prima dei 500'. Per l'elaborazione dei dati gascromatografici è stata utilizzata la calibrazione "B".

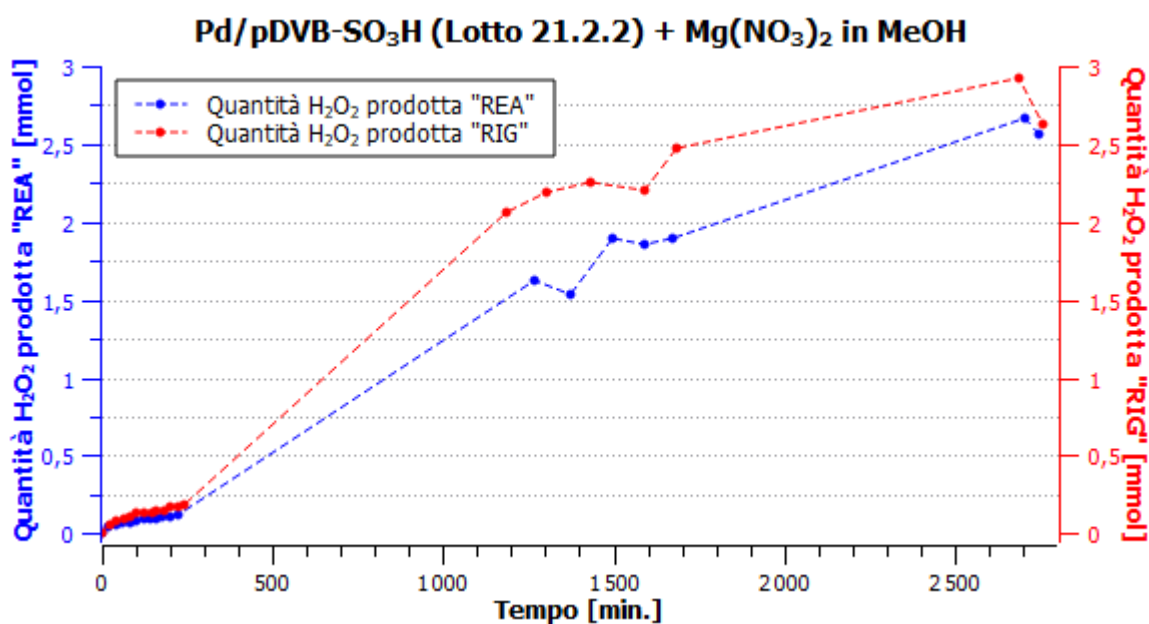


Figura 39. Produzione di H₂O₂ con il catalizzatore Pd/pDVB-SO₃H 1% m/m in presenza di Mg(NO₃)₂ solo nel reattore (REA) e anche nella soluzione utilizzata per il rigonfiamento (RIG).

Tabella 10. Prestazioni del catalizzatore Pd/pDVB-SO₃H 1% m/m in presenza di Mg(NO₃)₂ solo nel reattore (REA) e anche nella soluzione utilizzata per il rigonfiamento (RIG).

	Pd/pDVB-SO ₃ H (Lotto 21.2.2) + Mg(NO ₃) ₂ nel reattore				Pd/pDVB-SO ₃ H (Lotto 21.2.2) + Mg(NO ₃) ₂ nel rigonfiamento			
	40'	180'	1440'	2750'	40'	180'	1440'	2750'
C (%)	50,1	63,0	58,2	56,06	45,9	66,3	56,3	53,12
S (%)	8,2	2,3	5,5	4,08	10,5	3,1	6,6	4,38
P [mol_{H₂O₂}·kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹]	89,9	34,0	75,7	55,78	109,0	49,8	100,2	56,58
TOF [h⁻¹]	117,3	159,4	146,0	145,34	110,9	171,9	161,1	137,48

La curva del consumo cumulativo di idrogeno mostra una flessione evidente a circa 500' in entrambi i test REA e RIG. A partire da 500' la velocità di consumo diminuisce e rimane pressoché costante fino a fine test, quando si osservano valori del tutto simili di consumo (62,7 e 59,9 mmol rispettivamente per i test REA e RIG). Come risulta evidente dai profili cinetici, il consumo istantaneo di idrogeno in entrambi i test, inizialmente costante, diminuisce dopo i primi 500' e rimane costante fino alla fine del test. In particolare, a inizio test si registra un consumo istantaneo di 1,65 e 1,70 mmol/h, rispettivamente per i test REA e RIG, che corrispondono al valore osservato per il catalizzatore Pd/pDVB-SO₃H nel test in

assenza di promotori (1,70 mmol/h, Paragrafo 3.6.2). A partire da 500' di reazione, i consumi istantanei rilevati si riducono a 1,33 e 1,22 mmol/h rispettivamente per i test REA e RIG e rimangono costanti fino alla fine della prova.

Al termine del test, oltre al valore del consumo cumulativo, anche la quantità di perossido di idrogeno prodotta risulta molto simile (2,5 mmol per il test REA e 2,7 mmol per il test RIG). Questi valori sono molto interessanti perché sono più che doppi rispetto alla quantità di H₂O₂ prodotta dallo stesso catalizzatore in assenza di promotori (1,15 mmol, Figura 26). Inoltre, si osserva (Figura 39) un periodo di induzione nella formazione di H₂O₂, con i test REA e RIG che a 40' mostrano valori di produttività che sono quasi cinque volte inferiori rispetto a quello del test eseguito in assenza di promotori (rispettivamente 90, 109 e 494 mol_{H₂O₂}·kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹, Tabella 8). Conseguentemente, nei test REA e RIG i valori di selettività a 40' risultano circa quattro volte inferiori rispetto al test eseguito in assenza di promotori (rispettivamente 8, 11 e 45%). Tuttavia, dopo il periodo di induzione (tra 240' e 1200') la produzione di H₂O₂ nei test REA e RIG supera quella del test senza promotori. All'inizio del secondo giorno di test (1200'), la quantità di acqua ossigenata prodotta è aumentata notevolmente, da 0,1 a 1,6 mmol per il test REA e da 0,2 a 2,1 mmol per il test RIG. Di conseguenza, i valori di produttività (75,7 e 100,2 mol_{H₂O₂}·kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹ rispettivamente per REA e RIG) e selettività (rispettivamente 5,5 e 6,6%) calcolati a 1440' risultano raddoppiati in confronto ai valori calcolati a 180'.

I risultati raccolti indicano che gli ioni H⁺ in soluzione sono più efficaci come promotori di selettività rispetto a quelli localizzati all'interno del supporto catalitico. È verosimile supporre che a 500' il processo di scambio ionico risulti completo e che i protoni inizialmente presenti nel catalizzatore siano stati rilasciati in soluzione. L'acidità libera in soluzione porta alla disattivazione significativa del catalizzatore (testimoniata dalla diminuzione del consumo istantaneo di idrogeno, da 1,65 a 1,33 mmol/h per il test REA e da 1,70 a 1,22 mmol/h per il test RIG) e all'aumento della produttività, dovuto probabilmente anche alla stabilizzazione del perossido di idrogeno verso la dismutazione. Nel caso del test RIG, in cui il catalizzatore acido entra in contatto con una frazione limitata di ioni Mg²⁺ sin dal rigonfiamento il rilascio di H⁺ in soluzione, sebbene limitato, inizia prima della prova catalitica. Verosimilmente questa circostanza porta ad un leggero anticipo del punto di flesso della curva del consumo di H₂ rispetto al test REA (Figura 37 e 38).

3.8.3 Verifica dello scambio ionico sul catalizzatore Pd/pDVB-SO₃H nei test in presenza di ioni Mg²⁺

Per accertare che il processo di scambio ionico sia stato completo nei test REA e RIG, è stata misurata la carica acida residua del catalizzatore Pd/pDVB-SO₃H recuperato dopo il test REA secondo la procedura descritta nel Paragrafo 5.6.1. Si è ottenuto un valore di CdS di 0,05 mmolH⁺/g. Il valore di capacità di scambio residua, sebbene molto limitato, non è esattamente nullo ma potrebbe essere dovuto alla carbonatazione l'idrossido di sodio presente nella beuta, che porta alla riduzione del volume di viraggio e alla conseguente sovrastima della carica acida. Va, inoltre, considerato che l'errore della titolazione risulta particolarmente elevato a causa del valore molto limitato della carica acida. In ogni caso, il valore di capacità di scambio ottenuto conferma l'ipotesi che, durante il test catalitico, l'acidità presente nella resina sia stata completamente rilasciata in soluzione in seguito allo scambio con gli ioni Mg²⁺.

3.8.4 Effetto dello scambio ionico durante il test catalitico del catalizzatore Pd/pDVB-SO₃Na

Per confermare l'ipotesi che la promozione della selettività nei test REA e RIG sia dovuta proprio agli ioni H⁺ rilasciati in soluzione in seguito al processo di scambio cationico in presenza di ioni Mg²⁺, è stato condotto un test con il catalizzatore Pd/pDVB-SO₃Na 1% m/m in presenza di Mg(NO₃)₂ (analogo al test REA, Paragrafo 3.8.2). L'esito del suddetto test è riportato in Figura 40 e Tabella 11.

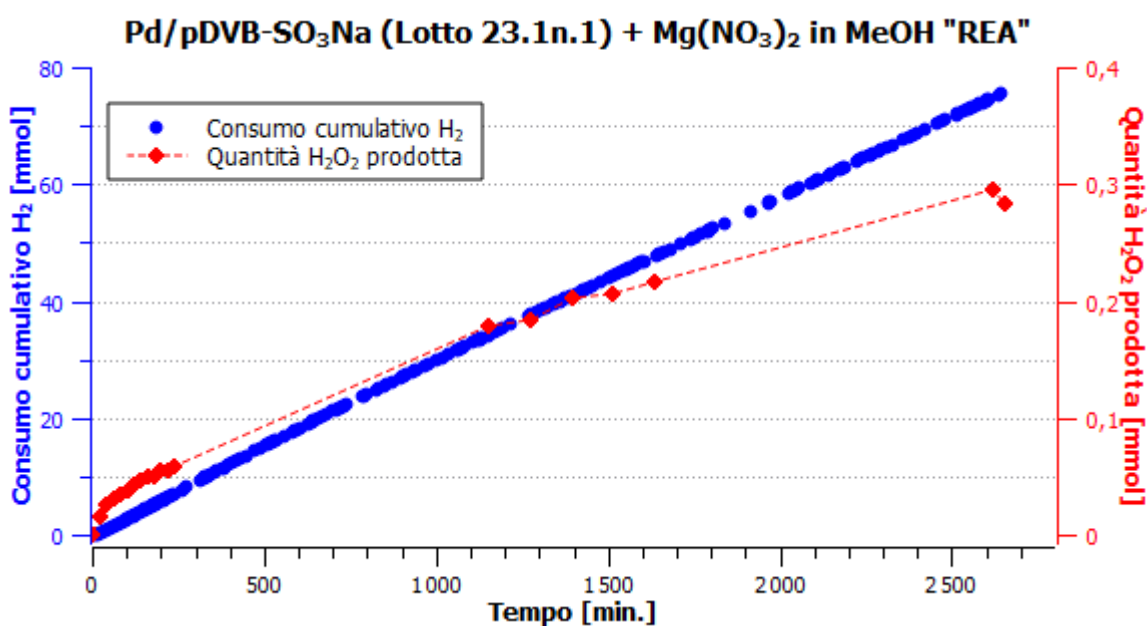


Figura 40. Test catalitico "REA" con 100 mg del catalizzatore Pd/pDVB-SO₃Na 1% m/m, condotto in CSR in presenza di Mg(NO₃)₂ (contatto tra sale e catalizzatore solo da inizio test) per 48 ore in MeOH. Per la determinazione del consumo di H₂ è stata utilizzata la calibrazione "D".

Tabella 11. Prestazioni del catalizzatore Pd/pDVB-SO₃Na 1% m/m in presenza di Mg(NO₃)₂ da inizio test (test "REA").

	Pd/pDVB-SO₃Na (Lotto 23.1n.1) + Mg(NO₃)₂ nel reattore			
	40'	80'	180'	1440'
C (%)	51,37	63,34	71,17	71,80
S (%)	3,13	1,67	0,96	0,49
P [mol_{H2O2}·kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹]	39,50	25,40	16,81	8,66
TOF [h⁻¹]	134,22	161,45	185,92	186,11

Il profilo del consumo di H₂ nel test in presenza di Mg²⁺ risulta privo di cambi di pendenza apprezzabili e appare pressoché identico a quello del test con il medesimo catalizzatore in assenza magnesio nitrato (Figura 36 e Tabella 9). A fine test il consumo si attesta sul valore di 75,4 mmol, del tutto in linea con il consumo dello stesso catalizzatore in assenza di Mg(NO₃)₂ (71,8 mmol). Poiché non sono riconoscibili cambi di pendenza e periodi di induzione evidenti, anche i valori di consumo istantaneo di idrogeno (rispettivamente 1,72 e 1,63 mmol/h), conversione (rispettivamente 71,8 e 68,8 a 1440') e TOF (rispettivamente 186 e 180 h⁻¹ a 1440') non variano significativamente se Mg²⁺ è presente nella miscela di reazione. La quantità di acqua ossigenata prodotta nel test con Pd/pDVB-SO₃Na in presenza di nitrato

di magnesio (0,28 mmol) non si discosta molto dalla quantità prodotta dal medesimo catalizzatore in assenza di promotori di selettività (0,21 mmol) così come i valori di produttività calcolati dopo un giorno di test (rispettivamente 8,66 e 7,17 mol_{H₂O₂}·kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹ a 1440'). Conseguentemente anche l'andamento della produttività in entrambi i test si mostra analogo, sempre in diminuzione al decorrere della reazione, contrariamente all'evidenza riscontrata nei test condotti sul Pd/pDVB-SO₃H (Tabella 10), che mostravano un aumento dei valori di produttività dopo i primi 500' di test. Un discorso analogo può essere fatto per la selettività verso il prodotto d'interesse. Essa infatti mostra un andamento del tutto sovrapponibile tra Pd/pDVB-SO₃Na in presenza di Mg(NO₃)₂, e lo stesso catalizzatore in assenza di promotori, mostrando valori comparabili e sempre decrescenti per tutto l'arco del test (rispettivamente 3,13 e 5,31% a 40', 0,49% e 0,42% a 1440').

Si può quindi concludere che lo scambio ionico che avviene tra gli ioni Na⁺ del Pd/pDVB-SO₃Na e il Mg²⁺ non modifica in modo significativo la reattività del catalizzatore, avvalorando l'ipotesi che l'effetto co-catalitico dell'acidità sia più pronunciato quando i protoni sono liberi in soluzione, rispetto al caso in cui siano localizzati all'interno del supporto.

3.9 Effetto dell'acetonitrile come promotore di selettività

L'acetonitrile (ACN) è un solvente organico aprotico polare, largamente diffuso nell'industria. È solubile in acqua in ogni proporzione ed è solubile nella maggior parte dei solventi organici, esclusi gli idrocarburi saturi.^[55] Il suo utilizzo come promotore di selettività nella reazione di sintesi diretta del perossido di idrogeno è noto in letteratura^[49,56,57]

3.9.1 Prestazioni del catalizzatore Pd/pDVB-SO₃H in presenza di acetonitrile

Nel presente lavoro di Tesi è stata condotta una serie di esperimenti in CSR con il catalizzatore Pd/pDVB-SO₃H 1% m/m, utilizzando soluzioni di acetonitrile/metanolo in proporzioni variabili, per studiarne gli effetti e determinare la quantità ottimale di acetonitrile da utilizzare per massimizzare le prestazioni del catalizzatore in esame nei confronti della sintesi diretta dell'acqua ossigenata. Sono stati eseguiti esperimenti utilizzando come solvente soluzioni metanoliche con i seguenti contenuti di ACN (% v/v):

1%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 50%, 100% (Figura 41 e 42, Tabella 12).

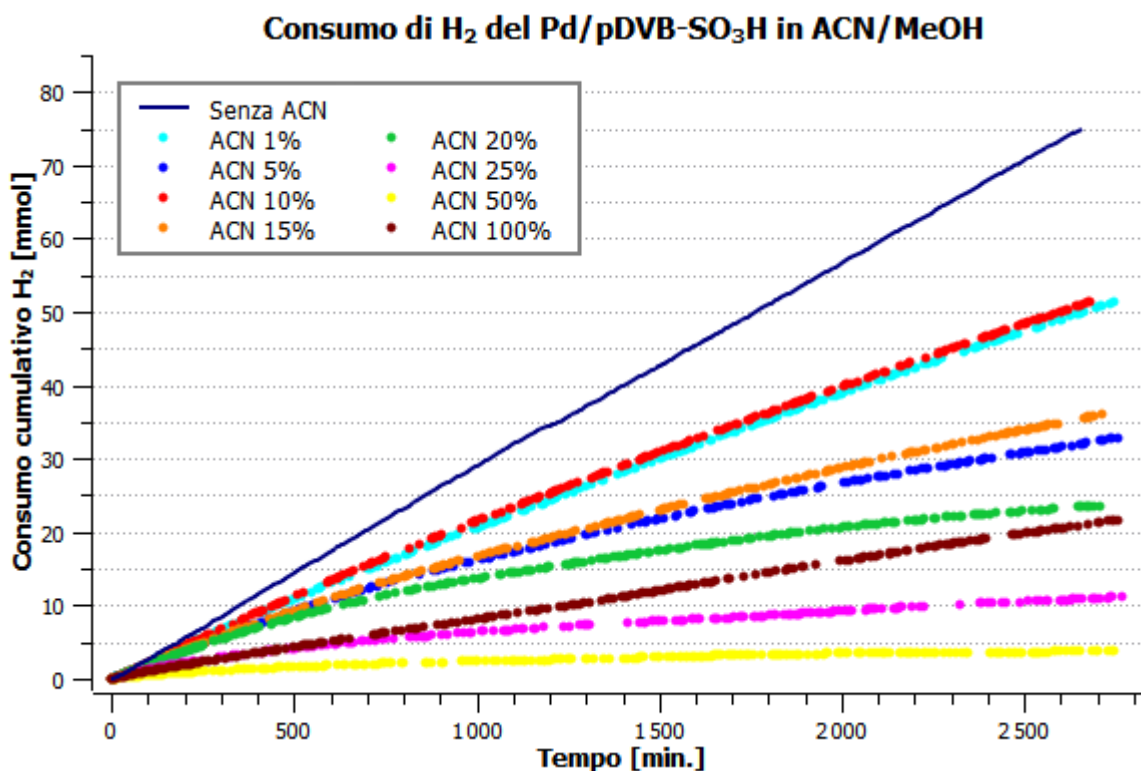


Figura 41. Consumo cumulativo di H₂ di 100 mg del catalizzatore Pd/pDVB-SO₃H 1% m/m, in soluzioni metanoliche contenenti quantità variabili di ACN (1%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 50%, 100% v/v). Per la determinazione del consumo di H₂ è stata utilizzata la calibrazione "B". La linea continua blu scuro rappresenta il consumo cumulativo di H₂ del test di riferimento senza promotori.

