

Università degli Studi di Padova – Dipartimento di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea in Ingegneria Chimica e dei Materiali

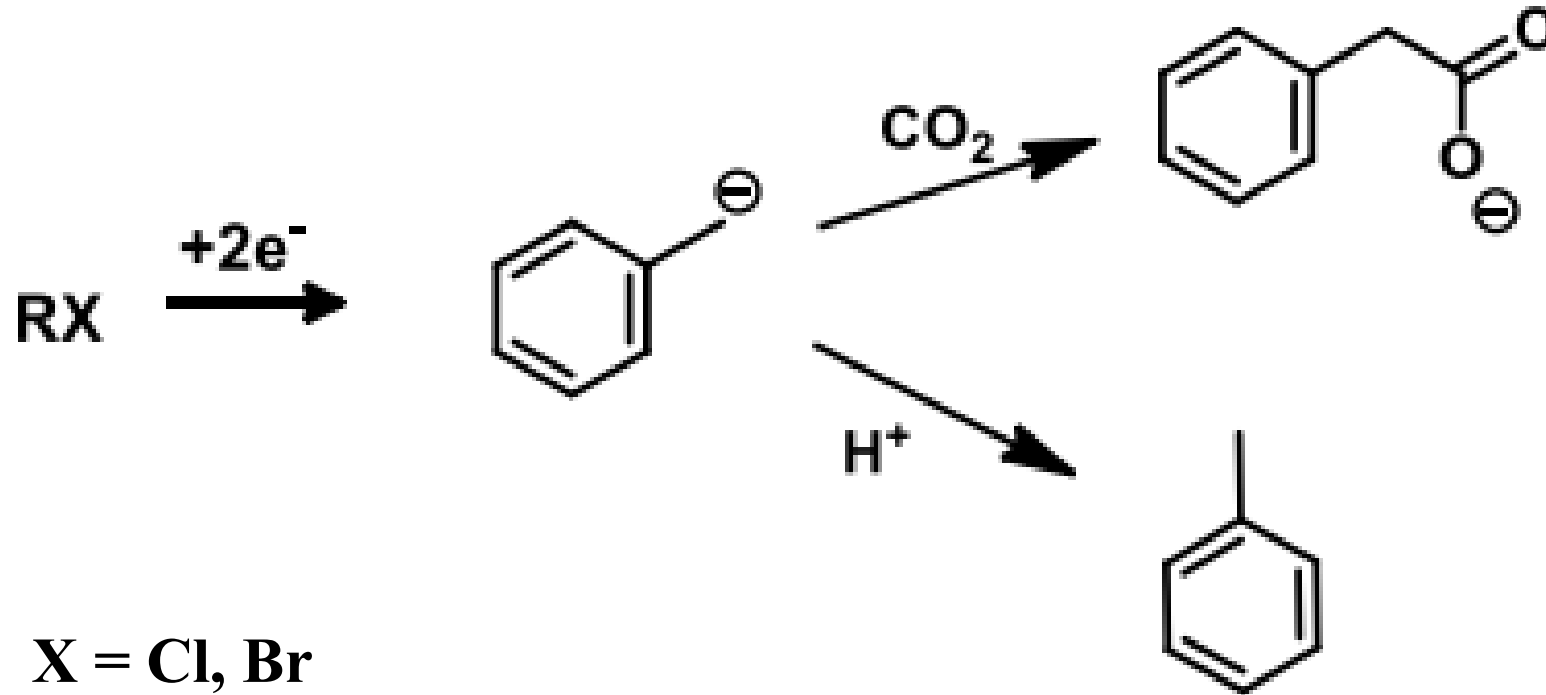
Riduzione di alogenuri organici su materiali carboniosi polifunzionali

Tutor universitario: Prof. Durante

Laureando: *Sofia Maretto*

Padova, 9/03/2023

Meccanismi di reazione di elettro-carbossilazione e idrogenazione catalitica di alogenuri organici



Lo scopo del progetto è di investigare le proprietà catalitiche del materiale N-CBCO₂5 (NC) a base di carbon black (CB) dopato N in presenza di CO₂ nella reazione elettro-carbossilazione catalitica di alogenuri organici, in particolare di benzil-cloruro.

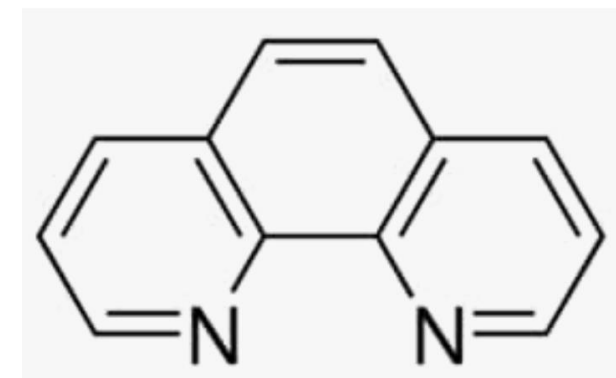
- Potenziostato collegato ad una cella elettrochimica a tre elettrodi (elettrolita $CH_3CN + TEATFB$)
 - **WE** (GC e CP)
 - **RE** (Ag/AgI)
 - **CE** (Pt)
- Cella in vetro per le misure di elettrolisi
- HPLC per determinare le concentrazioni dei reagenti e prodotti in soluzione

Attivazione del CB Super P attraverso un trattamento termico a 950°C per 5 ore in presenza di CO₂ : crescita di micropori (< 2 nm) e mesopori (< 50 nm) .



Forno tubolare

Sintesi del catalizzatore N-CBCO₂5 con fenantrolina in eccesso con ulteriore trattamento termico a 900°C per 2 ore.