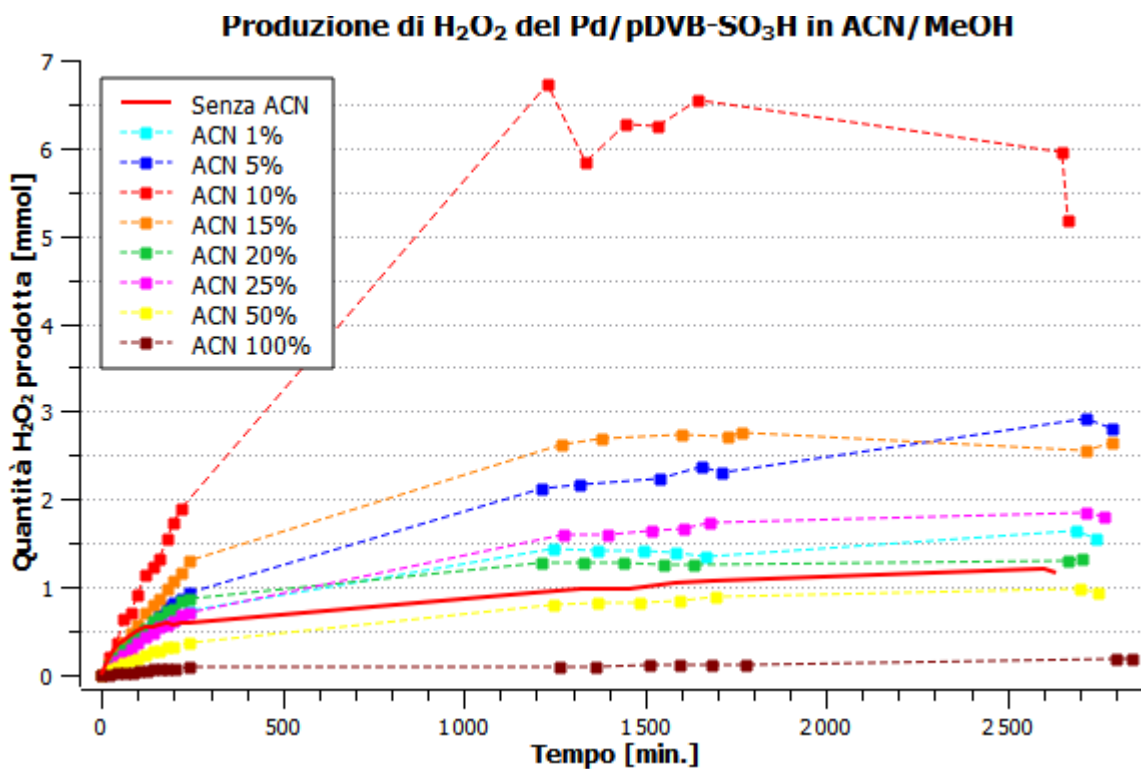


Figura 42. Produzione di H₂O₂ di 100 mg del catalizzatore Pd/pDVB-SO₃H 1% m/m, in soluzioni metanoliche contenenti quantità variabili di ACN (1%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 50%, 100% v/v). La linea continua rossa rappresenta la quantità di H₂O₂ prodotta nel test di riferimento senza promotori.

Tabella 12. Prestazioni del catalizzatore Pd/pDVB-SO₃H 1% m/m nella sintesi diretta di perossido di idrogeno in soluzioni contenenti una percentuale crescente di acetonitrile.

	ACN 1% (Lotto 20.1.1)				ACN 5% (Lotto 20.1.1)			
	40'	80'	180'	1440'	40'	80'	180'	1440'
C (%)	42,8	49,2	53,6	48,9	43,0	48,8	51,0	39,6
S (%)	29,6	24,8	15,0	4,9	24,8	22,1	20,5	9,5
P [mol_{H2O2}·kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹]	305,1	272,3	195,8	56,8	263,5	262,6	257,0	86,4
TOF [h⁻¹]	109,6	116,7	138,6	122,9	112,9	91,2	111,3	99,7

	ACN 10% (Lotto 21.2.1)				ACN 15% (Lotto 20.1.2)			
	40'	80'	180'	1440'	40'	80'	180'	1440'
C (%)	41,9	48,9	53,2	50,5	42,8	49,7	52,2	41,7
S (%)	52,7	43,5	39,2	21,0	33,9	29,4	25,4	11,0
P [mol_{H2O2}·kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹]	525,7	525,6	514,7	257,2	357,3	359,6	326,9	100,9
TOF [h⁻¹]	106,2	128,6	139,5	130,4	112,3	93,4	113,6	112,8

	ACN 20% (Lotto 20.1.2)				ACN 25% (Lotto 20.1.3)			
	40'	80'	180'	1440'	40'	80'	180'	1440'
C (%)	42,7	47,7	49,1	31,9	30,0	30,8	29,0	14,4
S (%)	28,3	24,4	19,8	6,8	31,8	29,1	27,2	19,4
P [mol_{H2O2}·kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹]	293,6	282,9	237,7	52,3	228,9	217,6	192,9	65,0
TOF [h⁻¹]	110,6	123,6	127,8	82,0	76,7	79,6	75,5	35,7

	ACN 50% (Lotto 20.1.3)				ACN 100% (Lotto 20.1.3)			
	40'	80'	180'	1440'	40'	80'	180'	1440'
C (%)	12,2	12,5	11,2	5,2	25,9	26,9	25,0	21,5
S (%)	48,1	39,0	37,8	26,9	4,1	2,7	3,3	0,8
P [mol_{H2O2}·kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹]	144,3	120,2	104,2	32,8	24,4	16,3	19,7	4,0
TOF [h⁻¹]	31,9	32,8	29,3	13,5	63,0	65,5	64,3	56,5

I risultati indicano che le prestazioni del catalizzatore Pd/pDVB-SO₃H risentano della presenza in soluzione dell'acetonitrile, anche in quantità molto limitata. Utilizzando come miscela di reazione una soluzione metanolica all'1% vol di acetonitrile, a 1440' il consumo cumulativo (circa 29 mmol) e il consumo istantaneo (1,13 mmol/h) di idrogeno risultano significativamente inferiori rispetto al test di riferimento (rispettivamente 41 mmol e 1,70 mmol/h). Inoltre, l'andamento della curva del consumo cumulativo non appare più rettilineo come nel test di riferimento e la sua pendenza diminuisce con il progredire del test. Questa è una caratteristica tipica delle curve di consumo cumulativo di idrogeno dei test condotti in presenza di ACN e risulta più evidente all'aumentare della concentrazione di promotore. Questa evidenza indica che l'ACN disattiva il catalizzatore in modo sempre più evidente nel corso del test. Infatti, i valori di conversione e TOF risultano inferiori rispetto a quelli mostrati dal Pd/pDVB-SO₃H in assenza di promotori (Tabella 8) e diminuiscono nel corso dell'esperimento. La produzione di H₂O₂ risulta aumentata a 1440', con 1,4 mmol prodotte, rispetto alle 1,0 mmol prodotte allo stesso tempo di reazione nel test di riferimento. Ciò si traduce in un aumento della produttività a 1440' (56,8 contro i 40,6 mol_{H₂O₂}·kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹ del test di riferimento). I valori a 40' e 80' (rispettivamente 305,1 e 272,3 mol_{H₂O₂}·kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹) risultano inferiori rispetto a quelli determinati nel test di riferimento (494,3 e 342,2 mol_{H₂O₂}·kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹), salvo poi diventare maggiori a partire dalla misura seguente (195,8 e 192,6 mol_{H₂O₂}·kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹ a 180' rispettivamente per il test contenente l'1% di ACN e per il test di riferimento privo di promotori). L'andamento della selettività risulta analogo a quello della produttività di H₂O₂ e il suo aumento risulta più evidente oltre i 180' di reazione, quando il catalizzatore si disattiva significativamente.

Valutando complessivamente i risultati dei test con miscele di reazione a diverso contenuto di ACN, si nota chiaramente che il consumo cumulativo di idrogeno (Figura 41) e la quantità di H₂O₂ prodotta (Figura 42) a fine test non cambiano linearmente con il contenuto di promotore. Per poter valutare complessivamente le prestazioni catalitiche in funzione della quantità di ACN presente in soluzione i valori di conversione (Figura 43), selettività (Figura 44) e produttività (Figura 45) a 180' sono stati diagrammati in funzione della percentuale di ACN presente in soluzione.

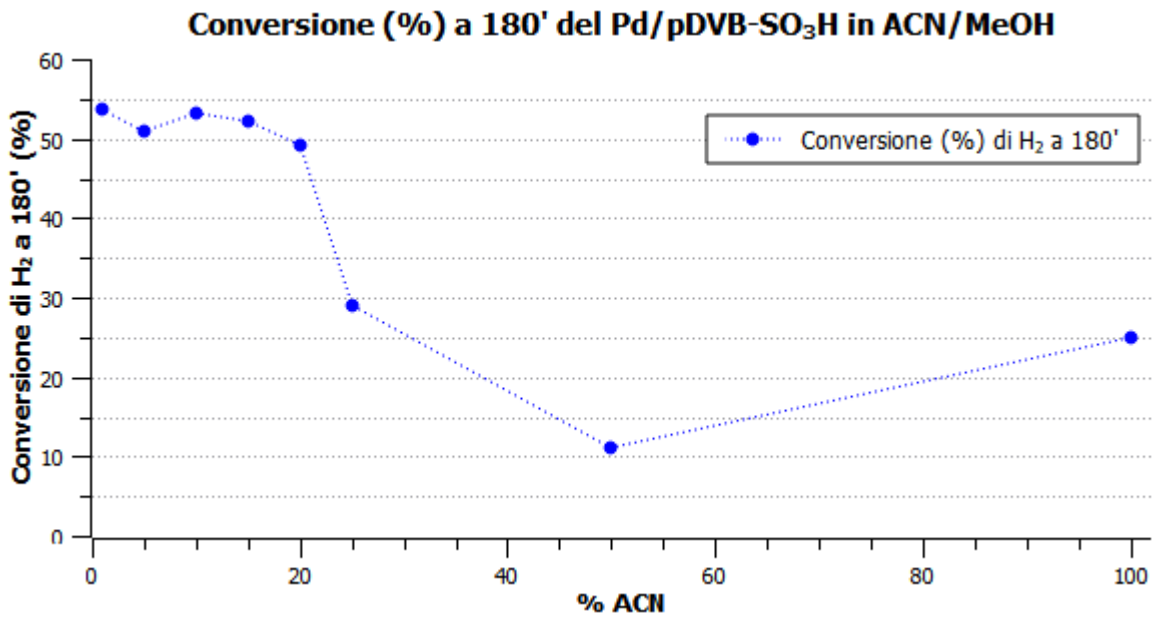


Figura 43. Conversione di H₂ del Pd/pDVB-SO₃H 1% m/m (calcolata a 180') in funzione della concentrazione di acetonitrile.

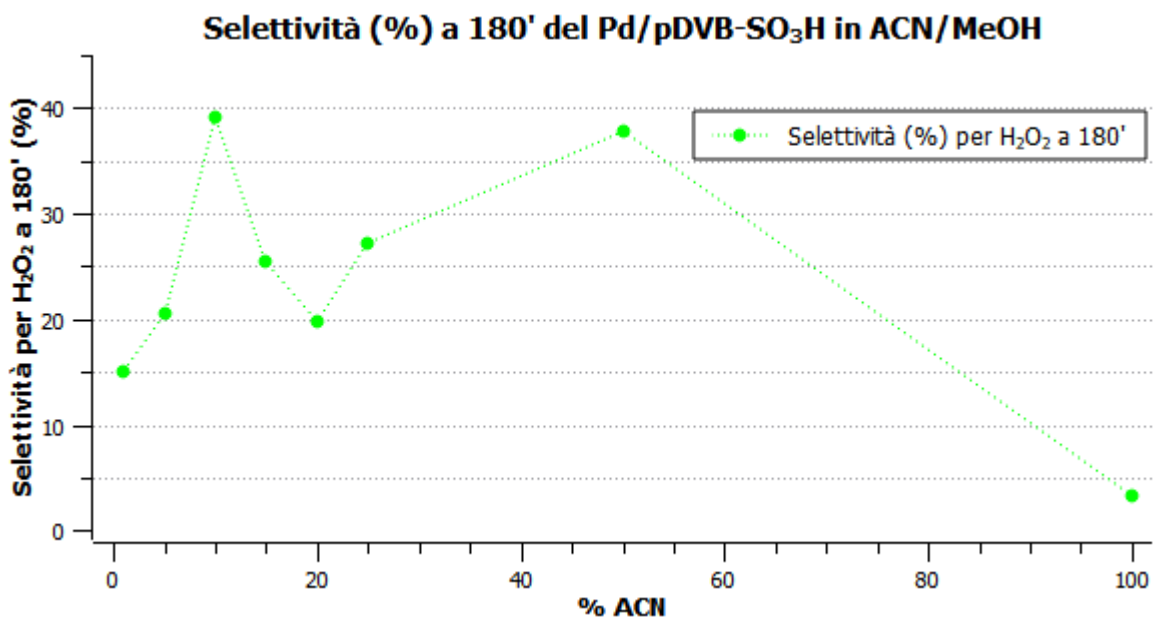


Figura 44. Selettività verso H₂O₂ del Pd/pDVB-SO₃H 1% m/m (calcolata a 180') in funzione della concentrazione di acetonitrile.

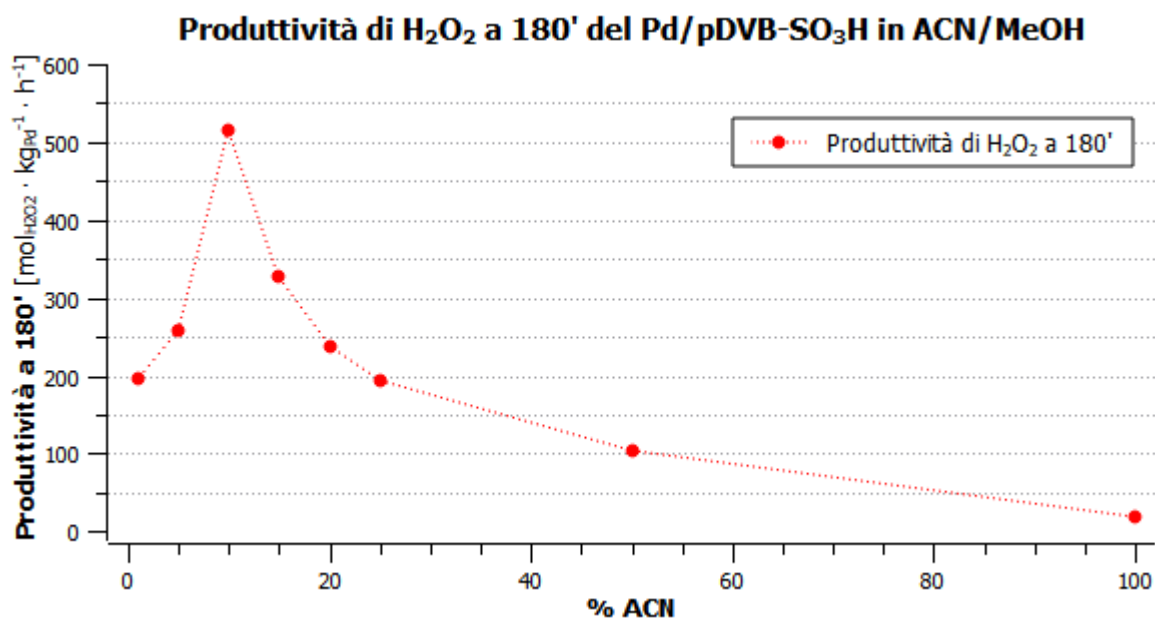


Figura 45. Produttività di H₂O₂ del Pd/pDVB-SO₃H 1% m/m (calcolata a 180') in funzione della concentrazione di acetonitrile.

L'andamento della conversione di idrogeno (Figura 43) indica chiaramente che l'aumento della concentrazione di ACN tende a disattivare il catalizzatore. In particolare, i test condotti con una percentuale di ACN compresa tra l'1 e il 15% mostrano i valori di conversione più elevati che variano tra il 51 e il 53%, mentre la conversione diminuisce notevolmente aumentando la quantità di promotore, con un minimo al 50% di ACN (11,2%). L'andamento della produttività di H₂O₂ (Figura 45) del catalizzatore in funzione del contenuto di ACN presenta un massimo con un contenuto di promotore pari al 10% (514,7 mol_{H2O2}·kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹) e valori apprezzabilmente inferiori per contenuti diversi di ACN. Per quanto riguarda la selettività, i valori più elevati (39,2 e 37,8%) si ottengono rispettivamente per i test al 10 e 50% di ACN (Figura 44), mentre si osserva il valore di selettività più basso quando l'acetonitrile puro viene impiegato come solvente di reazione (3,3%). Il valore di selettività così basso fatto registrare dal test condotto in acetonitrile puro è in accordo con le osservazioni riportate in letteratura^[25] che raccomandano un ambiente protico per produrre con successo del perossido di idrogeno tramite sintesi diretta. Secondo Wilson e Flaherty, infatti, il meccanismo della sintesi diretta del perossido di idrogeno prevede la donazione di protoni acidi da parte del solvente.^[27] È interessante notare che il valore di selettività molto basso di questo test, caratterizzato da una conversione di idrogeno significativa, è dovuto alla produzione di una quantità molto limitata di H₂O₂.

I risultati suggeriscono che le migliori prestazioni catalitiche vengano ottenute complessivamente con una soluzione metanolica di ACN al 10%. In queste condizioni, infatti, si ottiene la massima produttività (Figura 45) e la migliore attività catalitica (Figura 43), considerando i test in presenza di ACN, seconda solo a quella del catalizzatore non promosso.

In generale, la valutazione delle prestazioni dei catalizzatori dovrebbe essere basata su conversione (oppure consumo di H_2 o TOF), produttività di H_2O_2 e selettività. In particolare, catalizzatori molto selettivi ma scarsamente attivi risultano tipicamente poco utili in quanto non permettono di ottenere quantità significative del prodotto desiderato, benché sia quello largamente predominante. Questo è il caso, ad esempio, del sistema catalitico che si ottiene con il 50% vol di ACN, che mostra la selettività più elevata verso H_2O_2 , insieme a quello che si ottiene con il 10% di promotore. Con il 50% di ACN nella miscela di reazione, infatti, il valore elevato di selettività è dovuto ad una produttività di H_2O_2 limitata e al valore di conversione più basso registrato in questa serie di esperimenti.

3.9.2 Dismutazione del perossido di idrogeno con il catalizzatore Pd/pDVB-SO₃H in presenza di acetonitrile

Per verificare se le prestazioni migliori del catalizzatore Pd/pDVB-SO₃H in presenza di ACN siano dovute almeno in parte all'inibizione della dismutazione dell'acqua ossigenata, è stato condotto un test di dismutazione in CSR per 24 ore, utilizzando come solvente una soluzione metanolica contenente il 10% di acetonitrile (Figura 46).