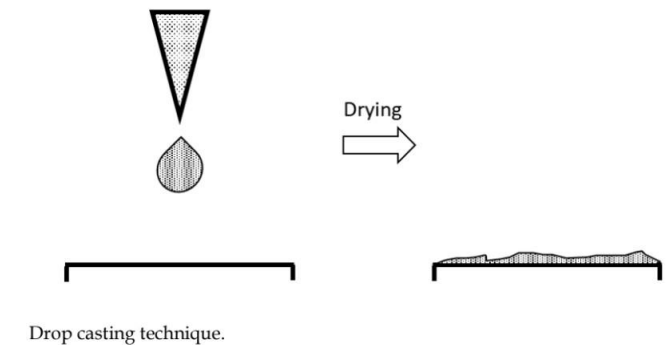
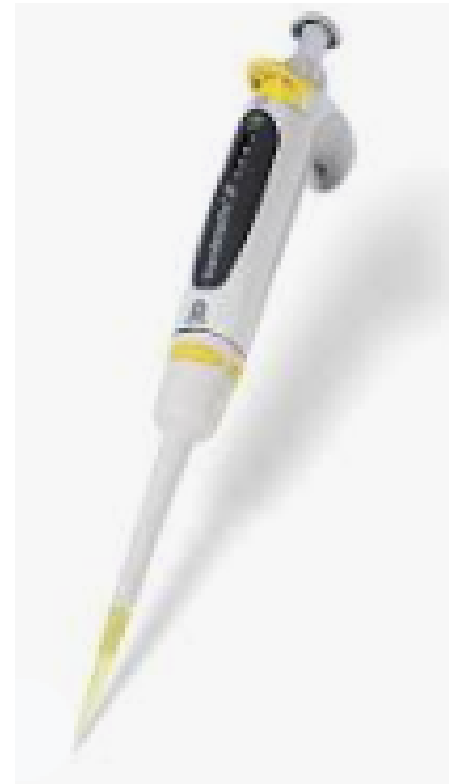


Fenantrolina

Formulazione ink per GC d = 5,5 mm

- Catalizzatore
- Acqua, THF (80:20)
- Binder chitosano

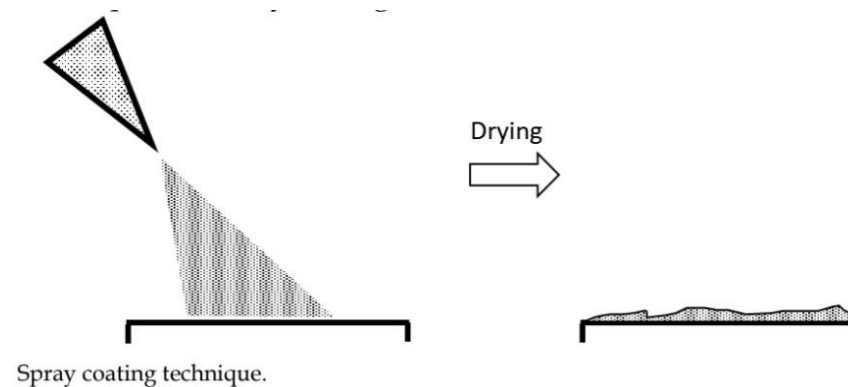
- Deposito → loading 0.6 mg cm^{-2}



Formulazione ink CP

- Catalizzatore
- Acqua, Isopropanolo (50:50)
- Binder chitosano

- Aerografo \rightarrow loading 0.6 mg cm^{-2}

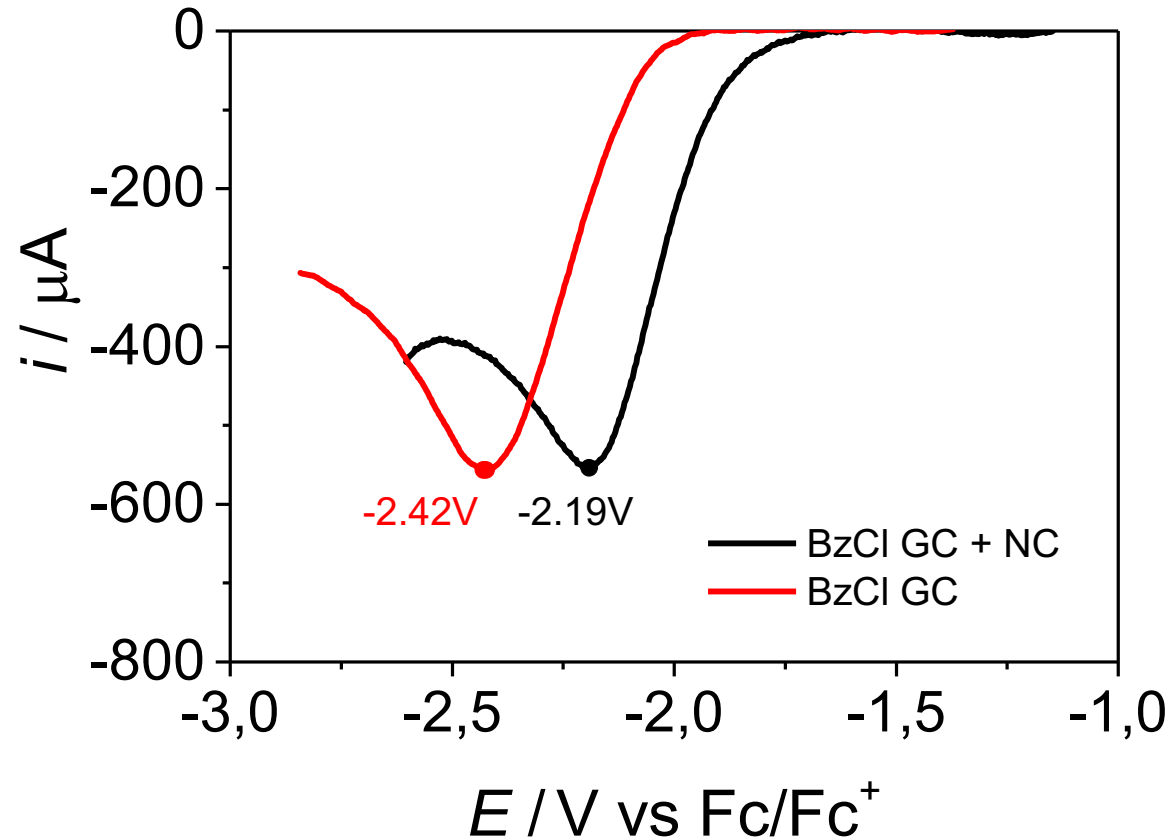


Studio voltammetrico della riduzione del benzilcloruro in assenza di CO₂ con e senza catalizzatore