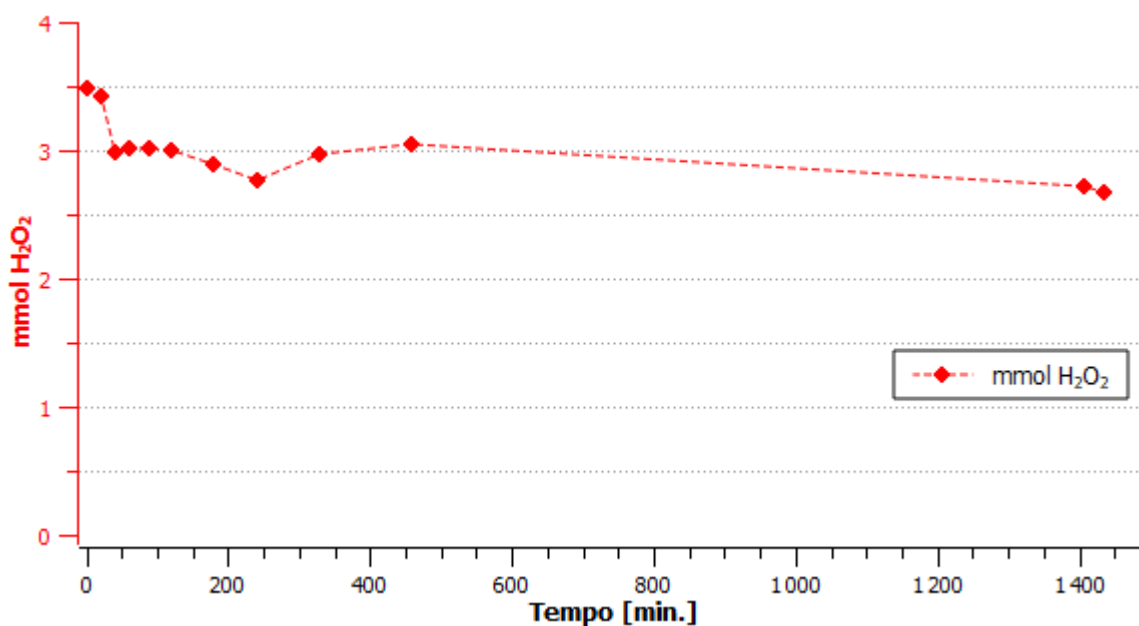


Figura 46. Test di dismutazione di H_2O_2 con 100 mg del catalizzatore Pd/pDVB-SO₃H 1% m/m, condotto in CSR per 24 ore in una soluzione ACN/MeOH 1:9 v/v dopo 24 ore di produzione. L'asse cartesiano sinistro rappresenta la quantità di H_2O_2 presente nel reattore normalizzata sulla quantità iniziale.

La reazione di dismutazione di H_2O_2 in presenza del catalizzatore Pd/pDVB-SO₃H viene inibita pressoché completamente dall'ACN. Questa osservazione indica chiaramente che l'effetto di promozione dell'acetonitrile per questo catalizzatore è dovuto anche all'inibizione della dismutazione del prodotto desiderato.

3.9.3 Prestazioni del Pd/pDVB-SO₃Na in presenza di acetonitrile

Per verificare la dipendenza dell'effetto promotore dell'acetonitrile dall'acidità presente sul supporto polimerico, è stato svolto un test in CSR con il catalizzatore Pd/pDVB-SO₃Na utilizzando come solvente una soluzione metanolica contenente il 10% vol di acetonitrile (Figura 47 e Tabella 13).

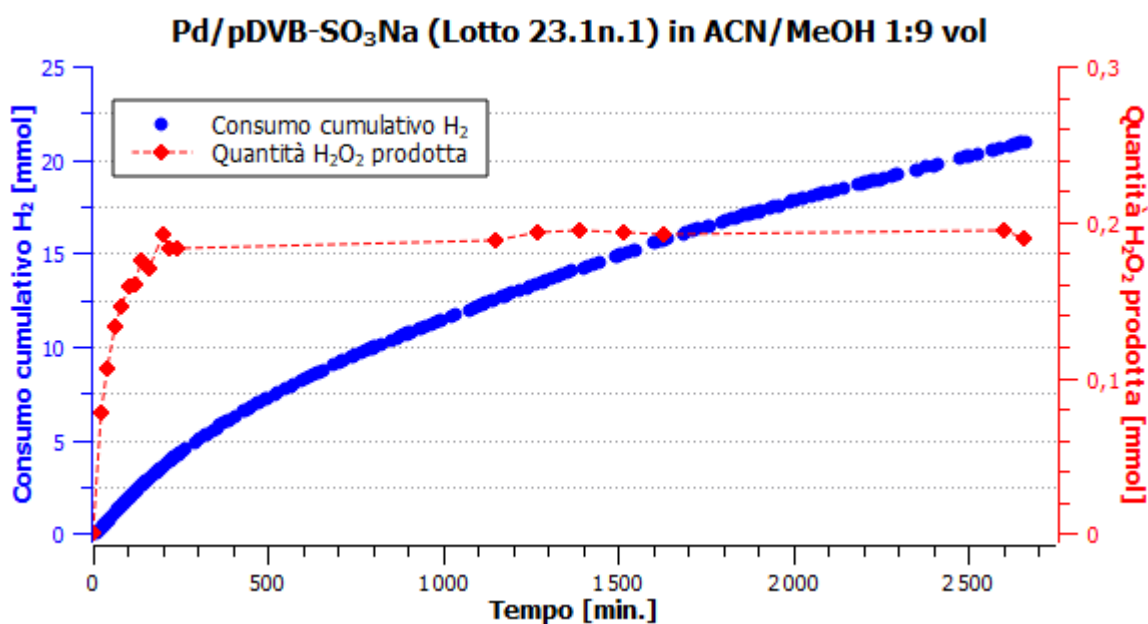


Figura 47. Test catalitico con 100 mg del catalizzatore Pd/pDVB-SO₃Na 1% m/m, condotto in CSR per 48 ore in soluzione metanolica contenente il 10% vol di ACN. Per la determinazione del consumo di H₂ è stata utilizzata la calibrazione "D".

Tabella 13. Prestazioni del catalizzatore Pd/pDVB-SO₃Na 1% m/m in presenza del 10% vol di acetonitrile.

	Pd/pDVB-SO₃Na (Lotto 23.1n.1) ACN 10%			
	40'	80'	180'	1440'
C (%)	38,3	45,2	44,6	24,6
S (%)	16,9	9,8	5,8	1,4
P [mol_{H2O2}·kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹]	159,0	107,3	57,2	8,4
TOF [h⁻¹]	100,3	116,7	104,6	65,2

Al termine del test (2650') in presenza di ACN (0,19 mmol, Figura 47) si ottiene la stessa quantità di H₂O₂ osservata nel test in assenza di promotore (0,22 mmol, Figura 36). Infatti, l'effetto dell'ACN risulta evidente sull'attività del catalizzatore e sulla produttività di H₂O₂ nelle prime ore di test. La curva del consumo cumulativo di idrogeno, infatti, non mostra un andamento rettilineo, bensì il catalizzatore si disattiva e la pendenza della curva tende a diminuire durante tutta la durata del test. A fine test (2650') risultano consumate circa 21 mmol di idrogeno, contro le 41 mmol consumate dallo stesso catalizzatore in assenza di ACN. La conversione di H₂, mostra invece un massimo tra 80' e 180' e diminuisce per tempi di reazione superiori. La produttività risulta più che raddoppiata nei primi 180' di test

(Tabella 13), rispetto al test svolto in metanolo puro ($57 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot \text{kg}_{\text{Pd}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ contro $28 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot \text{kg}_{\text{Pd}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ a 180', Tabella 9), salvo tornare su valori confrontabili dopo il primo giorno di test ($8,4 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot \text{kg}_{\text{Pd}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ contro $7,2 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot \text{kg}_{\text{Pd}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ a 1440'). Anche la selettività mostra un comportamento simile, complice la minor quantità di idrogeno consumata, risultando più che triplicata nelle prime tre ore di test (9,8% contro 2,9% a 80'), e assestandosi su valori confrontabili dopo un giorno di test (1,4 e 0,4% a 1440').

3.9.4 Ipotesi di meccanismo della promozione della selettività di Pd/pDVB-SO₃H da parte dell'acetonitrile

Il meccanismo con cui l'acetonitrile svolge il ruolo di promotore di selettività nei catalizzatori di Pd non è ancora del tutto chiaro, ma è molto probabilmente dovuto alle proprietà leganti verso il Pd(II). In accordo con la letteratura^[49], ACN potrebbe formare complessi cationici del tipo $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^{2+}$ con il Pd(II), presente sulla superficie delle nanoparticelle. ACN può legarsi in modo preferenziale con i siti più esposti e attivi del catalizzatore, disattivandoli, e aumentando la selettività globale del processo verso il prodotto di interesse. Gli esperimenti di dismutazione condotti hanno infatti mostrato come ACN sia efficace nell'inibire la rottura del legame O—O, rallentando quindi i processi che portano alla dismutazione del perossido di idrogeno e alla conseguente formazione di acqua. Esperimenti condotti in precedenza^[49] con Pd/pDVB in presenza di ACN indicano che la presenza di gruppi di scambio cationico sul supporto catalitico è necessaria per osservare l'effetto promotore dell'ACN. Il Pd/pDVB-SO₃H è stato caratterizzato tramite spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) prima di un test, dopo un test condotto in metanolo e dopo un test condotto in presenza di ACN (Tabella 14).

Tabella 14. Caratterizzazione XPS del Pd/pDVB-SO₃H 1% m/m.

	Pd/pDVB-SO₃H verGINE	Pd/pDVB-SO₃H dopo un test in metanolo	Pd/pDVB-SO₃H dopo un test con ACN
Pd(0)	78%	58%	38%
Pd(II)	22%	42%	62%

Questi risultati sono in linea con l'ipotesi della formazione di complessi cationici del tipo

$[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^{2+}$ per reazione tra l'acetonitrile e la frazione ossidata delle nanoparticelle di palladio.

È interessante notare che negli esperimenti condotti in metanolo puro e in presenza di ACN non si registra alcuna lisciviazione significativa di Pd durante i test catalitici (inferiore al 3%, verosimilmente legata alla formazione di una frazione di solido molto fine catalizzatore). Questa evidenza suggerisce che il supporto catalitico permetta di trattenere, mediante scambio ionico, eventuali complessi cationici del tipo $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^{2+}$ nelle vicinanze delle nanoparticelle di Pd(0) sui gruppi solfonici. Inoltre, il rilascio di ioni H^+ in soluzione conseguente all'aggancio dei cationi $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^{2+}$ ai gruppi solfonici causa verosimilmente l'effetto promotore descritto nel Paragrafo 3.8.2. I complessi cationici di Pd(II) localizzati sui gruppi solfonici possono essere ridotti dall'idrogeno presente nella miscela di reazione per formare nuove particelle, o accrescere quelle già presenti. Questo processo di dissoluzione parziale e nuova formazione delle nanoparticelle di palladio, detto di "rilascio e cattura", porta alla continua ristrutturazione della fase metallica cataliticamente attiva e permette di rimuovere continuamente i siti più reattivi, verosimilmente responsabili della idrogenazione completa dell'ossigeno.

Per caratterizzare la fase metallica, il catalizzatore Pd/pDVB-SO₃H è stato caratterizzato mediante microscopia elettronica a trasmissione (TEM) prima (Figura 20) e dopo (Figura 48) un test catalitico svolto in presenza di ACN.

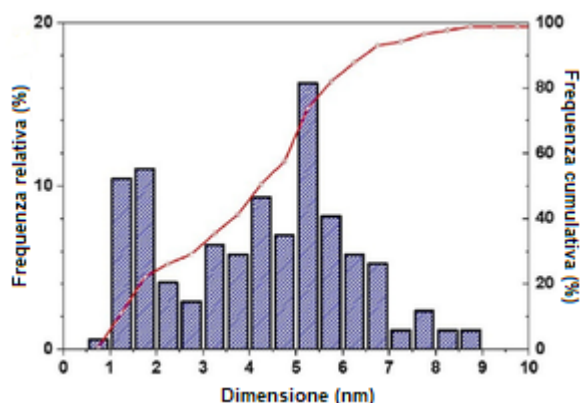


Figura 48. Distribuzione dimensionale delle nanoparticelle di Pd di un campione di Pd/pDVB-SO₃H 1% m/m recuperato dopo un test catalitico svolto in presenza di acetonitrile.

I risultati mostrano che la distribuzione dimensionale delle nanoparticelle di Pd cambia dopo un test con ACN (Figura 20). In particolare l'aumento della frazione di nanoparticelle con dimensioni di $1 \div 2$ nm e $6 \div 9$ nm indica che sul supporto catalitico si sono formate nuove nanoparticelle di Pd di piccole dimensioni e che parte di quelle già esistenti è cresciuta. Queste evidenze supportano il processo di "rilascio e cattura" proposto per descrivere l'effetto dell'ACN sulle proprietà catalitiche di Pd/pDVB-SO₃H 1% m/m.

3.9.5 Prestazioni del catalizzatore Pd/C in presenza di acetonitrile

Per verificare l'effetto dell'ACN sulle proprietà catalitiche di un catalizzatore supportato su un materiale privo di funzioni di scambio ionico, è stata svolta una serie di test con Pd/C utilizzando come solventi di reazione soluzioni metanoliche a concentrazione variabile di ACN. Le concentrazioni di ACN nelle soluzioni metanoliche utilizzate sono pari a 5%, 10%, 20%, 25%, 50%, 75% v/v. I risultati dei test sono riportati in Figura 49, Figura 50 e Tabella 15.

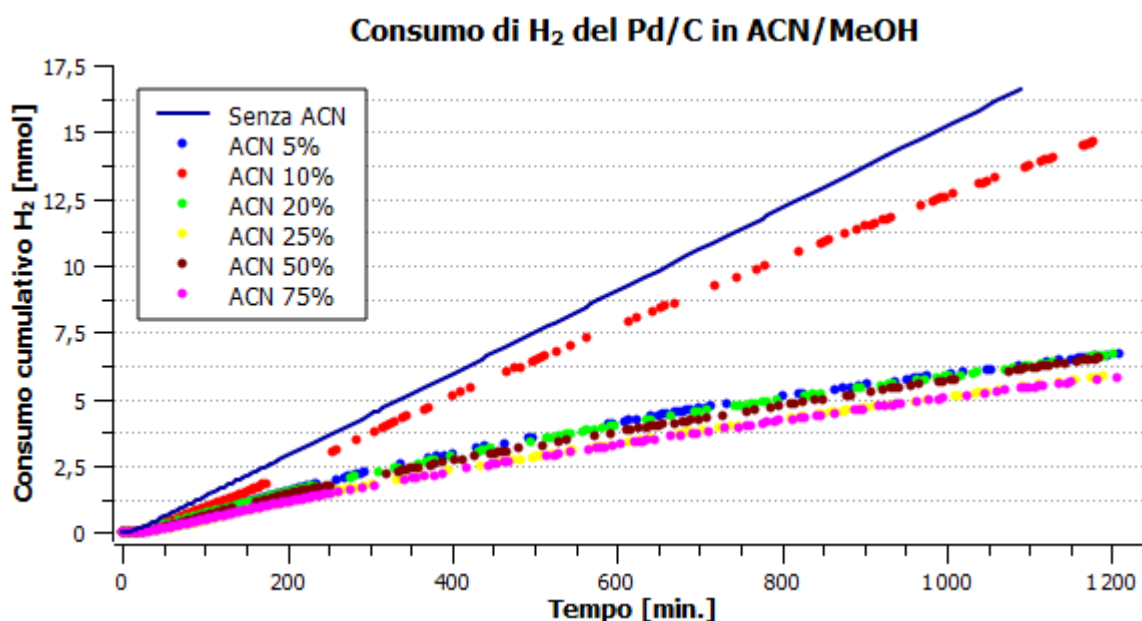


Figura 49. Consumo cumulativo di H₂ di 100 mg del catalizzatore Pd/C 1% m/m, in soluzioni metanoliche contenenti quantità variabili di ACN (5%, 10%, 20%, 25%, 50%, 75% v/v). Per la determinazione del consumo di H₂ è stata utilizzata la calibrazione "D" per i test al 10%, 50% e 75% di ACN, per i restanti è stata utilizzata la calibrazione "B". La linea continua blu scuro rappresenta il consumo cumulativo di H₂ del test di riferimento senza promotori.

Produzione di H₂O₂ del Pd/C in ACN/MeOH

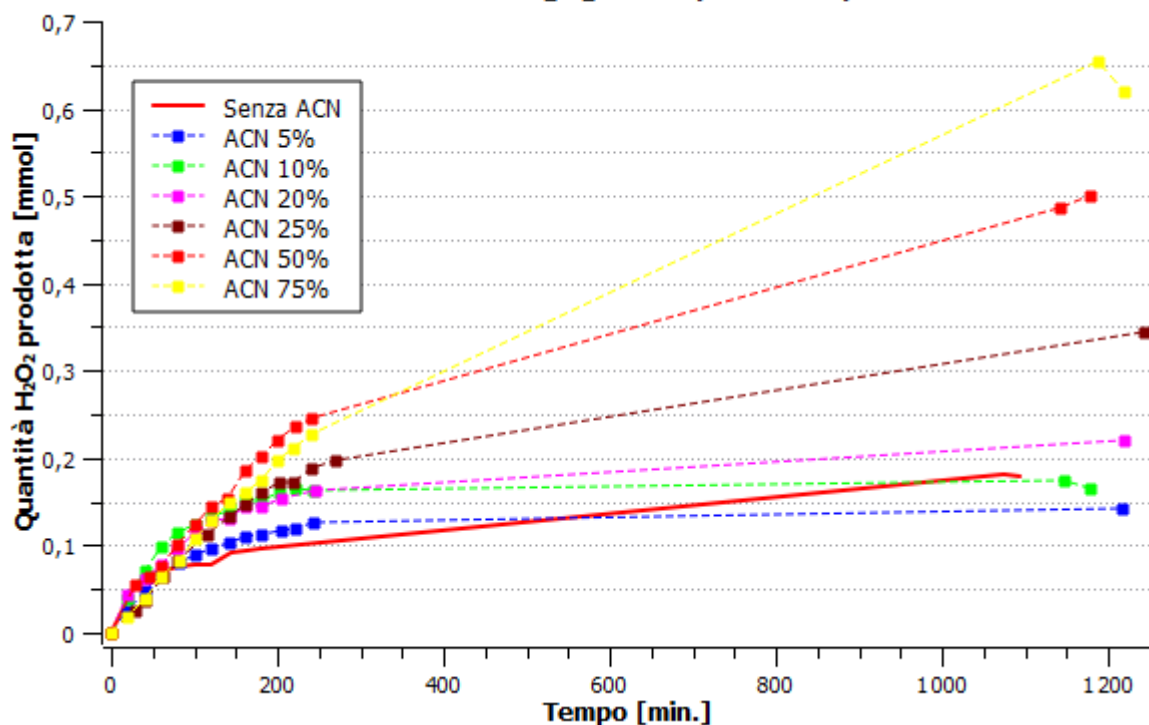


Figura 50. Produzione di H₂O₂ di 100 mg del catalizzatore Pd/C 1% m/m, in soluzioni metanoliche contenenti quantità variabili di ACN (5%, 10%, 20%, 25%, 50%, 75% v/v). La linea continua rossa rappresenta la quantità di H₂O₂ prodotta nel test di riferimento senza promotori.