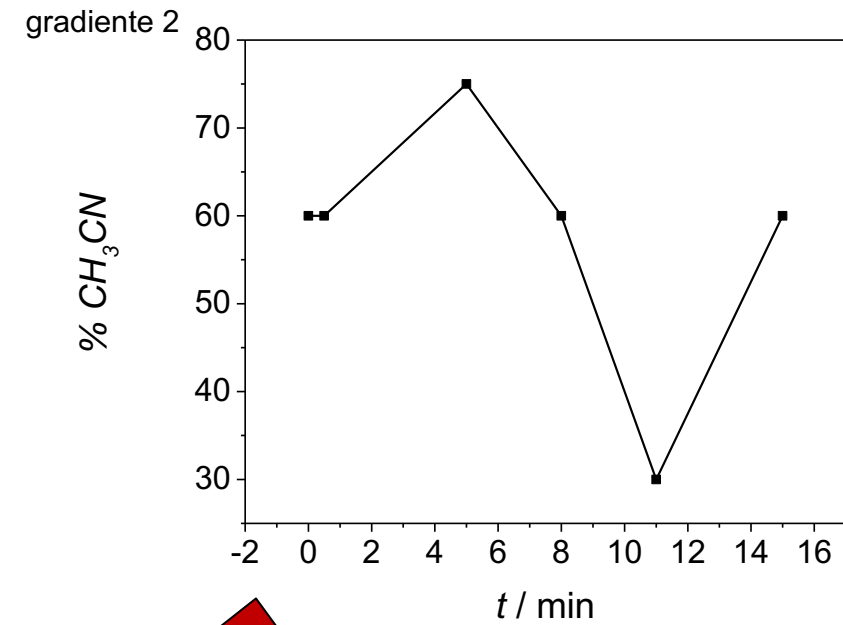
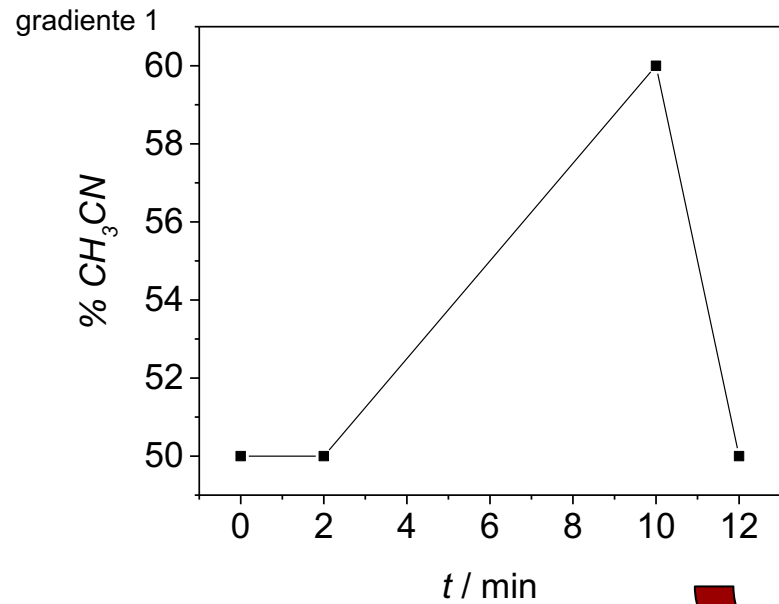
GC 5.5 mm

Loading 0.6 mg cm⁻²

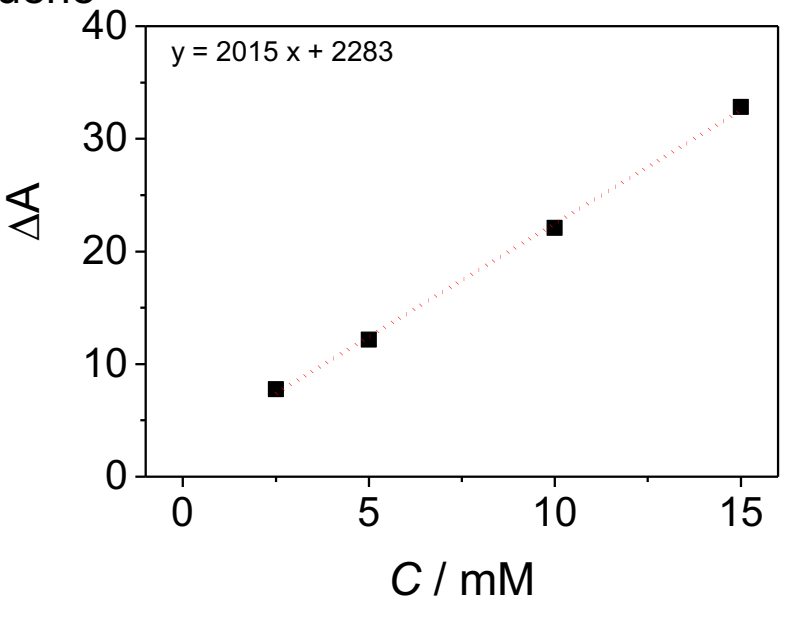
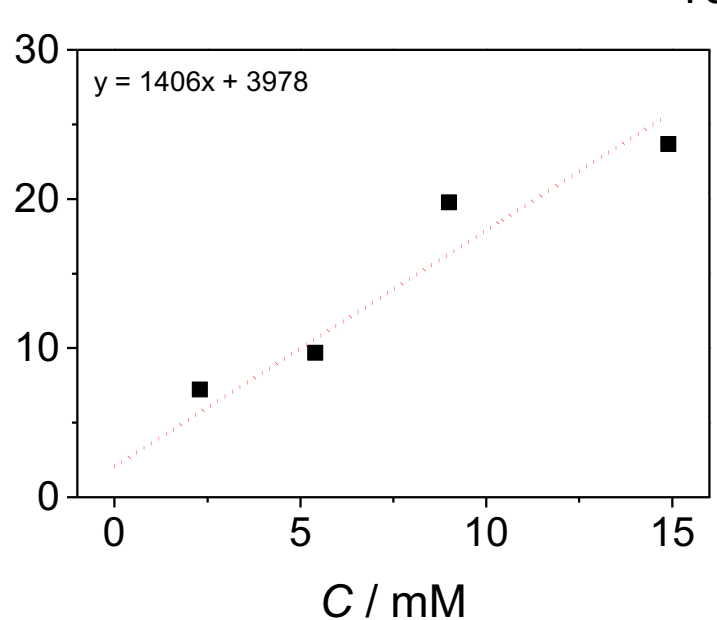
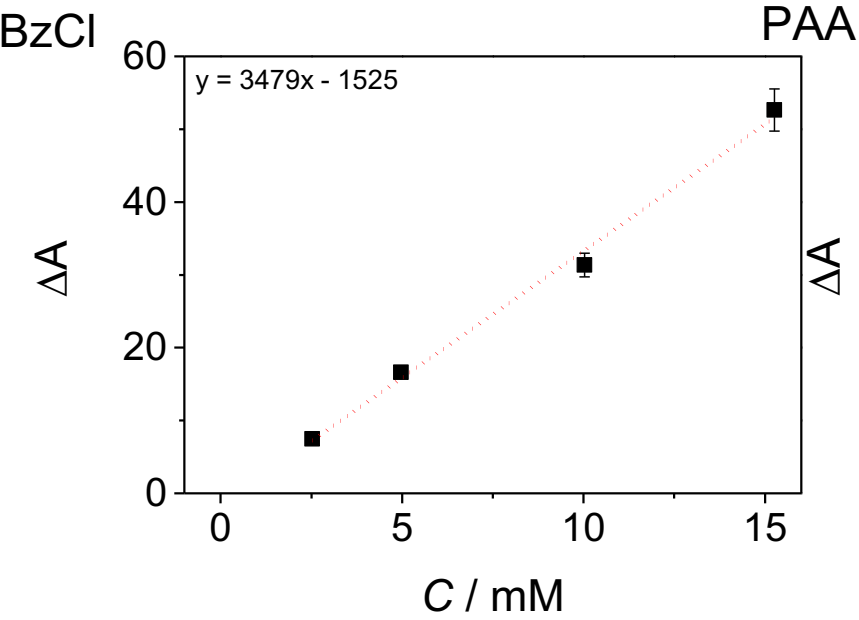
[BzCl] = 5 mM

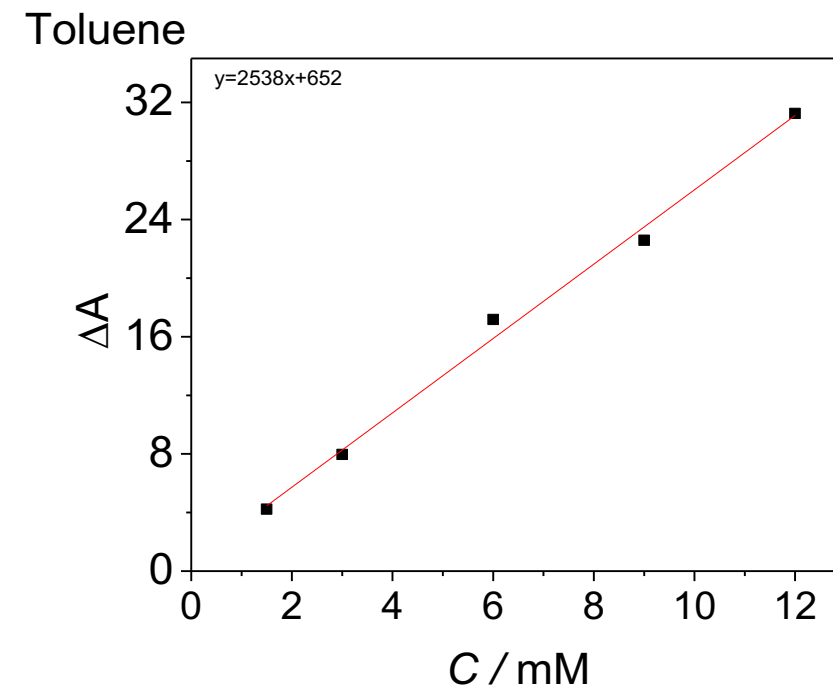
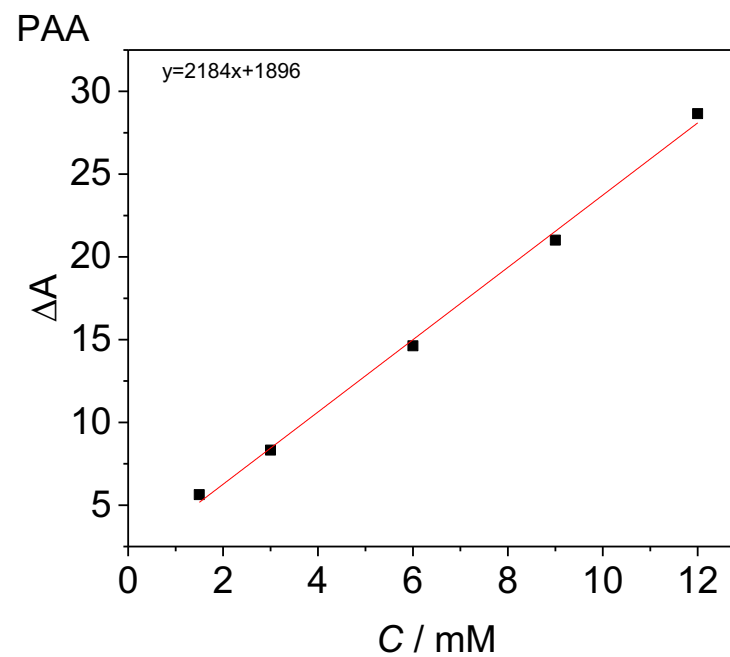
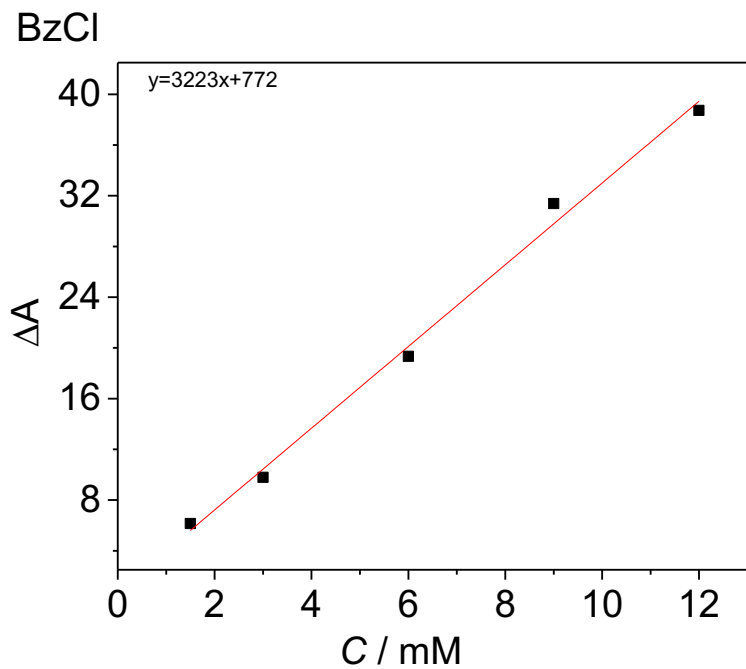