Tabella 15. Prestazioni del catalizzatore Pd/C 1% m/m nella sintesi diretta di perossido di idrogeno in soluzioni contenenti una percentuale crescente di acetonitrile.

	Pd/C ACN 5%				Pd/C ACN 10%			
	40'	80'	180'	1250'	40'	80'	180'	1250'
C (%)	10,2	15,2	18,7	13,6	14,6	21,5	25,9	30,4
S (%)	29,0	16,2	8,3	1,8	29,6	16,2	8,3	1,1
P [mol_{H2O2}·kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹]	71,0	59,5	37,5	5,6	106,0	85,3	50,5	8,4
TOF [h⁻¹]	26,0	39,1	48,3	33,3	38,1	56,1	65,1	79,0

	Pd/C ACN 20%				Pd/C ACN 25%			
	40'	80'	180'	1250'	40'	80'	180'	1250'
C (%)	13,4	16,5	18,4	13,2	7,1	10,2	14,3	11,7
S (%)	27,2	17,4	10,6	2,6	32,3	24,5	15,0	5,0
P [mol_{H2O2}·kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹]	91,5	71,4	48,11	8,4	56,2	61,6	46,9	14,2
TOF [h⁻¹]	35,8	43,7	48,8	34,5	18,5	26,7	34,4	30,3

	Pd/C ACN 50%				Pd/C ACN 75%			
	40'	80'	180'	1250'	40'	80'	180'	1250'
C (%)	8,2	13,5	17,2	13,5	6,4	11,0	14,1	11,8
S (%)	40,9	22,8	16,0	7,7	36,3	23,2	16,9	10,5
P [mol_{H₂O₂}·kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹]	84,9	75,6	66,9	25,3	57,4	61,1	58,4	30,5
TOF [h⁻¹]	22,1	35,3	44,5	35,1	16,8	28,0	36,8	30,9

Il Pd/C interagisce in modo differente con l'acetonitrile rispetto al Pd/pDVB-SO₃H. Tranne nel caso del test condotto in ACN al 10%, la disattivazione del catalizzatore Pd/C risulta indipendente dalla concentrazione di ACN in soluzione. Per queste prove, al termine del test (1250'), la quantità di idrogeno consumato si attesta su valori che sono tutti compresi tra le 5,8 e le 6,7 mmol di H₂. I relativi valori di conversione calcolati a 1250', di conseguenza risultano compresi tra l'11% e il 13% (Tabella 15). La produttività di H₂O₂ invece segue un andamento completamente diverso e in controtendenza con quanto riscontrato nei test analoghi condotti con Pd/pDVB-SO₃H. All'aumentare della frazione di ACN presente nella soluzione metanolica la produttività del Pd/C a 1250' aumenta, con il massimo di produttività che è stato osservato nel test condotto in una soluzione metanolica contenente il 75% di ACN, con una produttività di 30,9 mol_{H₂O₂}·kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹ che risulta circa tripla rispetto all'analoga produttività osservata nel test di riferimento senza promotori con Pd/C (9,8 mol_{H₂O₂}·kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹, Tabella 7). I test con una frazione di ACN compresa tra il 5% e il 20% hanno una produttività a 1250' del tutto confrontabile con quella del test di riferimento, con valori rispettivamente di 5,6, 8,4 e 8,4 mol_{H₂O₂}·kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹. Tra l'altro questi valori sono del tutto in linea con il valore di produttività misurato circa allo stesso tempo (1440') per il Pd/pDVB-SO₃Na (8,4 mol_{H₂O₂}·kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹, Tabella 13). Un'evidenza che accomuna queste prove (eccezion fatta per quello condotto in presenza del 5% di ACN, Tabella 15) con il test condotto con Pd/pDVB-SO₃Na (Tabella 13) è la produttività nei primi 180' notevolmente superiore rispetto al test condotto in assenza di promotori (Tabella 7). Questa circostanza risulta particolarmente evidente dalle curve di produzione di H₂O₂ (Figura 50) che sono caratterizzate (tranne quella del test con il 5% di ACN, Figura 50, in azzurro) da una pendenza maggiore rispetto a quella relativa al test di riferimento (Figura 50, linea rossa

continua) durante i primi 240', anche per i test che mostrano una produttività simile al termine del test (1250'). Complessivamente i gli andamenti descritti per il consumo di H₂ e per la produzione di H₂O₂ portano a valori di selettività particolarmente elevati, specialmente nei primi 180', che aumentano con la frazione di ACN introdotta nella soluzione metanolica.

Bisogna, tuttavia, osservare che a fronte di valori di selettività elevati i sistemi catalitici basati su Pd/C risultano scarsamente produttivi e perciò decisamente meno promettenti rispetto a quelli analoghi basati su Pd/pDVB-SO₃H. Nel caso dei sistemi catalitici basati su Pd/C, infatti, l'aumento della selettività è principalmente dovuto alla diminuzione dell'attività catalitica, mentre nel caso di catalizzatori supportati su pDVB-SO₃H, a fronte di una lieve perdita dell'attività si registra un aumento significativo della produttività di H₂O₂.

3.9.6 Dismutazione del perossido di idrogeno con il catalizzatore Pd/C in presenza di acetonitrile

Per verificare l'effetto dell'ACN di inibire la dismutazione del perossido di idrogeno in presenza di un catalizzatore privo di gruppi scambiatori ionici, è stato eseguito un test di dismutazione con il catalizzatore Pd/C con una soluzione metanolica contenente il 10% v di acetonitrile (Figura 51).

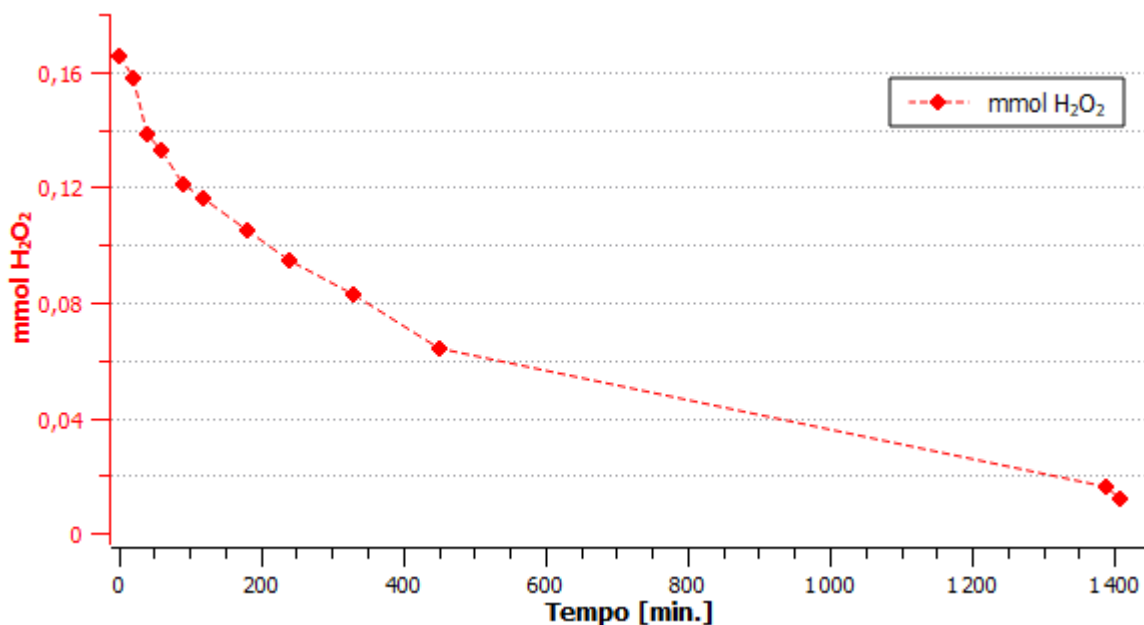


Figura 51. Test di dismutazione di H₂O₂ con 100 mg del catalizzatore Pd/C 1% m/m, condotto in CSR per 24 ore in una soluzione ACN/MeOH 1:9 v/v dopo 24 ore di produzione. L'asse cartesiano sinistro rappresenta la quantità di H₂O₂ presente nel reattore normalizzata sulla quantità iniziale.

Il consumo di H_2O_2 risulta evidentemente più lento rispetto al test in assenza di promotori (Figura 31). In assenza di promotori, infatti, dopo 200' era stato consumato circa il 90% dell' H_2O_2 inizialmente presente, mentre in questo caso, dopo 400' di reazione, la frazione di H_2O_2 residua è circa del 40%.

L'andamento della quantità di H_2O_2 in funzione del tempo è stato interpolato con un modello cinetico del primo ordine e si riporta in Figura 52 l'andamento temporale di $\ln(n_{H_2O_2})$.

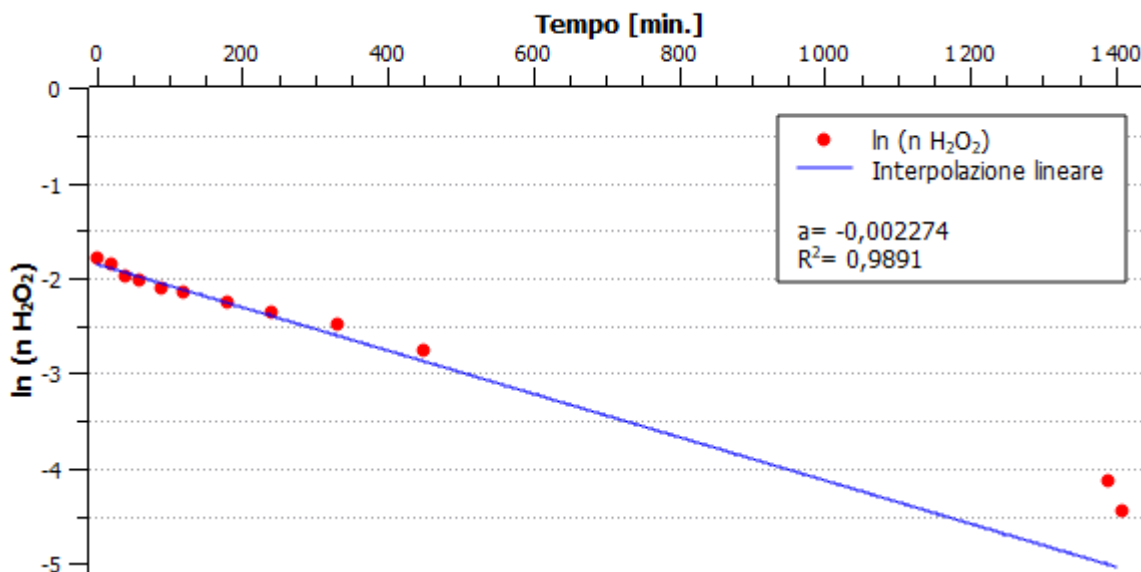


Figura 52. Interpolazione lineare del grafico $\ln(n_{H_2O_2})$ vs t relativo al test di dismutazione di H_2O_2 operato con Pd/C 1% m/m in una soluzione ACN/MeOH 1:9 v/v. $f(t) = -0,01256t - 2,167$; $R^2 = 0,9891$

La costante cinetica del primo ordine risulta $k = 2,27 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} = 3,79 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Il valore della costante cinetica indica che l'ACN, sebbene non sopprime completamente la dismutazione di H_2O_2 come nel caso del catalizzatore Pd/pDVB-SO₃H, inibisce significativamente il processo.

3.10 Effetto della N,N-dimetilformammide come promotore di selettività

La N,N-dimetilformammide (DMF) è un solvente organico aprotico polare, molto comune in ambito accademico che industriale. Essa è solubile in acqua e nella maggior parte dei composti organici^[58] e mostra proprietà leganti deboli nei confronti del palladio.^[59] Sulla base di tali proprietà e dell'effetto promotore osservato con ACN, sono stati condotti alcuni test catalitici per valutarne le qualità di promotore della selettività per catalizzatori di palladio.

3.10.1 Prestazioni del catalizzatore Pd/pDVB-SO₃H in presenza di N,N-dimetilformammide

Sono stati eseguiti tre esperimenti in CSR della durata di 1250' utilizzando come solvente soluzioni metanoliche contenenti quantità variabili di DMF (5%, 10% e 25%). I risultati ottenuti sono riportati nelle Figure 53 e 54 e in Tabella 16. Il test contenente il 10% di DMF è stato svolto un lavoro di Tesi precedente^[46] ed è stato utilizzato per completare la serie di esperimenti.

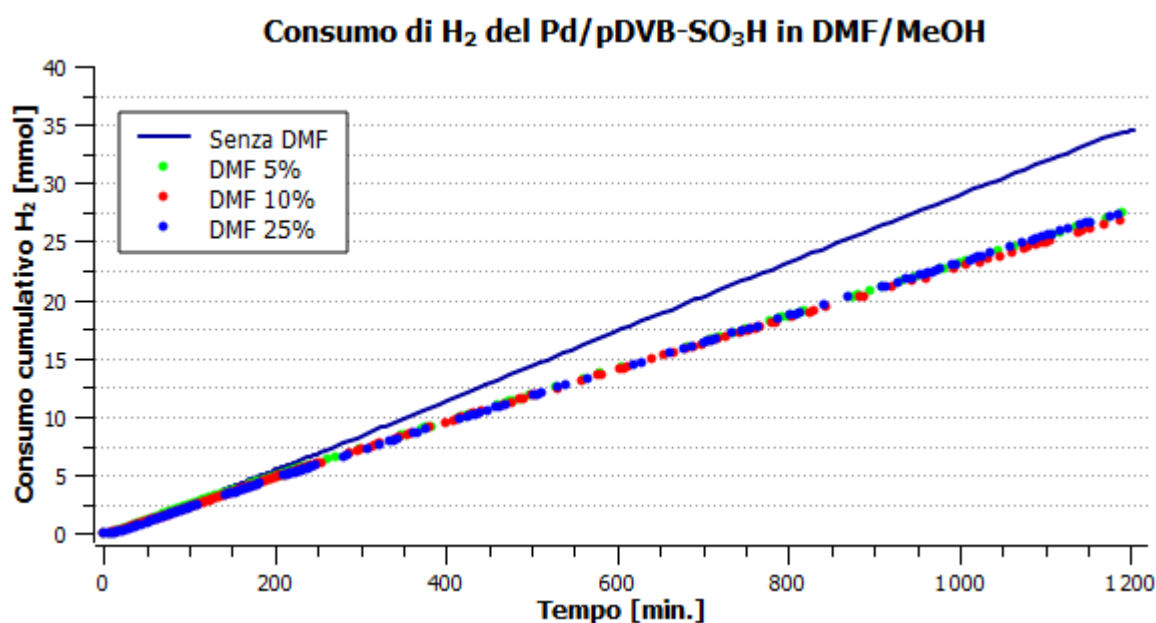


Figura 53. Consumo cumulativo di H₂ di 100 mg del catalizzatore Pd/pDVB-SO₃H 1% m/m, in soluzioni metanoliche contenenti quantità variabili di DMF (5%, 10%, 25% v/v). Per la determinazione del consumo di H₂ dei test svolti nel presente lavoro di Tesi, è stata utilizzata la calibrazione "A" per il test contenente il 5% di DMF e la "D" per quello che ne contiene il 25%. La linea continua blu scuro rappresenta il consumo cumulativo di H₂ del test di riferimento senza promotori.

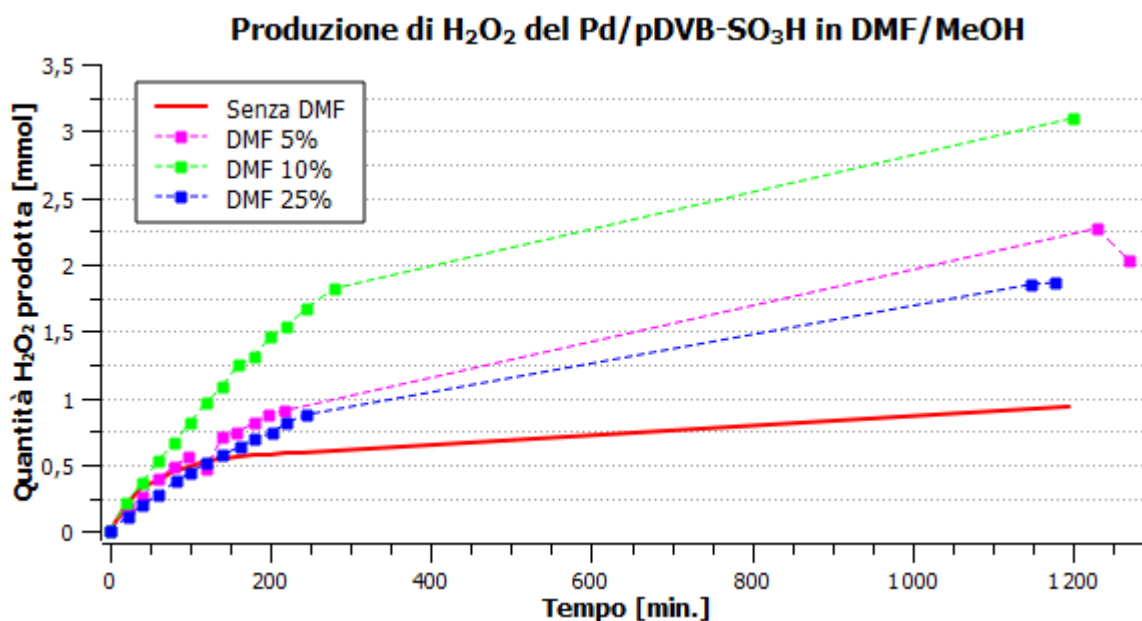


Figura 54. Produzione di H₂O₂ di 100 mg del catalizzatore Pd/pDVB-SO₃H 1% m/m, in soluzioni metanoliche contenenti quantità variabili di DMF (5%, 10%, 25% v/v). La linea continua rossa rappresenta la quantità di H₂O₂ prodotta nel test di riferimento senza promotori.

Tabella 16. Prestazioni del catalizzatore Pd/pDVB-SO₃H 1% m/m nella sintesi diretta di perossido di idrogeno in soluzioni contenenti una percentuale crescente di N,N-dimetilformammide.