CH₃CN + 0.1M TEATFB, $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$

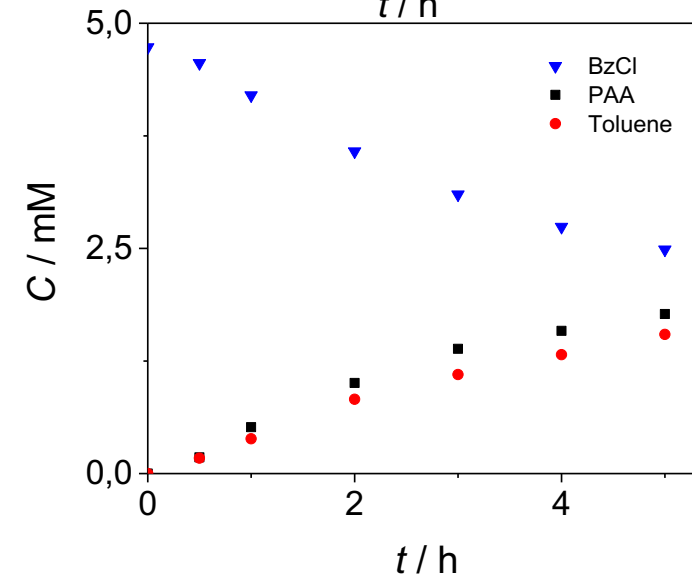
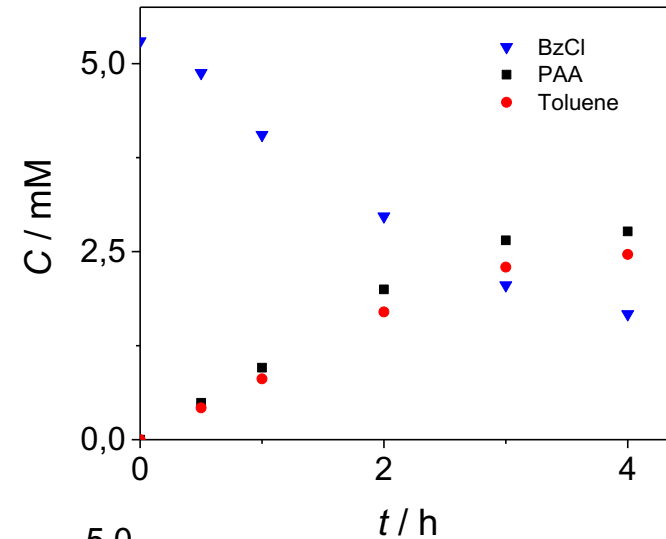
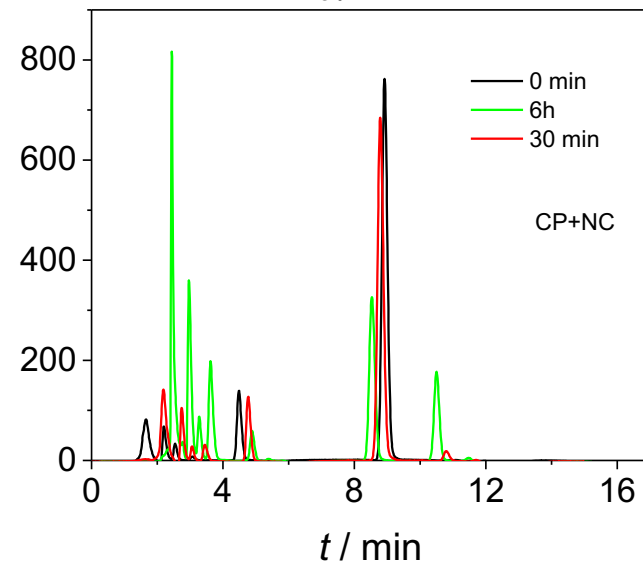
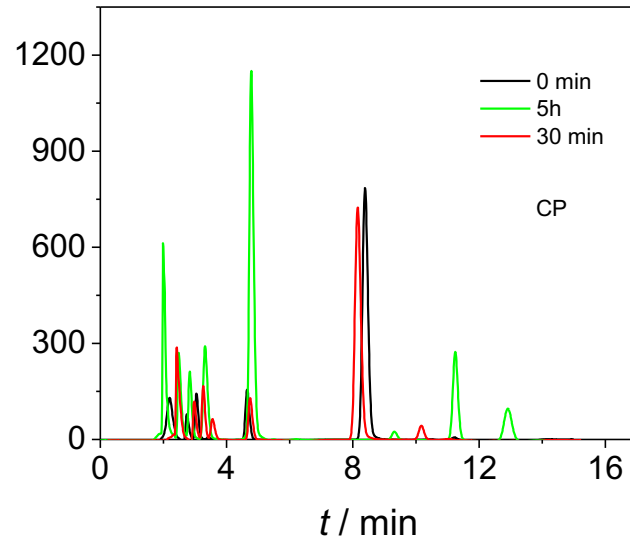


Ottimizzazione separazione dei picchi cromatografici

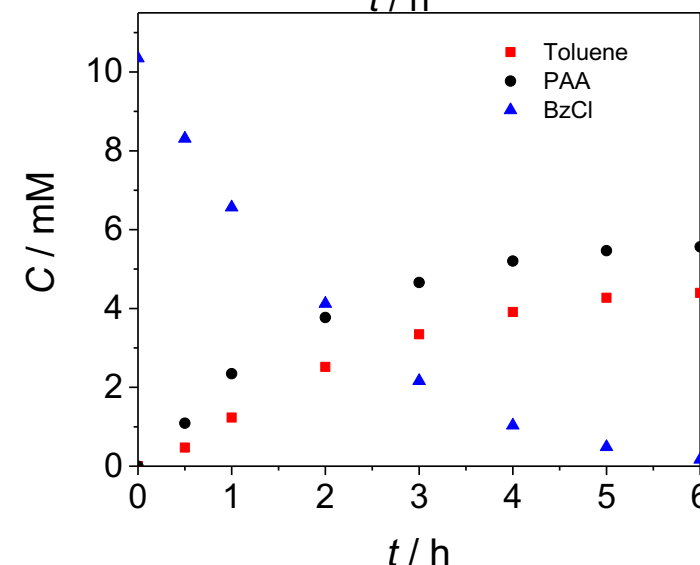
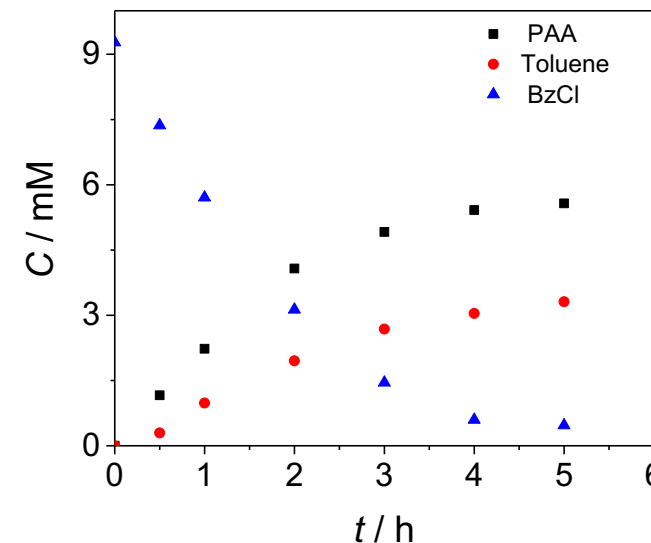
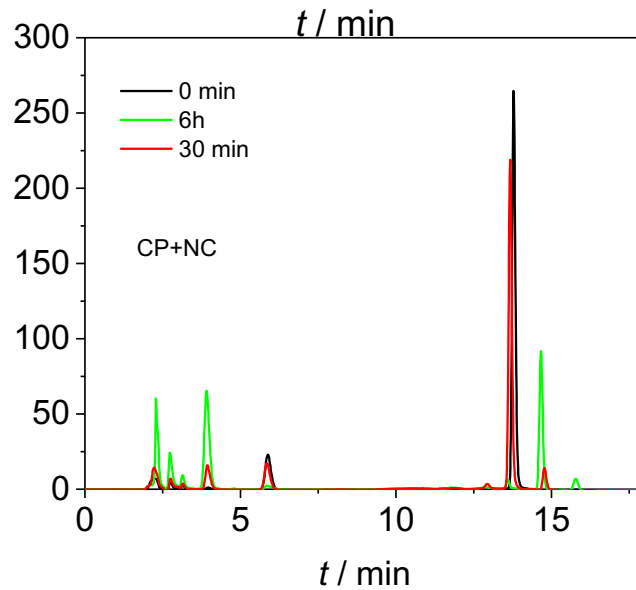
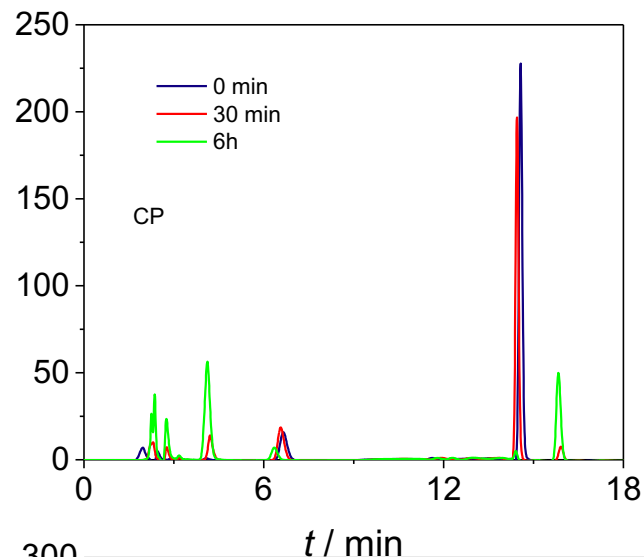