	DMF 5% (Lotto 20.2.1)				DMF 10% (Lotto 12.2)			
	40'	80'	180'	1250'	40'	80'	180'	1250'
C (%)	54,6	59,5	60,2	56,4	47,9	54,7	58,6	54,8
S (%)	28,7	25,2	18,4	6,9	47,3	37,9	30,0	9,5
P [mol_{H₂O₂}·kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹]	373,5	371,8	270,8	95,0	537,8	501,7	436,7	127,5
TOF [h⁻¹]	138,7	157,0	157,0	147,2	120,9	140,9	155,1	143,3

	DMF 25% (Lotto 23.1.1)			
	40'	80'	180'	1250'
C (%)	43,0	53,7	57,6	56,5
S (%)	27,8	21,7	16,4	6,9
P [mol_{H₂O₂}·kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹]	295,1	275,0	231,8	95,2
TOF [h⁻¹]	112,9	141,9	150,1	147,5

Analogamente a quanto osservato per Pd/C in presenza di ACN, la DMF disattiva il catalizzatore Pd/pDVB-SO₃H in modo pressoché indipendente dalla sua concentrazione (Figura 53). Il consumo cumulativo di H₂ misurato a 1200' risulta praticamente lo stesso per i tre test, con 27,5, 26,8 e 27,4 mmol di idrogeno consumate rispettivamente nei test eseguiti in soluzione metanolica contenente il 5%, il 10 e il 25% di DMF. Questa evidenza è riscontrabile anche nei valori di consumo istantaneo, che sono rispettivamente di 1,39, 1,36 e 1,39 mmol/h. Di conseguenza, anche i valori di conversione percentuale sono pressoché gli stessi e non variano durante il test, fatta eccezione per la prima ora a causa dei diversi tempi di induzione. La produzione di H₂O₂, invece, risulta simile per i test condotti con soluzioni metanoliche al 5% e al 25% di DMF, con 2,0 mmol prodotte rispettivamente a 1250' e 1,9 mmol prodotte a 1200', mentre la quantità di perossido di idrogeno risulta maggiore nel test eseguito con una soluzione al 10% di DMF, con 3,1 mmol prodotte a 1200'. Rispetto al test con il 25% di DMF, Pd/pDVB-SO₃H in una soluzione al 5% di DMF risulta leggermente più produttivo nelle prime ore di test. I valori di produttività di H₂O₂ dei due test risultano molto simili a fine test e sono prossimi a 95 mol_{H₂O₂}·kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹ (Tabella 16). In tutti i tre test l'attività catalitica risulta inferiore e la produttività più elevata rispetto al test di riferimento eseguito senza promotori (Figura 26 e Tabella 8) e, di conseguenza, il catalizzatore Pd/pDVB-SO₃H risulta più selettivo nei confronti del prodotto di interesse, soprattutto dopo i primi 180' di reazione. Come per i test con ACN, anche nel caso della DMF la frazione ottimale di cosolvente risulta del 10%: in queste condizioni il sistema catalitico mostra, a fronte di un'attività analoga agli altri test, una selettività più elevata durante tutto l'esperimento. Queste prestazioni permettono di ottenere una produzione di H₂O₂ del 30% più elevata rispetto agli altri test con DMF e tre volte superiore rispetto a quella del test condotto in assenza di promotore (0,93 mmol, Figura 26).

I risultati degli esperimenti confermano quindi le proprietà di promotore di selettività della N,N-dimetilformammide che nelle condizioni di reazione testate incrementa la selettività del Pd/pDVB-SO₃H senza comprometterne l'attività catalitica. La frazione volumetrica di promotore ottimale, nelle condizioni considerate, è pari al 10%. Confrontando i test eseguiti in presenza di una soluzione metanolica al 5% di DMF (Figure 53 e 54, Tabella 16) e al 5% di ACN (Figure 41 e 42, Tabella 12), la produttività risulta confrontabile (rispettivamente 86,4 e 95,0 mol_{H₂O₂}·kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹), ma il sistema catalitico contenente ACN risulta più disattivato rispetto

a contenente DMF. Si nota infatti come a 1200' il consumo cumulativo di idrogeno del test al 5% di ACN risulti sensibilmente inferiore rispetto all'analogo in DMF (18,4 contro 27,4 mmol). Inoltre in tutti i test in ACN si osserva una disattivazione progressiva nel corso dell'esperimento, mentre con DMF la conversione si mantiene praticamente costante per tutta la durata dei test. All'aumentare della quantità di promotore questa evidenza diventa più marcata, con il test al 25% di ACN che risulta meno produttivo a 1250' dell'analogo in DMF ($65 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot \text{kg}_{\text{Pd}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ contro $95 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot \text{kg}_{\text{Pd}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) perché la selettività quasi tripla (19,4% contro 6,9%) è conseguenza della ridottissima attività del catalizzatore a contatto con ACN. Con la concentrazione ottimale di promotore, pari per entrambi al 10%, la selettività del Pd/pDVB-SO₃H verso il perossido di idrogeno viene maggiormente promossa dall'acetonitrile, risultando il promotore più efficace per il Pd/pDVB-SO₃H.

Le proprietà catalitiche osservate possono essere razionalizzate assumendo per la DMF un meccanismo analogo a quello descritto per l'ACN (Paragrafo 3.9.4), con formazione di complessi cationici che vengono mantenuti nelle vicinanze delle nanoparticelle per azione dei gruppi solfonici del supporto. In questo caso, la minore disattivazione del catalizzatore prodotta dalla DMF fa supporre la formazione di complessi meno stabili tra questo legante e il Pd(II), rispetto all'ACN. Sebbene gli aspetti meccanicistici debbano essere supportati da una caratterizzazione estesa, risulta chiaro che ACN sia complessivamente preferibile alla DMF, in quanto produce sistemi catalitici con maggior produttività di H₂O₂.

3.10.2 Prestazioni del catalizzatore Pd/C in presenza di N,N-dimetilformammide

Per verificare l'effetto della DMF sulle proprietà catalitiche di un catalizzatore supportato su un materiale privo di funzioni di scambio ionico, sono stati condotti degli esperimenti con Pd/C 1% m/m, utilizzando come solventi di reazione delle soluzioni metanoliche a concentrazione variabile di DMF. Sono state utilizzate soluzioni metanoliche con concentrazioni di DMF analoghe a quelle utilizzate con il Pd/pDVB-SO₃H 1% m/m (5%, 10% e 25% v/v). I risultati ottenuti sono riportati nelle Figure 55 e 56 e in Tabella 17.

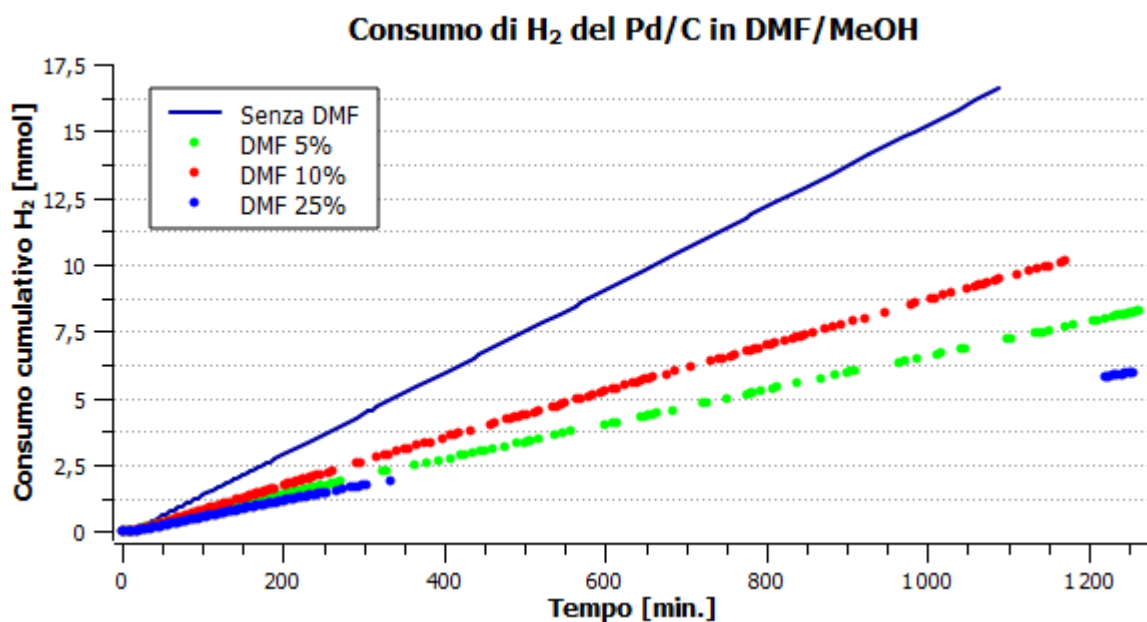


Figura 55. Consumo cumulativo di H₂ di 100 mg del catalizzatore Pd/C 1% m/m, in soluzioni metanoliche contenenti quantità variabili di DMF (5%, 10%, 25% v/v). Per la determinazione del consumo di H₂ è stata utilizzata la calibrazione “B” per i test al 5% e 25% di DMF, per il test al 10% di DMF è stata utilizzata la “C”. La linea continua blu scuro rappresenta il consumo cumulativo di H₂ del test di riferimento senza promotori.

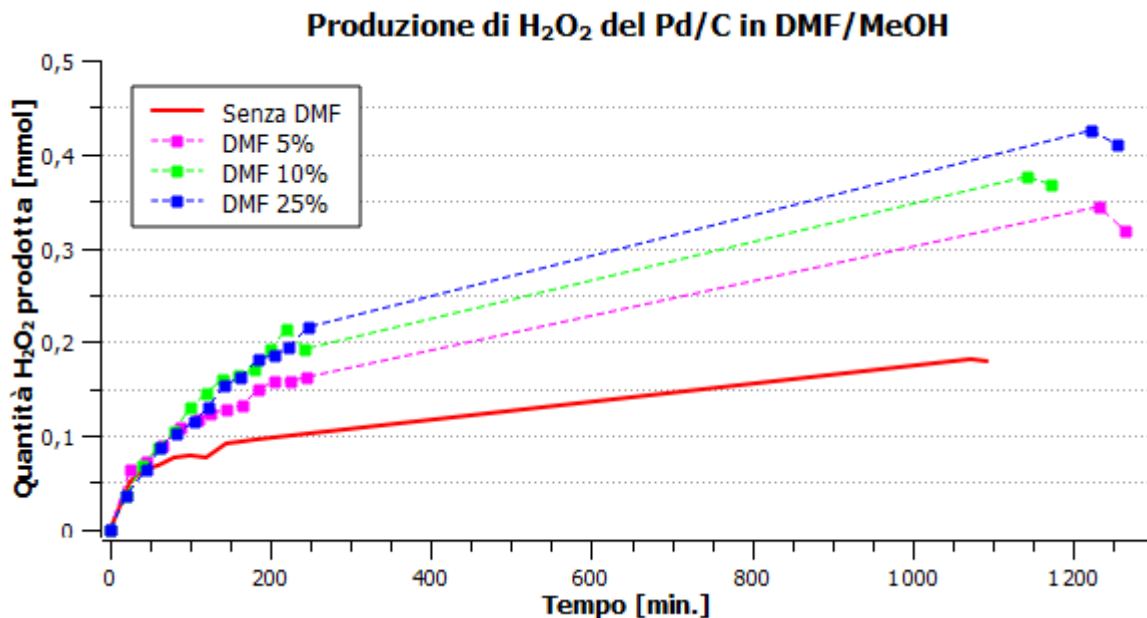


Figura 56. Produzione di H₂O₂ di 100 mg del catalizzatore Pd/C 1% m/m, in soluzioni metanoliche contenenti quantità variabili di DMF (5%, 10%, 25% v/v). La linea continua rossa rappresenta la quantità di H₂O₂ prodotta nel test di riferimento senza promotori.

Tabella 17. Prestazioni del catalizzatore Pd/C 1% m/m nella sintesi diretta di perossido di idrogeno in soluzioni contenenti una percentuale crescente di N,N-dimetilformamide.

	Pd/C DMF 5%				Pd/C DMF 10%			
	40'	80'	180'	1250'	40'	80'	180'	1170'
C (%)	13,7	16,1	17,2	16,0	14,3	18,7	20,9	21,2
S (%)	26,9	18,5	11,5	3,9	28,7	17,0	11,1	3,6
P [mol_{H₂O₂}·kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹]	97,31	75,3	48,6	15,1	101,1	77,9	56,6	18,8
TOF [h⁻¹]	38,5	43,3	45,1	41,6	37,5	48,8	54,5	55,0

	Pd/C DMF 25%			
	40'	80'	180'	1250'
C (%)	10,2	12,9	14,2	11,7
S (%)	33,6	24,1	17,0	6,9
P [mol_{H₂O₂}·kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹]	86,0	74,6	58,8	19,6
TOF [h⁻¹]	27,3	33,0	36,9	30,4

Contrariamente a ciò che si evince dagli esperimenti condotti con Pd/pDVB-SO₃H in DMF (Figure 53 e 54 e in Tabella 16) e in accordo con i precedenti test con Pd/C condotti in ACN (Figura 49, Figura 50 e Tabella 15), nel caso del Pd/C la produttività di H₂O₂ aumenta con la concentrazione di DMF. Il test condotto in una soluzione metanolica contenente il 25% vol di DMF mostra la produttività più elevata (19,6 mol_{H₂O₂}·kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹ a 1250') risultando più produttivo anche del test corrispondente con ACN (14,2 mol_{H₂O₂}·kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹). A differenza delle prove con ACN (Figura 49), l'attività catalitica del Pd/C risulta influenzata dalla quantità di DMF. Il test al 25% di DMF mostra l'attività minima, con un consumo istantaneo di idrogeno pari a 0,28 mmol/h, mentre, al contrario, il sistema catalitico al 10% di DMF risulta il più attivo, con un consumo istantaneo di idrogeno di 0,53 mmol/h. Si nota quindi un andamento dell'attività catalitica che passa per un massimo, rappresentato dalla soluzione al 10%, per poi decrescere all'aumentare della quantità di DMF presente in soluzione. Anche in questo caso, il sistema catalitico meno attivo permette di ottenere la quantità massima di H₂O₂ e mostra la selettività più elevata. Tutti i test con DMF mostrano produttività e selettività più elevate rispetto alla prova con Pd/C in assenza di promotori. Considerando i test svolti con

Pd/C in presenza di ACN, la DMF mostra un effetto più evidente di promozione della selettività del Pd/C.

Capitolo 4

Conclusioni

Nel presente lavoro di Tesi sono stati studiati acetonitrile e N,N-dimetilformammide come promotori della selettività per catalizzatori di palladio supportati su resine a scambio ionico (Pd/pDVB-SO₃H) e Pd/C.

È stata, inoltre, osservata l'importanza dell'acidità del supporto solfonico nell'esperimento in cui H⁺ è stato liberato in soluzione per scambio ionico con Mg²⁺. Inoltre, l'importanza dell'acidità del supporto è stata confermata testando un catalizzatore supportato sul medesimo materiale in forma neutralizzata (Pd/pDVB-SO₃Na) che risulta particolarmente poco produttivo e poco selettivo.

Il miglior promotore di selettività per il catalizzatore Pd/pDVB-SO₃H è risultato l'acetonitrile, utilizzato in soluzione metanolica in concentrazione del 10% v/v. In tali condizioni sono state prodotte circa 6 mmol di perossido di idrogeno dopo un giorno di reazione. La N,N-dimetilformammide, nelle stesse condizioni, risultate ottimali anche per quest'ultimo promotore, ne ha prodotte 3,1 mmol nello stesso tempo.

Il ruolo della natura del supporto catalitico sull'effetto dei promotori è risultato centrale, in quanto il Pd/C ha restituito evidenze in controtendenza rispetto a quelle del Pd/pDVB-SO₃H. Il catalizzatore Pd/C, infatti, risulta scarsamente produttivo in presenza dei promotori, che ne riducono significativamente l'attività catalitica.

Gli esperimenti di dismutazione del perossido di idrogeno, condotti con i catalizzatori Pd/pDVB-SO₃H e Pd/C hanno dimostrato che l'azione dell'acetonitrile come promotore della selettività si esprime anche rallentando la reazione di dismutazione del perossido di idrogeno. L'effetto risulta particolarmente evidente sul catalizzatore Pd/pDVB-SO₃H, per il quale la dismutazione viene completamente inibita.

I risultati degli esperimenti condotti in presenza di acetonitrile, e la caratterizzazione del catalizzatore Pd/pDVB-SO₃H eseguita prima e dopo tali esperimenti, suggeriscono che l'acetonitrile promuova la selettività del catalizzatore mediante un meccanismo di "rilascio e cattura" della fase di palladio. Tale meccanismo avviene grazie alle proprietà leganti dell'acetonitrile verso il Pd(II), per formare complessi cationici del tipo [Pd(CH₃CN)₄]²⁺. Tali

complessi rimangono all'interno del supporto catalitico grazie alle proprietà scambiatrici del pDVB-SO₃H e il Pd(II) viene nuovamente ridotto a Pd(0) dall'idrogeno presente in soluzione. Il palladio ridotto forma quindi nuove nanoparticelle o accresce quelle già presenti. Questo meccanismo avviene continuamente durante la reazione e permette di ristrutturare la fase metallica rimuovendo i siti più attivi, responsabili dell'idrogenazione del perossido di idrogeno, che portano alla formazione di acqua. I risultati ottenuti con N,N-dimetilformammide suggeriscono un meccanismo analogo a quello descritto per l'acetonitrile.

Lo sviluppo di sistemi efficienti e non corrosivi per la sintesi diretta di H₂O₂ può permettere lo sviluppo tecnologico di questo processo e, in prospettiva, di sostituire agenti ossidanti pericolosi per l'uomo e l'ambiente nell'ambito della sintesi organica industriale.

Capitolo 5

Parte sperimentale

5.1 Reagenti

Tabella 18. Reagenti e solventi utilizzati nel corso del lavoro di Tesi.

Reagente	Formula	Densità [g/mL]	Massa molare [g/mol]	Produttore
Idrogeno	H ₂	-	2,02	Air Liquide
Ossigeno	O ₂	-	32,00	Air Liquide
Azoto	N ₂	-	14,01	Air Liquide
Metanolo per HPLC (≥99,9%)	CH ₃ OH	0,792	32,04	Carlo Erba
Etanolo per HPLC (≥99,8%)	CH ₃ CH ₂ OH	0,789	46,07	Sigma-Aldrich
1,2-dicloroetano (≥99,5%)	C ₂ H ₄ Cl ₂	1,256	98,9	Aldrich
Tetraidrofurano per HPLC (≥99,9%)	C ₄ H ₈ O	0,889	72,11	Carlo Erba
Acetonitrile per HPLC (≥99,9%)	CH ₃ CN	0,783	41,05	Carlo Erba
N,N-dimetilformammide per HPLC (≥99,9%)	(CH ₃) ₂ NOCH	0,944	73,1	Carlo Erba
Acqua ossigenata (30%)	H ₂ O ₂	1,11	34,01	Merck
Solfato di titanile (IV) (~5% in acido solforico al 30%)	TiOSO ₄ /H ₂ SO ₄	1,32	159,94/98,08	Sigma-Aldrich
Acetone (≥99,8%)	(CH ₃) ₂ CO	0,790	58,01	Carlo Erba
Divinilbenzene (80%)	C ₁₀ H ₁₀	0,914	130,19	Sigma-Aldrich
Azobisisobutirronitrile (98%)	[(CH ₃) ₂ C(CN)] ₂ N ₂	-	164,21	Sigma-Aldrich
Acido solforico (95-98%)	H ₂ SO ₄	1,84	98,08	Sigma-Aldrich
Acido nitrico (≥65%)	HNO ₃	1,39	63,01	Sigma-Aldrich
Acido cloridrico (≥37%)	HCl	1,2	36,46	Sigma-Aldrich

Acido cloridrico (Normex, 1M)	HCl	-	36,46	Titolchimica
Nitrato di magnesio esaidrato	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	-	256,41	Sigma-Aldrich
Nitrato di argento	AgNO ₃	-	169,87	VWR
Fenolftaleina	C ₂₀ H ₁₄ O ₄	-	318,33	Merck
Idrossido di sodio	NaOH	-	40,00	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 (99,9%)	[Pd(NH ₃) ₄]SO ₄	-	270,65	Alfa Aesar
Tetrakis(acetonitrile) palladio tetrafluoroborato	Pd(CH ₃ CN) ₄ (BF ₄) ₂	-	444,24	Aldrich
Palladio su carbone (1% m/m, eggshell, ridotto)	Pd/C	-	-	Alfa Aesar

5.2 Strumentazione

Tabella 19. *Strumentazione utilizzata nel corso del lavoro di Tesi.*

Strumento	Modello
Microgascromatografo	Agilent 3000A
Mass flow controller	Bronkhorst EL-FLOW Select
Spettrofotometro UV-Vis	Varian Cary 100 Bio
Buretta digitale bottle-top	Brand Titrette®
ICP-OES	Ametek Spectro Genesis

5.3 Purificazione del tetraidrofurano da perossidi

Per rimuovere le tracce di perossidi inevitabilmente presenti nel solvente, si fa fluire il tetraidrofurano (THF) attraverso una colonna di circa 30 cm contenente allumina neutra.