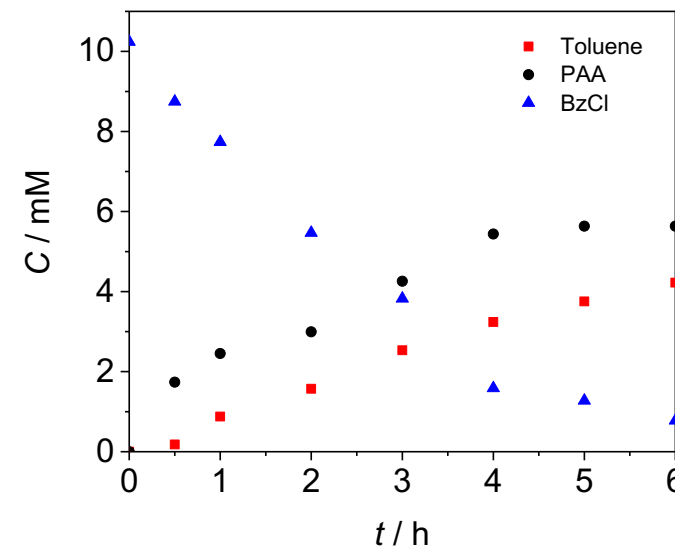
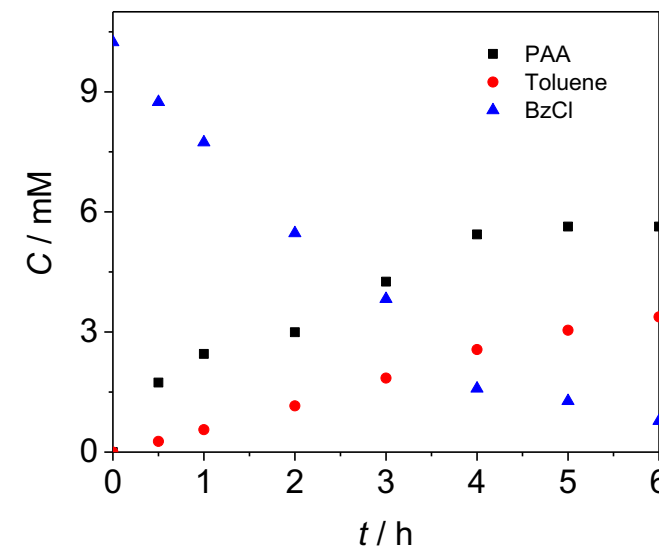
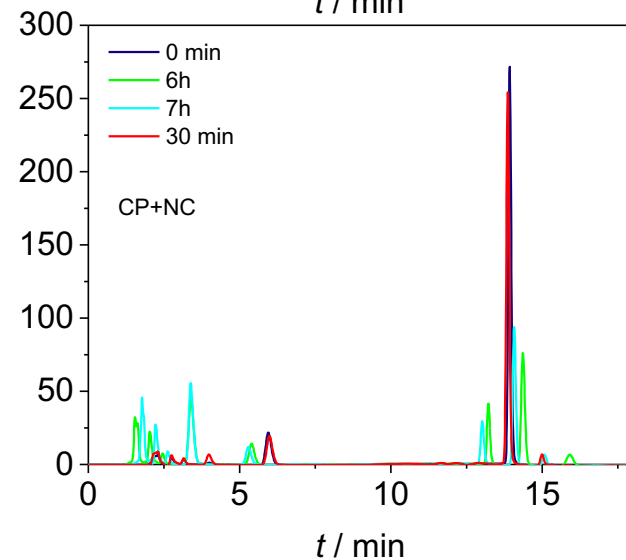
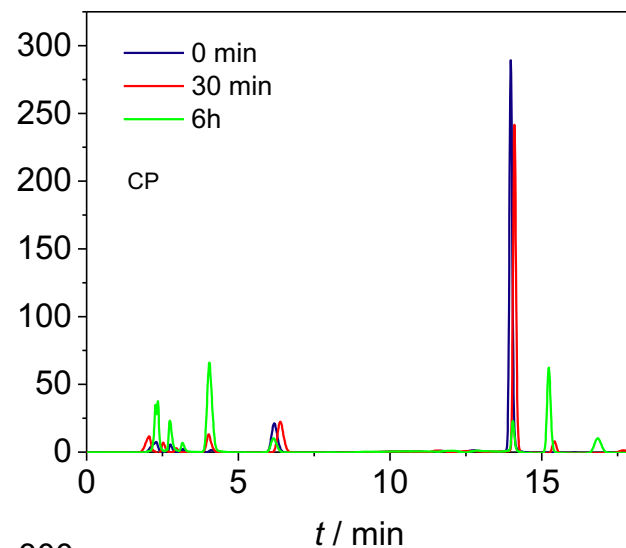
5h a **-1,6 V vs. Fc/Fc^+** , primo gradiente, 5 mM BzCl in sat. di CO_2 ,



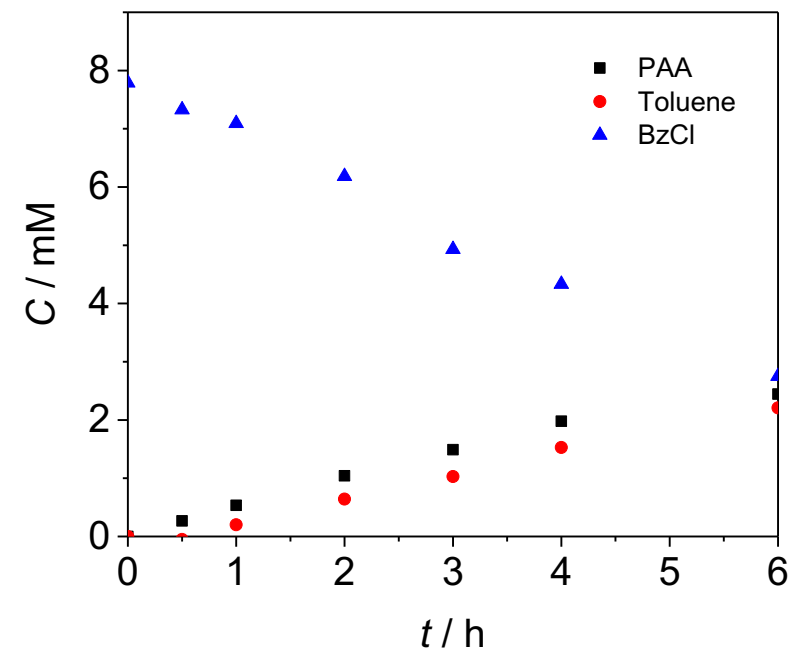
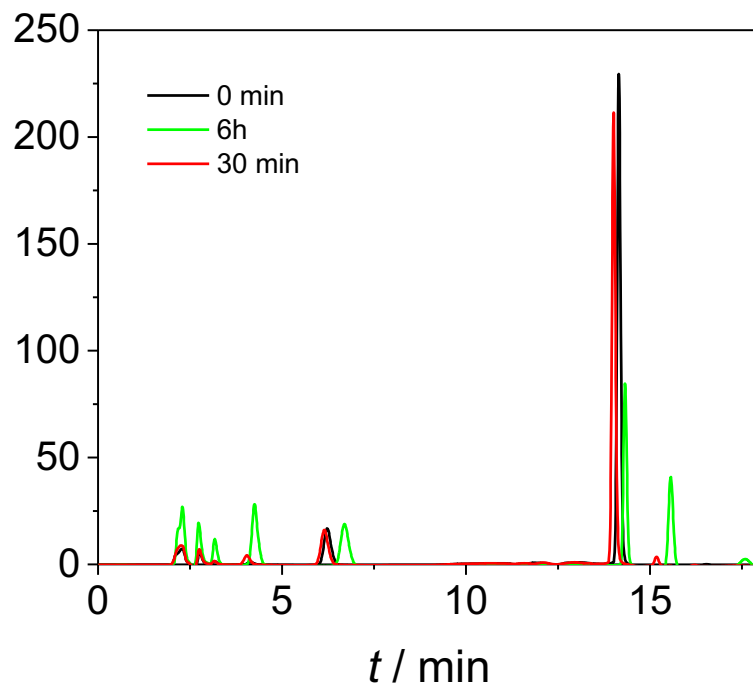
6h a -1,6 V vs. Fc/Fc^+ , secondo gradiente, 10 mM BzCl in sat. di CO_2 ,



6h a **-1,4 V vs. Fc/Fc^+** secondo gradiente, 10 mM BzCl in sat. di CO_2

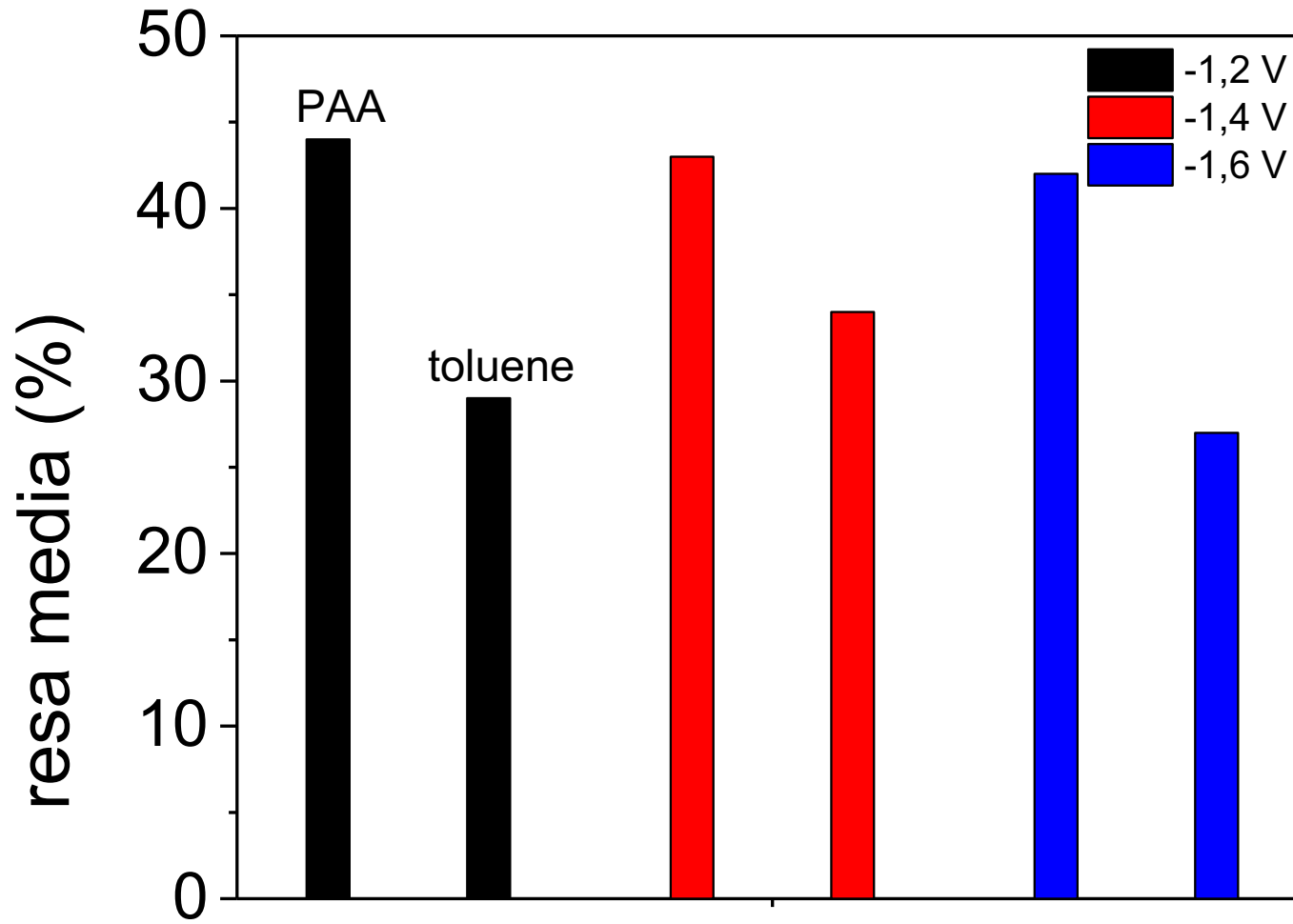


6h a $-1,2 V$ vs. Fc/Fc^+ , secondo gradiente, 10 mM BzCl in sat. di CO_2



	CP @ 10mM -1,6	CP/NC @ 10mM -1,6		CP @ 10mM -1,4	CP/NC @ 10mM -1,4		CP/NC @ 10mM -1,2
tempo (h)	resa faradica (%)	resa faradica (%)		resa faradica (%)	resa faradica (%)		resa faradica (%)
0	0	0		0	0		0
0,5	59	49		85	63		52
1	57	55		91	64		54
2	57	48		54	43		48
3	50	42		52	38		42
4	45	38		52			39
5	40	34		45	31		
6	33	30		39	30		30
7					29		
MEDIA	49	42		60	43		44

	CP @ 10mM -1,6	CP/NC @ 10mM -1,6		CP @ 10mM -1,4	CP/NC @ 10mM -1,4		CP/NC @ 10mM -1,2
tempo (h)	resa faradica (%)	resa faradica (%)		resa faradica (%)	resa faradica (%)		resa faradica (%)
0	0	0		0	0		0
0,5	59	49		85	63		52
1	57	55		91	64		54
2	57	48		54	43		48
3	50	42		52	38		42
4	45	38		52			39
5	40	34		45	31		
6	33	30		39	30		30
7					29		
MEDIA	49	42		60	43		44



- Carboni dopati azoto sono buoni catalizzatori per la scissione del legame carbonio-alogeno: il trasferimento elettronico dissociativo del legame C-Cl del benzil-cloruro è anticipato di circa 0,25V rispetto al GC senza deposito.
- Carbon paper utilizzato nelle prove ha una attività simile a quella del carbone dopato azoto: non rappresenta un buon confronto come supporto non catalitico.
- Alla base della catalisi non c'è l'azoto ma qualche altra specie, come ad esempio l'ossigeno.

GRAZIE PER L'ATTENZIONE