Per verificare l'efficacia del trattamento e la rimozione dei perossidi, si aggiungono 2 mL di una soluzione acquosa di Na_2MoO_4 0,13 g/L e 3 mL di una soluzione acquosa di KI 10 g/L a un'aliquota di 10 mL di THF appena trattato. Nel caso in cui siano ancora presenti perossidi, il colore della soluzione vira quasi immediatamente da incolore a giallo, altrimenti resta incolore per alcuni minuti. Se è accertata l'efficacia del trattamento, si purifica il THF necessario facendolo fluire attraverso la colonna e avendo cura di utilizzarlo immediatamente. Dopo aver trattato il THF, si verifica ancora una volta l'assenza di perossidi applicando la procedura descritta in questo paragrafo.

5.4 Sintesi del polidivinilbenzene

Si trasferiscono circa 6 g di divinilbenzene tecnico (purezza 80%), insieme a un'ancoretta magnetica, all'interno di un contenitore cilindrico in teflon. Si aggiungono, esattamente in questo ordine, circa 60 mL di THF, 6 mL di acqua deionizzata e 165 mg di azobisisobutirronitrile (AIBN). Si lascia la sospensione ottenuta sotto agitazione magnetica per 4 ore. Si trasferisce il contenitore di teflon in un'autoclave di acciaio, si sigilla il reattore e lo si pone in stufa a 100 °C per tre giorni. Si raccoglie il polimero (un monolite di colore bianco) e lo si spezza in frammenti più piccoli per facilitare l'asciugatura, che viene condotta mantenendo il solido all'aria per 15 giorni sotto cappa, al termine della quale il volume del solido ottenuto sarà notevolmente ridotto.

In Tabella 20 sono riportati i valori delle pesate dei reagenti per le sintesi svolte durante il lavoro di Tesi:

Tabella 20. *Quantità di reagenti utilizzati per le sintesi del polidivinilbenzene.*

Lotto	<i>m</i> DVB [g]	<i>V</i> THF [mL]	<i>m</i> H₂O [g]	<i>m</i> AIBN [mg]
21	6,026	60	6,1	165
23	6,008	60	6,0124	167
24	6,004	60	6,007	165,2

5.5 Solfonazione del polidivinilbenzene

Si trasferiscono circa 2 grammi di polidivinilbenzene in un reattore in vetro incamicciato da 150 mL. Il polimero pesato viene rigonfiato per 2 ore in 30 mL di 1,2-dicloroetano, aggiunto

goccia per goccia. Al termine del rigonfiamento si aggiungono 100 mL di acido solforico concentrato. Effettuata l'aggiunta si inserisce un ricadere a bolle e si termostata il reattore a 80 °C mediante l'utilizzo di olio siliconico. Si fa procedere la reazione per 3 ore mantenendo la sospensione sotto agitazione magnetica. Si nota un graduale cambiamento di colore della resina da bianco a vinaccia, passando per un rosso intenso. Ultimata la reazione e raffreddato il reattore a temperatura ambiente, si recupera la frazione organica surnatante con una pipetta Pasteur. Il prodotto solfonato viene recuperato mediante filtrazione su gooch G2. Si lava il prodotto con aliquote da circa 20 mL ciascuna di soluzioni acquose di acido solforico a concentrazione decrescente (10 M, 5 M, 2,5 M, 1,25 M, 0,625 M, 0,313 M e 0,156 M). Si prosegue il lavaggio con acqua deionizzata finché le acque di lavaggio non sono del tutto neutre. Si esegue l'ultimo lavaggio con circa 100 mL di metanolo. Il prodotto lavato viene seccato in stufa a 70 °C per una notte. Il polimero viene macinato in un mortaio e vagliato con setacci calibrati in acciaio, per recuperare la frazione compresa tra 180 e 400 µm. La frazione scartata di dimensioni minori verrà comunque conservata per effettuare la caratterizzazione del materiale ottenuto. Si trasferisce la frazione recuperata in un ditale di cellulosa e la si lava ulteriormente con metanolo in un estrattore Soxhlet, fino al mattino successivo. Si trasferisce il polimero solfonico dal ditale a un cristallizzatore e lo si secca in stufa per un giorno alla temperatura di 110 °C. Il polidivinilbenzene solfonato ottenuto appare come un solido granulare di color marroncino sabbia.

In Tabella 21 sono riportate le quantità di resina che sono state solfonate:

Tabella 21. *Quantità di polidivinilbenzene utilizzate per effettuare le solfonazioni. La colonna centrale indica le porzioni del relativo lotto che sono state progressivamente solfonate.*

Lotto	Solfonazione	m pDVB [g]
21	1	2,0066
21	2	1,8865
23	1	2,0012
23	2	2,0074
24	1	2,016

5.6 Determinazione della carica acida del polidivinilbenzene solfonato

Si trasferiscono in una beuta da 50 mL con collo zigrinato circa 100 mg (pesati esattamente) della frazione di dimensioni inferiori a 180 μm di resina solfonica. Si preparano 100 mL di soluzione 0,1 M di NaOH e si trasferiscono 10 mL della stessa nella beuta contenente la resina pesata e altri 10 mL in una beuta analoga vuota. Si chiudono le beute con tappi di vetro ingrassati con grasso silconico e parafilm e le si lasciano sotto agitazione orbitalica fino al mattino seguente. Si preparano 100 mL di soluzione 0,1 M di HCl a partire da una soluzione 1 M Normex. Si esegue con tale soluzione una titolazione di ritorno su entrambe le beute, usando come indicatore 5 gocce di soluzione etanolica all'1% di fenolftaleina.

Si determina la carica acida (o capacità di scambio, CdS) con l'Equazione 27:

$$CdS = \frac{C_{NaOH} \cdot V_{NaOH} - C_{HCl} \cdot V_{HCl}}{m_{pDVB \cdot SO_4}} \cdot 10^3 \left[\frac{\text{mmol}_{H^+}}{\text{g}} \right] \quad (27)$$

dove C_{HCl} è la concentrazione della soluzione di HCl utilizzata per titolare e V_{HCl} il volume di viraggio. V_{NaOH} è il volume di soluzione basica inserito nella beuta contenente la resina in sospensione e C_{NaOH} la concentrazione effettiva della soluzione basica, ottenuta dalla titolazione della beuta senza resina, usata come bianco.

La Tabella 22 mostra le misure che hanno determinato i valori di CdS ricavati nel corso del presente lavoro di Tesi:

Tabella 22. Misure ottenute per il calcolo dell'acidità delle resine solfoniche.

Con "*" è indicata una porzione di resina non sottoposta a lavaggio in metanolo mediante estrattore Soxhlet.

Lotto	m pesata [mg]	C NaOH [mol/L]	V HCl [mL]
21.1	100,2	0,10	7,2
21.2	100,5	0,10	7,7
23.1	100,4	0,103	7,6
23.2	100,6	0,0988	7,68
23.2*	100,8	0,0988	7,46

5.6.1 Determinazione dell'acidità residua del supporto solfonico del catalizzatore di palladio

Trascorse almeno 24 ore di asciugatura all'aria, si recupera il catalizzatore dal filtro di carta

(Paragrafo 5.10.3) grattando con delicatezza con una spatola di acciaio piccola. Si pone il solido recuperato in stufa a 110 °C per una notte. Si pesa esattamente il solido recuperato appena lo si estrae dalla stufa e si prosegue come illustrato nel Paragrafo 5.6.

Tabella 23. Misure ottenute per il calcolo dell'acidità residua dei supporti solfonici dei catalizzatori di palladio.

Lotto	<i>m</i> pesata [mg]	C NaOH [mol/L]	V HCl [mL]
21.2.2	38,5	0,1058	10,56

5.7 Prove di rigonfiamento

Si effettua la misura del volume assorbito specifico (SAV) mediante un espansimetro. Si lava l'espansimetro con metanolo e lo si pone in stufa ad asciugare per un'ora a 70 °C. Si pesa quindi l'espansimetro vuoto (P_1), lo si riempie per metà con il materiale da testare preventivamente seccato (maggiore la quantità, minore l'errore commesso nella misura) e si pesa l'espansimetro contenente il polimero (P_2). Si porta a volume con il solvente rigonfiante fino al collo zigrinato. Si sigillano entrambi i colli dell'espansimetro per evitare l'evaporazione del solvente e si lascia il materiale a rigonfiare per circa 5 ore. Si rimuovono i tappi e si centrifuga l'espansimetro a 2000 rpm per 20 minuti. Al termine della centrifugazione si pesa l'espansimetro contenente la resina rigonfiata (P_3).

Si determina il valore del SAV con l'Equazione 28:

$$SAV = \frac{1}{\rho_{solvente}} \cdot \frac{P_3 - P_2}{P_2 - P_1} \left[\frac{\text{mL}}{\text{g}} \right] \quad (28)$$

dove $\rho_{solvente}$ è la densità del solvente rigonfiante (quando il solvente rigonfiante è una miscela di solventi, la densità è stata stimata con la media ponderata dei componenti).

In Tabella 24 sono riportate le pesate che hanno permesso di ricavare i valori di SAV ottenuti nel corso del presente lavoro di Tesi:

Tabella 24. Esito pesate delle prove di rigonfiamento.

Solvente rigonfiante	$\rho_{solvente}$ [g/mL]	P_1 [g]	P_2 [g]	P_3 [g]
MeOH	0,792	21,668	21,886	22,419
MeOH/ACN 9:1 vol.	0,791	21,283	21,525	22,092
MeOH/DMF 9:1 vol.	0,807	22,555	22,769	23,313

5.8 Preparazione del catalizzatore

5.8.1 Metallazione della resina solfonica

Si trasferiscono circa 0,3 g di resina in una beuta da 100 mL in cui si inserisce una quantità di acqua sufficiente a bagnare tutto il polimero (circa 10 mL). Si lascia la beuta sotto agitazione orbitalica per 2 ore. Si calcola la quantità del complesso di palladio da aggiungere alla sospensione, affinché la resina metallata contenga l'1% in peso di Pd, con l'Equazione 29:

$$m_{\text{complesso}} = \frac{m_{\text{resina}} \cdot MM_{\text{complesso}}}{99 \cdot MA_{\text{Pd}}} \quad [\text{g}] \quad (29)$$

dove $MM_{\text{complesso}}$ e MA_{Pd} sono rispettivamente la massa molare del complesso da pesare e la massa atomica del palladio, e m_{resina} è la massa della resina pesata.

Nel presente lavoro di Tesi il complesso metallico utilizzato è stato il palladio tetramminosolfato, tranne dove specificato diversamente. In Tabella 25 sono elencate le pesate riferite ai lotti di resina metallati nel presente lavoro di Tesi:

Tabella 25. *Quantità di complesso metallico utilizzate al fine di ottenere catalizzatori con tenore di Pd dell'1% in peso. Con "*" è indicato il lotto di catalizzatore ottenuto utilizzando come complesso metallico il tetrakis(acetonitrile) palladio tetrafluoroborato.*

Lotto	m_{resina} [mg]	$m_{\text{complesso}}$ [mg]
21.2.1	321,8	8,18
21.2.2	430,0	10,9
21.2.3	535,9	13,8
23.1n.1	537,5	22,5*
23.1.1	493,2	12,5
23.2.1	397,0	10,2

Si discioglie il complesso in 5 mL di acqua deionizzata e si aggiunge la soluzione alla sospensione di polimero nella beuta. Si lascia reagire sotto agitazione orbitalica fino al mattino seguente. Si filtra sottovuoto la sospensione con un gooch G4, premurandosi di utilizzare una beuta codata accuratamente lavata in precedenza, e si effettuano lavaggi del solido con tre aliquote da 50 mL di acqua deionizzata.

5.8.2 Analisi ICP delle acque di metallazione

Si recuperano dalla beuta codata le acque di metallazione e di lavaggio e le si trasferiscono in un matraccio da 250 mL in cui si aggiungono 2 mL di acido nitrico e 6 mL di acido cloridrico concentrati. Si lascia riposare fino al giorno successivo, senza tappo, per permettere l'allontanamento dei gas prodotti e si porta a volume con acqua deionizzata. Analizzando la soluzione ottenuta tramite ICP sarà possibile quantificare il palladio residuo e, per differenza, determinare il reale tenore di palladio della resina appena metallata.

Tabella 26. Risultati delle analisi ICP delle acque di metallazione e relativo valore effettivo del tenore di Pd.

Lotto	%m Pd teorica	$V_{soluzione}$ campione [mL]	Pd non scambiato [ppb] (ICP-OES)	%m Pd effettiva
21.2.1	0,990	200	305,0	0,971
21.2.2	0,987	200	326,9	0,972
21.2.3	1,002	200	487,2	0,984
23.1n.1	0,993	250	146,7	0,986
23.1.1	0,987	250	386,3	0,967
23.2.1	1,000	250	(dato non disponibile)	/

5.8.3 Riduzione con H₂

Si esegue un ulteriore lavaggio del solido ottenuto dalla metallazione con 50 mL di THF purificato da perossidi (Paragrafo 5.3). Si trasferisce il solido lavato in un'autoclave di vetro insieme a 50 mL di THF purificato e a un'ancoretta magnetica. Si sigilla l'autoclave. Si realizza l'atmosfera di H₂, pressurizzando il sistema con il gas a 1,5 bar e sfiatando, ripetendo questa operazione per tre volte. Si porta la pressione di H₂ a 5 bar e si termostata il sistema a 65 °C mediante un bagno ad acqua. Si imposta un'agitazione a 800÷1000 rpm e si fa procedere la reazione di riduzione per 5 ore. Si lascia raffreddare il sistema a temperatura ambiente, dopo averlo depressurizzato. Si recupera il solido tramite filtrazione sottovuoto con gooch G4 e lo si lava con 50 mL di THF purificato. Si secca il solido in stufa a 70 °C per una notte e lo si ripone infine in un barattolino ermetico, il quale verrà conservato all'interno di un essiccatore fino al suo utilizzo.

5.9 Neutralizzazione del polidivinilbenzene solfonato

Si sospendono circa 500 mg di resina solfonica (Lotto 23.1) in una beuta contenente 50 mL di NaOH 0,1 M. Si mantiene la sospensione sotto agitazione orbitalica per una notte. Si recupera il solido tramite filtrazione sottovuoto su gooch G4 e lo si lava con acqua deionizzata fino alla neutralità delle acque di lavaggio. Si esegue quindi l'ultimo lavaggio con 100 mL di THF purificato da perossidi (Paragrafo 5.3) e si secca il solido in stufa a 70 °C per una notte. Si tratta il materiale ottenuto (Lotto 23.1n) come nel Paragrafo 5.8 e si ottiene un catalizzatore privo di siti acidi.

5.10 Esperimenti di sintesi diretta di H₂O₂

5.10.1 Descrizione dell'apparato sperimentale

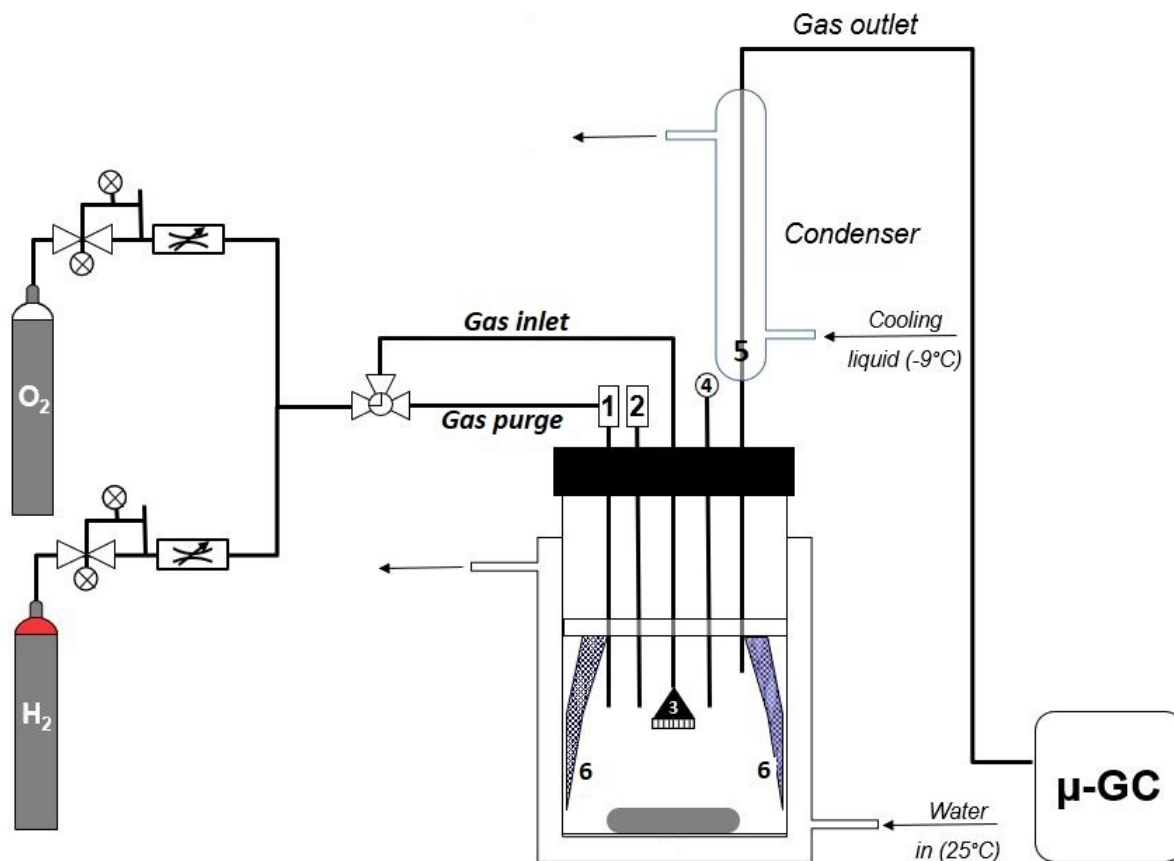


Figura 57. Rappresentazione schematica del reattore per la sintesi diretta.

Il reattore è costituito da una bottiglia in vetro del volume di 500 mL incamiciata per permettere il passaggio di acqua termostata. La parte superiore è sigillata mediante un tappo a vite in teflon, nel quale sono praticati 5 fori per permettere l'inserimento dei seguenti componenti:

1. tubo in rilsan, la cui estremità inferiore è collegata a un setto poroso in silice, che permette di effettuare prelievi di miscela di reazione nel corso del test mediante una siringa in vetro collegata ad un tubo per HPLC;
2. tubo in rilsan, la cui estremità superiore è collegata ad un rubinetto in vetro che permette di alloggiare catalizzatore e solvente e di inserirli all'interno del reattore a inizio test;
3. tubo di vetro, la cui estremità inferiore termina con un setto poroso in silice (più grande dell'1), attraverso il quale i gas fluiranno durante il test;

4. tubo in rilsan, con l'estremità inferiore chiusa per la misura della temperatura della miscela di reazione con una termocoppia;
5. raccordo in vetro, che collega il reattore a un refrigerante a serpentina termostato a -9°C con un criostato.

All'interno del reattore i componenti descritti precedentemente sono mantenuti in sede con un disco in teflon. Alle quattro estremità radiali del disco sono inseriti dei frangiflutti (Figura 57, **6**) che permettono di ottenere un moto turbolento, privo di vortici.

I gas reagenti sono conservati in bombole collocate all'esterno del laboratorio, collegate al reattore tramite due appositi riduttori di pressione e due mass flow controller, che confluiscono in un unico tubo tramite un raccordo a T, arrivando così al reattore già miscelati. Il flusso dei gas può essere deviato verso uno dei due setti porosi (Figura 57, **1** e **3**) grazie ad un rubinetto a tre vie. I setti porosi hanno il duplice scopo di filtrare la miscela al momento del prelievo (tramite il setto **1**), evitando così di rimuovere del catalizzatore dalla miscela di reazione e di rendere finemente disperso e uniforme il flusso dei gas durante tutta la durata dell'esperimento (setto **3**).

I gas in uscita dal reattore passano attraverso il refrigerante a serpentina e tramite un raccordo a T posto in testa a quest'ultimo vengono scaricati sotto cappa. All'altro capo del raccordo è collegato un tubo in acciaio inossidabile da 1/16" che collega il reattore a un microgascromatografo, che campiona in continuo i gas in uscita dal reattore.

5.10.2 Preparazione del reattore

Prima di assemblare il reattore si lavano tutte le sue parti con metanolo e le si lasciano asciugare. Nel frattempo si avvia il criostato e si imposta la temperatura di -9°C . Si inseriscono i frangiflutti negli appositi alloggiamenti del disco di teflon e si assicurano con del nastro teflonato. Si inserisce all'interno del reattore l'ancoretta magnetica al neodimio, dotata di alloggiamento circolare stabilizzante. Si versano nel reattore 300 mL di solvente precedentemente misurato in un matraccio, avendo cura di tenerne circa 10 mL da parte: serviranno per il rigonfiamento del catalizzatore prima del test. Si può quindi collocare il reattore sull'agitatore magnetico e avvitarne la testa, collegare i tubi in rilsan e il refrigerante. Si imposta l'agitazione a 1500 rpm. Si collegano i tubi del bagno termostatico alla camicia esterna del reattore, si apre il rubinetto dell'acqua corrente e si imposta la

temperatura di 25 °C. Si accende il microgascromatografo e si imposta la lunghezza della corsa cromatografica a 90 secondi, in modo da poter campionare i gas in uscita ogni 3 minuti. Si imposta il flusso dei gas mediante i mass flow controller a 1 mL/min per l'H₂ e 24 mL/min per l'O₂, in modo da ottenere una miscela al 4%, non esplosiva. Si lasciano quindi fluire i gas per 2 ore senza catalizzatore, in modo da condizionare il reattore. Si sospendono 100 mg di catalizzatore nel solvente di reazione utilizzando circa 3 mL dei 10 conservati prima. Si lascia rigonfiare il catalizzatore per 2 ore all'interno dell'apposito alloggiamento situato sul rubinetto (Figura 57, 2) chiuso con un tappo per evitare l'evaporazione del solvente. Dopo due ore, si verifica che il reattore sia effettivamente condizionato assicurandosi che le aree cromatografiche di idrogeno e ossigeno siano stabili per almeno 3 misure e che l'area dell'azoto sia inferiore a 5000.

5.10.3 Test catalitico

Si inserisce il catalizzatore nel reattore quando inizia una misura cromatografica. Si appunta l'ora di inizio test che sarà la stessa della misura cromatografica, in questo modo il tempo $t=0$ del test corrisponde esattamente ad una misura del gascromatografo. Si effettuano prelievi di miscela di reazione a intervalli regolari lungo tutta la durata dell'esperimento. Il tipico test della durata di circa 2700 minuti (quasi 48 ore) si protrae su tre giorni consecutivi e prevede:

- 12 prelievi effettuati ogni 20 minuti nelle prime 4 ore di test;
- 5 prelievi effettuati ogni 120 minuti nell'arco del secondo giorno di test;
- 2 prelievi distanti 30 minuti effettuati nella mattina del terzo giorno di test, dopo i quali si conclude il test.

Nei test con durata diversa il programma del primo e dell'ultimo giorno restano invariati mentre nei giorni centrali si adotta il programma del secondo giorno del test tipico.

Effettuato l'ultimo prelievo si interrompono i flussi dei gas e del bagno termostatico e si scollega il reattore. Si recupera il catalizzatore mediante filtrazione su carta e, previa asciugatura all'aria, lo si ripone per eventuali future caratterizzazioni. Si conserva il solvente filtrato (residuo del reattore) in una bottiglia tappata, sotto cappa. Si lavano tutte le componenti del reattore con acqua deionizzata e si immerge il reattore, riempito quasi totalmente con acqua deionizzata e con all'interno tutte le componenti che sono state a

contatto con la miscela di reazione, in un bagno a ultrasuoni per 30 minuti. Terminato il lavaggio nel bagno a ultrasuoni si risciacqua nuovamente l'apparecchiatura con acqua deionizzata e si lascia asciugare all'aria.

5.10.4 Test di degradazione

Si prepara l'esperimento come indicato nel Paragrafo 5.10.2 e si porta a termine la prima giornata come descritto nel Paragrafo 5.10.3, come un normale test catalitico. Poiché la raccolta dei prelievi in questa fase non è il fine dell'esperimento, quindi si effettuano alcuni prelievi solo per accertarsi che la produttività del catalizzatore sia analoga a quella di test di sintesi diretta già svolti in precedenza. Il test di degradazione vero e proprio ha luogo durante il secondo e il terzo giorno. Il mattino del secondo giorno si campiona due volte la miscela di reazione attendendo 30 minuti tra i prelievi. Subito dopo il secondo prelievo, in concomitanza con la successiva misura del gascromatografo si interrompe l'alimentazione dell'idrogeno e, in base alla tipologia di esperimento, si continuano ad alimentare 24 mL/min di ossigeno o si interrompe anche quest'ultimo per sostituirlo 24 mL/min di azoto. Il momento in cui si interrompe l'alimentazione di H₂ rappresenta il $t=0$ dell'esperimento.

Si effettuano, riferendoci a $t=0$:

- 3 prelievi ogni 20 minuti, 2 prelievi ogni 30 minuti, 2 prelievi ogni 60 minuti, uno dopo 90 minuti e l'ultimo dopo 120 minuti, per un totale di 9 prelievi;
- 2 prelievi distanti 60 minuti nel terzo e ultimo giorno di test.

Effettuato l'ultimo prelievo, si smonta e si pulisce il reattore come al termine di un normale test catalitico (Paragrafo 5.10.3).

5.11 Determinazione della concentrazione di acqua ossigenata

Si determina la quantità di H₂O₂ presente nel reattore al tempo t del prelievo tramite analisi spettrofotometrica. Si sfrutta la formazione del complesso $[\text{Ti}(\text{O}_2)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$, un complesso colorato, il cui colore varia dal giallo pallido all'arancio in base alla sua concentrazione, che dipende dalla quantità di H₂O₂ presente in soluzione.

Il campione di miscela di reazione prelevato viene filtrato con un filtro in PTFE con diametro dei pori di 0,2 μm e trasferito in una fiala da 10 mL precedentemente pesata. Si

determina la massa del prelievo per differenza e si ricava il volume effettivo del prelievo assumendo che la densità della soluzione sia la stessa del solvente di reazione. Si trasferisce quantitativamente in un matraccio da 10 mL, si aggiungono 0,5 mL di una soluzione $\text{TiOSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ (~5% m/m; ~30% m/m) e si porta a volume con acqua deionizzata. Si trasferisce la soluzione a volume noto in una fiala da 10 mL e la si conserva in frigorifero fino al momento dell'analisi. Si prepara il bianco per la correzione della linea di base portando a volume con acqua deionizzata 1 mL di metanolo e 0,5 mL di TiOSO_4 in un matraccio da 10 mL. Si acquisiscono gli spettri nell'intervallo di lunghezze d'onda che va da 800 nm a 355 nm impostando una velocità di scansione di 200 nm/min. La concentrazione di H_2O_2 si determina dal valore di assorbanza a 409 nm tramite la retta di calibrazione (Paragrafo 5.11.1). Il cammino ottico delle cuvette di quarzo utilizzate è di 10 mm.

Per ottenere la concentrazione effettiva e il numero di moli totali all'interno del reattore si calcolano i rapporti di diluizione a partire dal volume effettivo prelevato (Equazione 30 e 31):

$$C_{\text{H}_2\text{O}_2, \text{reattore}} = \frac{C_{\text{H}_2\text{O}_2, \text{matraccio}} \cdot 10 \text{ mL}}{V_{\text{prelevato}}} \quad [\text{mM}] \quad (30)$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}_2} = C_{\text{H}_2\text{O}_2, \text{reattore}} \cdot 0,3 \text{ L} \quad [\text{mmol}] \quad (31)$$

5.11.1 Calibrazione dello spettrofotometro UV-Vis

Si prepara la soluzione madre diluendo 1 a 1000 con acqua deionizzata una soluzione concentrata (30% m/m) di acqua ossigenata.^[52] Si standardizza la soluzione mediante titolazione redox con permanganato di potassio 0,1 M Normex. Si ottengono 5 soluzioni standard per diluizioni successive con metanolo (Tabella 27).

Tabella 27. Soluzioni standard a titolo noto di H_2O_2 preparate per diluizioni successive.

Soluzione	C H_2O_2 [mmol]	Solvente	Preparazione
Madre	9,333	H_2O	1 mL sz. 30% m/m portata a 1 L con H_2O
1	0,09333	MeOH	1 mL sz. Madre portata a 100 mL con MeOH
2	0,1867	MeOH	2 mL sz. Madre portata a 100 mL con MeOH
3	0,4667	MeOH	5 mL sz. Madre portata a 100 mL con MeOH
4	0,9333	MeOH	5 mL sz. Madre portata a 50 mL con MeOH
5	1,867	MeOH	10 mL sz. Madre portata a 50 mL con MeOH

Si preparano quindi, a partire dalle soluzioni standard, 9 soluzioni a titolo noto che verranno utilizzate per costruire la retta di calibrazione dello strumento (Tabella 28).

Tabella 28. Soluzioni a titolo noto utilizzate per la calibrazione dello spettrofotometro UV-Vis per la determinazione colorimetrica di H_2O_2 .

Sol.	C H_2O_2 [mmol]	Preparazione
A	0,004675	0,3967 g sz. 1 + 0,5 mL $TiOSO_4$ portati a 10 mL con H_2O
B	0,009333	1 mL sz. 1 + 0,5 mL $TiOSO_4$ portati a 10 mL con H_2O
C	0,01867	1 mL sz. 2 + 0,5 mL $TiOSO_4$ portati a 10 mL con H_2O
D	0,04667	1 mL sz. 3 + 0,5 mL $TiOSO_4$ portati a 10 mL con H_2O
E	0,09333	1 mL sz. 4 + 0,5 mL $TiOSO_4$ portati a 10 mL con H_2O
F	0,1867	1 mL sz. 5 + 0,5 mL $TiOSO_4$ portati a 10 mL con H_2O
G	0,4667	5 mL sz. 4 + 0,5 mL $TiOSO_4$ portati a 10 mL con H_2O
H	0,9333	1 mL sz. Madre + 1 mL MeOH + 0,5 mL $TiOSO_4$ portati a 10 mL con H_2O
I	1,867	2 mL sz. Madre + 1 mL MeOH + 0,5 mL $TiOSO_4$ portati a 10 mL con H_2O

Si misura l'assorbanza a 409 nm delle soluzioni ottenute e si costruisce un grafico *Abs vs C*. Si riporta in Figura 2 la retta di calibrazione ottenuta:

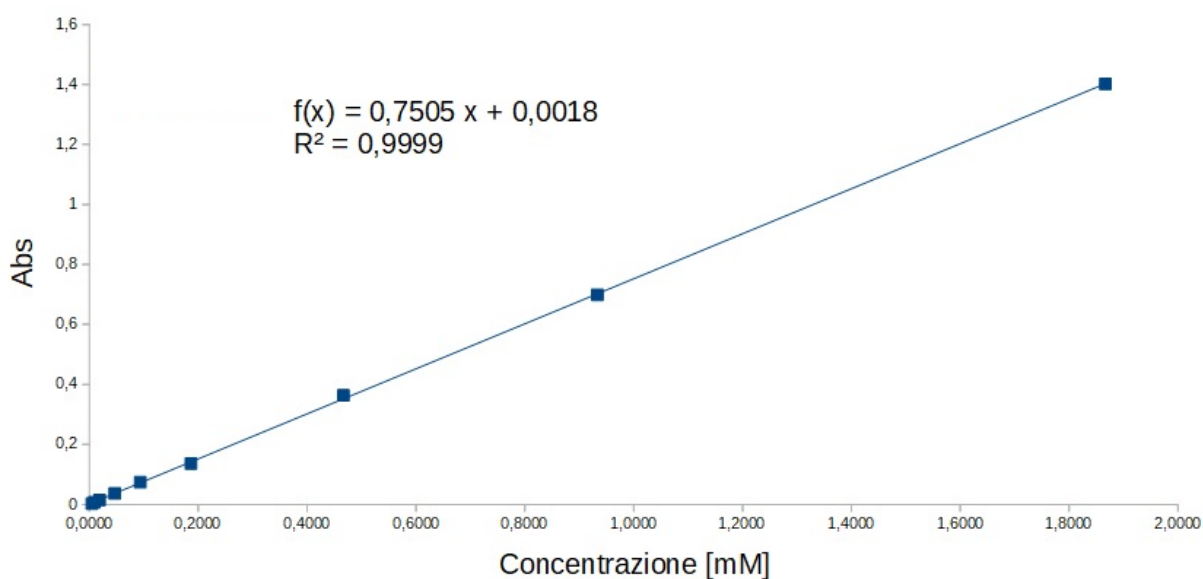


Figura 58. Retta di calibrazione per la determinazione di H_2O_2 mediante spettrofotometria UV-Vis.

5.12 Determinazione del consumo cumulativo di idrogeno

I dati sul consumo di idrogeno si ottengono campionando i gas in uscita dal reattore mediante un microgascromatografo. Lo strumento è equipaggiato con due colonne, PPU e MS5A, ma solo quest'ultima permette di separare i gas incondensabili (H_2 , O_2 e N_2). In Tabella 29 sono riportate le condizioni operative:

Tabella 29. Condizioni delle analisi gascromatografiche.

Colonna	MS5A	PPU
P colonna [psi]	30	28
T colonna [°C]	100	90
T iniettore [°C]	60	60
t campionamento [s]	5	5
t corsa [s]	90	90
t iniezione [ms]	300	300
t scarico [ms]	20	-
Sensibilità	Standard	Standard
Rivelatore	TCD	TCD
Gas di trasporto	Argon	Argon

Si convertono le aree cromatografiche dell'idrogeno in valori di flusso tramite una retta di calibrazione. Si sceglie la retta di calibrazione confrontando il valore dell'area cromatografica ottenuto al termine del condizionamento del reattore, relativo alla miscela al 4% di idrogeno, con quelli ottenuti durante le calibrazioni. La retta di calibrazione con il valore d'area cromatografica relativo al 4% più simile a quello ottenuto al termine del condizionamento sarà quella da utilizzare per elaborare i dati di consumo di idrogeno del test in questione.

Il flusso di idrogeno in uscita dal reattore viene determinato con l'Equazione 32:

$$\Phi_{H_2, uscente} = \left(\frac{A_{H_2} - b}{a} \right) \cdot \Phi_{TOT, alimentato} \quad \left[\frac{\text{mL}}{\text{min}} \right] \quad (32)$$

in cui A_{H_2} è l'area del picco cromatografico, $\Phi_{TOT, alimentato}$ è il flusso totale dei gas alimentati (solitamente 25 mL/min), b è l'intercetta della retta di calibrazione e a è la sua pendenza.

Ottenuto il valore del flusso di idrogeno in uscita si determina, sottraendolo al valore del flusso alimentato, il consumo volumetrico istantaneo di idrogeno. Ai valori di consumo istantaneo ottenuti si sottraggono quelli relativi al consumo istantaneo rilevato a $t=0$ in modo da correggere l'effetto della variazione delle condizioni ambientali del laboratorio. Si ottengono i valori di consumo molare istantaneo [$mmol/min$] dividendo il valore per il volume molare dell'idrogeno. Il volume molare dei gas alla temperatura del test si calcola utilizzando la legge di Gay-Lussac (Equazione 33):

$$V_{M(T=298,15\text{ K})} = \frac{V_{M(T=273,15\text{ K})} \cdot 298,15\text{ K}}{273,15\text{ K}} \left[\frac{\text{L}}{\text{mol}} \right] \quad (33)$$

con $V_{M(T=273,15\text{ K})} = 22,414\text{ L/mol}$.

Si determina il consumo cumulativo di idrogeno calcolando la sommatoria dei prodotti tra i consumi istantanei ai tempi t_i e gli intervalli di tempo cui si riferiscono (Equazione 34):

$$\text{consumo } H_2 \text{ cumulativo} = \sum_{i=1}^n [\text{consumo } H_2 \text{ istantaneo}(t_i) \cdot (t_i - t_{i-1})] \quad [\text{mmol}] \quad (34)$$

5.12.1 Calibrazione del microgascromatografo

Prima di effettuare la calibrazione, si esegue il bake-out della colonna mantenendola alla temperatura costante di 180 °C per una notte. Si prepara il reattore e si impostano i flussi di idrogeno e ossigeno come descritto nel Paragrafo 5.10.2. Si attende il condizionamento del reattore (sono necessari circa 90 minuti) e si impostano i flussi di idrogeno e ossigeno rispettivamente a 2 mL/min e 18 mL/min, per ottenere una miscela contenente il 10% di idrogeno. Stabilizzati i valori delle aree cromatografiche, si analizza la miscela gassosa per 7 volte e si imposta il flusso successivo (corrispondente 8% vol H₂) e si ripete la procedura. Sono necessari circa 25 minuti per raccogliere i 7 valori di area di H₂ e ne occorrono circa 30 affinché le aree si stabilizzino dopo aver modificato i flussi.

Sono riportati in Tabella 30 e 31 i dati relativi alle calibrazioni effettuate durante il presente lavoro di Tesi:

Tabella 30. Dati relativi alla calibrazione effettuata il 12/07/2022.

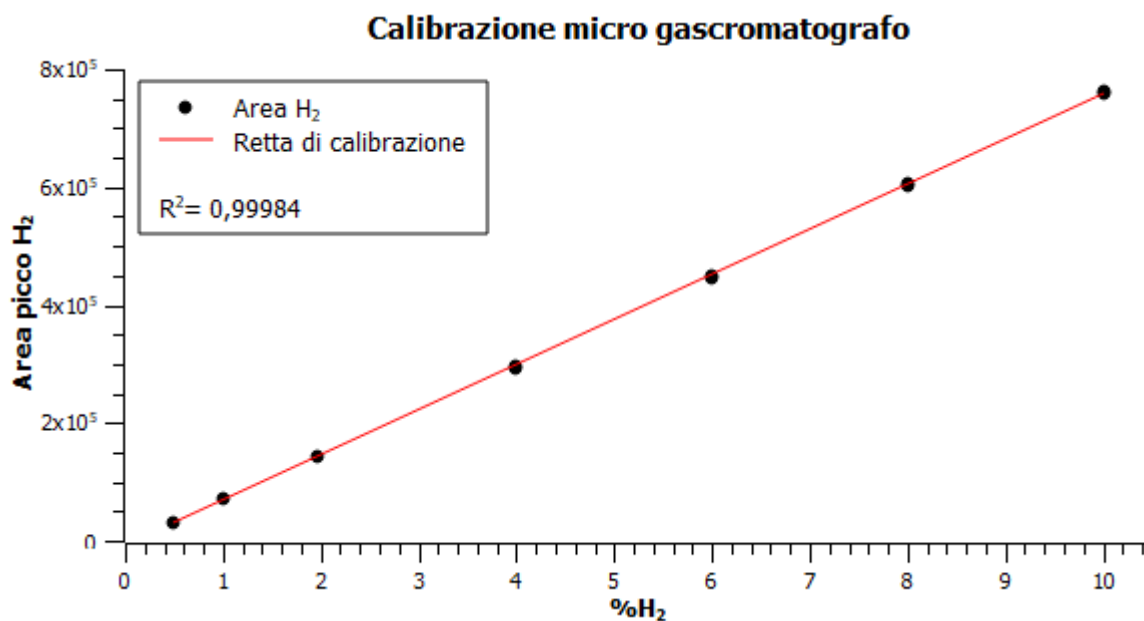
%H ₂	Φ H ₂ [mL/min]	Φ O ₂ [mL/min]	Media A _{H₂}
10,00	2,00	18,00	762211
8,00	2,00	23,00	602863

6,00	1,50	23,50	446 962
4,00	1,00	24,00	294 129
1,96	1,00	50,00	145 249
1,00	0,50	49,50	70 187,1
0,50	0,25	49,75	31 501,7

Tabella 31. Dati relativi alla calibrazione effettuata il 06/10/2022. $f(x) = 80\,472x - 2\,877$, $R^2 = 0,9999$.

%H ₂	Φ H ₂ [mL/min]	Φ O ₂ [mL/min]	Media A _{H₂}
10,00	2,00	18,00	799 380
8,00	2,00	23,00	641 641
6,00	1,50	23,50	484 840
4,00	1,00	24,00	316 437
1,96	1,00	50,00	155 416,0
1,00	0,50	49,50	75 992,4
0,50	0,25	49,75	37 861,6

In Figura 59 è rappresentata la retta di calibrazione denominata "A", avente equazione $f(x) = 76\,582x - 8\,322$ e relativa ai dati riportati in Tabella 30:



In Tabella 32 sono riportati i dati relativi a tutte le tarature disponibili, comprese quelle

effettuate in lavori di Tesi precedenti (C e D), che sono state usate per elaborare i dati ottenuti con il microgascromatografo:

Tabella 32. Dati relativi alle differenti calibrazioni utilizzate nel presente lavoro di Tesi. La seconda colonna riporta i valori di area cromatografica per la miscela al 4% di idrogeno calcolati utilizzando i dati della retta di calibrazione. I suddetti valori sono stati utilizzati per selezionare l'opportuna calibrazione da utilizzare.

Calibrazione	Area 4% H₂	Pendenza (a)	Intercetta (b)	R²
A	298 006	76 582	-8 322	0,9998
B	319 011	80 472	-2 877	0,9999
C	333 905	86 815	-13 355	0,9995
D	359 007	88 910	3 367	0,9996

5.13 Preparazione del residuo del reattore per l'analisi ICP

Si trasferisce quantitativamente il residuo del reattore in un pallone da 500 mL e si tira a secco con un evaporatore rotante impostando la temperatura a 40 °C. Si inseriscono nel pallone circa 6 mL di acqua regia e si scalda il pallone con una pistola termica fino all'ebollizione. Si lascia raffreddare il pallone all'aria, sotto cappa, e si allontanano i gas formati usando dell'aria compressa. Si trasferisce quantitativamente la soluzione in un matraccio da 250 mL. Si lascia riposare il sistema fino al mattino seguente senza tappo affinché si allontanino i gas prodotti. Si porta a volume con acqua deionizzata.

Bibliografia

- [1] G. Goor, J. Glenneberg, S. Jacobi, J. Dadabhoy, E. Candido, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley, 2019, pp. 1–40.
- [2] S.C. Abrahams, R.L. Collin, W.N. Lipscomb, 'The crystal structure of hydrogen peroxide', *Acta Cryst* **1951**, 4, 15–20.
- [3] F. Haber, J. Weiss, 'The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts', *Proc. R. Soc. Lond. A* **1934**, 147, 332–351.
- [4] O. Maass, W.H. Hatcher, 'The properties of pure hydrogen peroxide. I.', *J. Am. Chem. Soc.* **1920**, 42, 2548–2569.
- [5] K. Pulidindi, S. Mukherjee, 'Hydrogen Peroxide Market Size and Share | Industry Report - 2026', can be found under <https://www.gminsights.com/industry-analysis/hydrogen-peroxide-market>, n.d.
- [6] M. Melchionna, P. Fornasiero, M. Prato, 'The Rise of Hydrogen Peroxide as the Main Product by Metal-Free Catalysis in Oxygen Reductions', *Adv. Mater.* **2019**, 31, 1802920.
- [7] J.M. Campos-Martin, G. Blanco-Brieva, J.L.G. Fierro, 'Hydrogen Peroxide Synthesis: An Outlook beyond the Anthraquinone Process', *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 6962–6984.
- [8] R. Ciriminna, L. Albanese, F. Meneguzzo, M. Pagliaro, 'Hydrogen Peroxide: A Key Chemical for Today's Sustainable Development', *ChemSusChem* **2016**, 9, 3374–3381.
- [9] D.L. Pardieck, E.J. Bouwer, A.T. Stone, 'Hydrogen peroxide use to increase oxidant capacity for in situ bioremediation of contaminated soils and aquifers: A review', *Journal of Contaminant Hydrology* **1992**, 9, 221–242.
- [10] J.M. Campos-Martin, M.C. Capel-Sanchez, J.L.G. Fierro, 'Highly efficient deep desulfurization of fuels by chemical oxidation', *Green Chem.* **2004**, 6, 557.
- [11] G. Blanco-Brieva, M.C. Capel-Sanchez, M.P. De Frutos, A. Padilla-Polo, J.M. Campos-Martin, J.L.G. Fierro, 'New Two-Step Process for Propene Oxide Production (HPPO) Based on the Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide', *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, 47, 8011–8015.
- [12] M. Lin, C. Xia, B. Zhu, H. Li, X. Shu, 'Green and efficient epoxidation of propylene with hydrogen peroxide (HPPO process) catalyzed by hollow TS-1 zeolite: A 1.0 kt/a pilot-scale study', *Chemical Engineering Journal* **2016**, 295, 370–375.
- [13] R. Van Grieken, J.L. Sotelo, C. Martos, J.L.G. Fierro, M. López-Granados, R. Mariscal, 'Surface modified amorphous titanosilicate catalysts for liquid phase epoxidation', *Catalysis Today* **2000**, 61, 49–54.
- [14] J. Peng, F. Shi, Y. Gu, Y. Deng, 'Highly selective and green aqueous–ionic liquid biphasic hydroxylation of benzene to phenol with hydrogen peroxide This work was presented at the Green Solvents for Catalysis Meeting held in Bruchsal, Germany 13–16th October 2002.', *Green Chem.* **2003**, 5, 224–226.
- [15] J.H. Walton, G.W. Filson, 'The direct preparation of hydrogen peroxide in a high concentration', *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, 54, 3228–3229.
- [16] H.-J. Riedl, G. Pfeleiderer, *Production of Hydrogen Peroxide, US2158525A*, **1939**.

- [17] C. Samanta, 'Direct synthesis of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen: An overview of recent developments in the process', *Applied Catalysis A: General* **2008**, 350, 133–149.
- [18] G. Gao, Y. Tian, X. Gong, Z. Pan, K. Yang, B. Zong, 'Advances in the production technology of hydrogen peroxide', *Chinese Journal of Catalysis* **2020**, 41, 1039–1047.
- [19] A. Drelinkiewicz, M. Hasik, '2-Ethyl-9,10-anthraquinone hydrogenation over Pd/polymers', *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2001**, 177, 149–164.
- [20] X. Chen, 'Selective hydrogenation of 2-ethylanthraquinone over an environmentally benign Ni_B/SBA-15 catalyst prepared by a novel reductant-impregnation method', *Journal of Catalysis* **2003**, 220, 254–257.
- [21] M. Králik, A. Biffis, 'Catalysis by metal nanoparticles supported on functional organic polymers', *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2001**, 177, 113–138.
- [22] R.J. Lewis, G.J. Hutchings, 'Recent Advances in the Direct Synthesis of H₂O₂', *ChemCatChem* **2019**, 11, 298–308.
- [23] D. Bianchi, R. Bortolo, R. D'Aloisio, M. Ricci, 'Biphasic Synthesis of Hydrogen Peroxide from Carbon Monoxide, Water, and Oxygen Catalyzed by Palladium Complexes with Bidentate Nitrogen Ligands', *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 706–708.
- [24] D. Bianchi, R. Bortolo, R. D'Aloisio, C. Querci, M. Ricci, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 1999, pp. 481–484.
- [25] D.W. Flaherty, 'Direct Synthesis of H₂O₂ from H₂ and O₂ on Pd Catalysts: Current Understanding, Outstanding Questions, and Research Needs', *ACS Catal.* **2018**, 8, 1520–1527.
- [26] J. García-Serna, T. Moreno, P. Biasi, M.J. Cocero, J.-P. Mikkola, T.O. Salmi, 'Engineering in direct synthesis of hydrogen peroxide: targets, reactors and guidelines for operational conditions', *Green Chem.* **2014**, 16, 2320.
- [27] N.M. Wilson, D.W. Flaherty, 'Mechanism for the Direct Synthesis of H₂O₂ on Pd Clusters: Heterolytic Reaction Pathways at the Liquid–Solid Interface', *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 574–586.
- [28] G. Blanco-Brieva, E. Cano-Serrano, J.M. Campos-Martin, J.L.G. Fierro, 'Direct synthesis of hydrogen peroxide solution with palladium-loaded sulfonic acid polystyrene resins', *Chem. Commun.* **2004**, 1184.
- [29] L. Fu, K.T. Chuang, R. Fiedorow, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 1992, pp. 33–41.
- [30] S. Sterchele, P. Centomo, M. Zecca, L. Hanková, K. Jeřábek, 'Dry- and swollen-state morphology of novel high surface area polymers', *Microporous and Mesoporous Materials* **2014**, 185, 26–29.
- [31] S. Chinta, 'A mechanistic study of H₂O₂ and H₂O formation from H₂ and O₂ catalyzed by palladium in an aqueous medium', *Journal of Catalysis* **2004**, 225, 249–255.
- [32] B. Corain, M. Kralik, 'Generating palladium nanoclusters inside functional cross-linked polymer frameworks', *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2001**, 173, 99–115.
- [33] I.M. Abrams, 'High Porosity Polystyrene Cation Exchange Resins', *Ind. Eng. Chem.* **1956**,

48, 1469–1472.

- [34] I.M. Abrams, J.R. Millar, 'A history of the origin and development of macroporous ion-exchange resins', *Reactive and Functional Polymers* **1997**, 35, 7–22.
- [35] A. Chakrabarti, M.M. Sharma, 'Cationic ion exchange resins as catalyst', *Reactive Polymers* **1993**, 20, 1–45.
- [36] Y. Zhang, S. Wei, F. Liu, Y. Du, S. Liu, Y. Ji, T. Yokoi, T. Tatsumi, F.-S. Xiao, 'Superhydrophobic nanoporous polymers as efficient adsorbents for organic compounds', *Nano Today* **2009**, 4, 135–142.
- [37] S. Wei, D.-X. Lu, J. Sun, Y. He, L. Zhu, Y.-L. Zhang, F.-S. Xiao, 'Solvothermal synthesis of highly porous polymers and their controllable transition from macro/mesoporosity to meso/microporosity', *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2012**, 414, 327–332.
- [38] L. Hanková, L. Holub, K. Jeřábek, 'Formation of porous polymer morphology by microsineresis during divinylbenzene polymerization', *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2015**, 53, 774–781.
- [39] F. Liu, X. Meng, Y. Zhang, L. Ren, F. Nawaz, F.-S. Xiao, 'Efficient and stable solid acid catalysts synthesized from sulfonation of swelling mesoporous polydivinylbenzenes', *Journal of Catalysis* **2010**, 271, 52–58.
- [40] F. Sandri, Ruolo del supporto catalitico e di promotori della selettività in test catalitici di lunga durata, Magistrale, Università di Padova, 2019.
- [41] M. Danieli, Ruolo del supporto catalitico, dei promotori di selettività e delle procedure sperimentali nella sintesi diretta del perossido di idrogeno, Magistrale, Università di Padova, 2019.
- [42] M. Guarise, Effetto della solfonazione del supporto polimerico sulle prestazioni di catalizzatori per la sintesi diretta del perossido di idrogeno, Magistrale, Università di Padova, 2020.
- [43] A. Fabris, Effetto dell'acetonitrile come promotore della selettività sulla reazione di sintesi diretta del perossido di idrogeno, Magistrale, Università di Padova, 2022.
- [44] E. Paglia, Studio di promotori della selettività innovativi per la reazione di sintesi diretta del perossido di idrogeno, Magistrale, Università di Padova, 2022.
- [45] S. Sterchele, P. Biasi, P. Centomo, A. Shchukarev, K. Kordás, A.-R. Rautio, J.-P. Mikkola, T. Salmi, P. Canton, M. Zecca, 'Influence of Metal Precursors and Reduction Protocols on the Chloride-Free Preparation of Catalysts for the Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide without Selectivity Enhancers', *ChemCatChem* **2016**, 8, 1564–1574.
- [46] F. Sandri, Novel Approaches to Selective Catalytic Systems for the Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide, Dottorato, Università di Padova, 2023.
- [47] N. Gemo, S. Sterchele, P. Biasi, P. Centomo, P. Canu, M. Zecca, A. Shchukarev, K. Kordás, T.O. Salmi, J.-P. Mikkola, 'The influence of catalyst amount and Pd loading on the H₂O₂ synthesis from hydrogen and oxygen', *Catal. Sci. Technol.* **2015**, 5, 3545–3555.
- [48] P. Centomo, C. Meneghini, S. Sterchele, A. Trapananti, G. Aquilanti, M. Zecca, 'EXAFS in situ: The effect of bromide on Pd during the catalytic direct synthesis of hydrogen peroxide', *Catalysis Today* **2015**, 248, 138–141.

- [49] F. Sandri, F. De Boni, M. Marelli, F. Sedona, V. Causin, P. Centomo, M. Zecca, 'The role of acetonitrile in the direct synthesis of hydrogen peroxide over palladium supported by ion-exchange resins', *Catalysis Communications* **2023**, *174*, 106585.
- [50] B. Corain, K. Jerabek, P. Centomo, P. Canton, 'Generation of Size-Controlled Pd0 Nanoclusters inside Nanoporous Domains of Gel-Type Resins: Diverse and Convergent Evidence That Supports a Strategy of Template-Controlled Synthesis', *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 959–962.
- [51] F. Frison, C. Dalla Valle, C. Evangelisti, P. Centomo, M. Zecca, 'Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide under Semi-Batch Conditions over Un-Promoted Palladium Catalysts Supported by Ion-Exchange Sulfonated Resins: Effects of the Support Morphology', *Catalysts* **2019**, *9*, 124.
- [52] F. Sandri, M. Danieli, M. Zecca, P. Centomo, 'Comparing Catalysts of the Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide in Organic Solvent: is the Measure of the Product an Issue?', *ChemCatChem* **2021**, *13*, 2653–2663.
- [53] G. Bianchi, F. Mazza, T. Mussini, 'Catalytic decomposition of acid hydrogen peroxide solutions on platinum, iridium, palladium and gold surfaces', *Electrochimica Acta* **1962**, *7*, 457–473.
- [54] V. Choudhary, C. Samanta, 'Role of chloride or bromide anions and protons for promoting the selective oxidation of H₂ by O₂ to H₂O₂ over supported Pd catalysts in an aqueous medium', *Journal of Catalysis* **2006**, *238*, 28–38.
- [55] P. Pollak, G. Romeder, F. Hagedorn, H.-P. Gelbke, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (Ed.: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2000, p. a17_363.
- [56] L. Kim, G.W. Schoenthal, *Catalytic Production of Hydrogen Peroxide from Its Elements*, 1977.
- [57] V. Paunovic, V.V. Ordonsky, V.L. Sushkevich, J.C. Schouten, T.A. Nijhuis, 'Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide over Au-Pd Catalyst-The Effect of Co-Solvent Addition', *ChemCatChem* **2015**, *7*, 1161–1176.
- [58] M.M. Heravi, M. Ghavidel, L. Mohammadkhani, 'Beyond a solvent: triple roles of dimethylformamide in organic chemistry', *RSC Adv.* **2018**, *8*, 27832–27862.
- [59] B.B. Wayland, R.F. Schrammz, 'Cationic and Neutral Chloride Complexes of Palladium(II) with the Nonaqueous Solvent Donors Acetonitrile, Dimethyl Sulfoxide, and a Series of Amides. Mixed Sulfur and Oxygen Coordination Sites in a Dimethyl Sulfoxide Complex', *Inorganic Chemistry* **1969**, *8*.