



SINTESI DIRETTA DELL'ACQUA OSSIGENATA

La sintesi diretta di H_2O_2 , promossa da nanoparticelle di Pd supportate, è stata studiata in condizioni estreme, per valutare l'evoluzione dei sistemi catalitici durante la reazione. Si dimostra che la formazione di H_2O_2 viene promossa anche dal supporto catalitico e si descrive il complesso meccanismo di azione di HBr come promotore della selettività.

Introduzione

La sintesi diretta (DS) del perossido di idrogeno a partire da H_2 e O_2 promossa da catalizzatori di palladio nanostrutturato supportato è una reazione molto importante nell'ambito della catalisi eterogenea. L'interesse deriva dalla possibile applicazione di questa reazione su scala industriale, insieme all'attuale processo Riedl-Pfleiderer, che produce H_2O_2 mediante auto-ossidazione dell'antrachinone o di suoi derivati. Nonostante tale processo sia molto ottimizzato, gli alti costi di impianto lo rendono inadatto per produzioni su piccola o media scala. Inoltre, le misure di sicurezza necessarie per il trasporto e lo stoccaggio di soluzioni concentrate di H_2O_2 , concorrono a limitarne l'utilizzo. La sostituzione di ossidanti tossici e inquinanti con il perossido di idrogeno rappresenta un avanzamento enorme per una chimica industriale sostenibile e l'approccio più promettente per l'implementazione tecnologica di H_2O_2 nella chimica fine è rappresentato attualmente dalla DS [1]. Nonostante l'intensa attività di ricerca, non è stato possibile ottenere un catalizzatore adatto a un impiego tecnologico, in quanto i sistemi attualmente disponibili non presentano allo stesso tempo produttività e selettività elevate. Infatti, i catalizzatori per la DS sono anche in grado di idrogenare l' H_2O_2 prodotta e di produrre H_2O da H_2 e O_2 . Negli anni sono state proposte diverse strategie per incrementare la selettività, come l'impiego di promotori (quali alogenuri e acidi inorganici) e di catalizzatori bimetallici. Tuttavia, questi approcci non rappresentano una soluzione concreta al problema, soprattutto l'impiego

di alogenuri inorganici, che genera severi problemi di corrosione agli impianti [2].

Una comprensione dettagliata di questo sistema catalitico, apparentemente semplice, ma in realtà molto complesso, risulta fondamentale per la sua applicazione tecnologica.

Risultati e discussione

Studio dei catalizzatori in test catalitici di lunga durata

In questo studio sono stati considerati due diversi catalizzatori monometallici di palladio, all'1% in peso: un catalizzatore commerciale supportato su carbone attivo (Pd/C), utilizzato come riferimento e un catalizzatore supportato su un polimero solfonato mesoporoso ottenuto per omopolimerizzazione ad alta diluizione del divinilbenzene (Pd/pDVB- SO_3H) [3]. La presenza di gruppi acidi aumenta la selettività del processo verso il prodotto di interesse. Inoltre, la morfologia mesoporosa favorisce l'allontanamento di H_2O_2 dai siti catalitici, inibendo così la sua idrogenazione e aumentando ulteriormente la selettività nelle prime ore di reazione [4].

In questo lavoro, i catalizzatori sono stati studiati per la prima volta per tempi di reazione molto lunghi (>48 h), in un reattore semi-batch, al fine di valutare al meglio la loro evoluzione durante la reazione e allo stesso tempo raccogliere risultati preliminari utili in vista di una possibile applicazione tecnologica. A questo scopo sono stati valutati il consumo di idrogeno (Fig. 1a), come indice dell'attività catalitica, e la quantità di acqua ossigenata prodotta (Fig. 1b). I catalizzatori

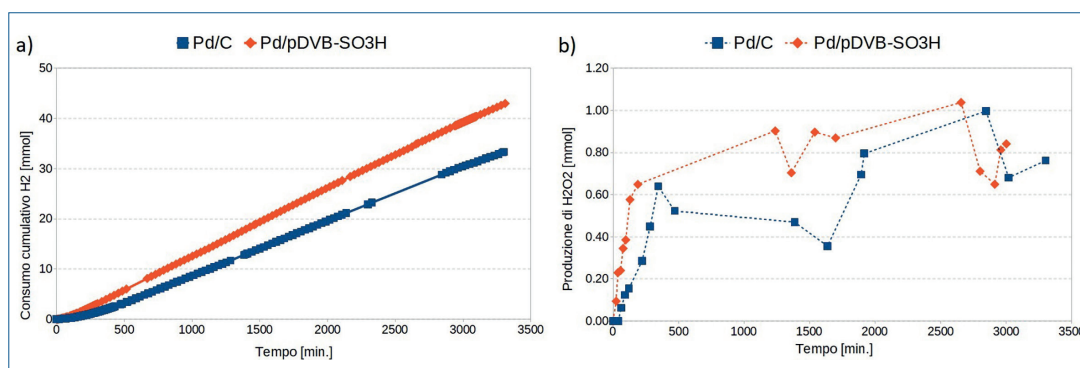


Fig. 1 - a) Consumo cumulativo di H_2 di Pd/C e Pd/pDVB-SO₃H in test catalitici di lunga durata; b) H_2O_2 prodotta nel tempo da Pd/C e Pd/pDVB-SO₃H, in test catalitici di lunga durata

sono stati studiati in test catalitici usando metanolo come solvente, alla temperatura $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, pressione $p=1\text{ atm}$ e con flussi di $H_2=1\text{ mL/min}$ e $O_2=25\text{ mL/min}$. Il consumo di idrogeno è stato monitorato mediante gascromatografia in linea, mentre la formazione di acqua ossigenata è stata seguita mediante titolazione iodometrica, ottimizzando il metodo in funzione dell'intervallo di concentrazioni di H_2O_2 studiate [5]. Per entrambi i catalizzatori la velocità di consumo di H_2 rimane costante nel tempo e non sono presenti fenomeni di disattivazione. Inoltre, la quantità totale di H_2O_2 prodotta dai due catalizzatori è equivalente. Tuttavia, la selettività nelle prime ore di reazione appare molto diversa; essa risulta infatti molto più elevata per Pd/pDVB-SO₃H grazie all'elevata produzione di H_2O_2 nelle prime ore di reazione (con una produttività di circa $700\text{ molH}_2O_2/\text{kg}_{Pd}\cdot\text{h}$). Questi risultati preliminari indicano che in queste condizioni sperimentali la DS con i catalizzatori Pd/C e Pd/pDVB-SO₃H in un reattore semi-batch non è utilizzabile per scopi tecnologici, in quanto la concentrazione di H_2O_2 raggiunge un valore di plateau relativamente basso, dovuto all'accumulo del prodotto in soluzione ed alla sua ulteriore idrogenazione. Tuttavia, l'elevata produttività elevata del catalizzatore Pd/pDVB-SO₃H nelle fasi iniziali della reazione è molto promettente e potrebbe essere sfruttata utilizzando un reattore continuo (*trickle bed*), in cui l' H_2O_2 viene costantemente rimossa, permettendo al catalizzatore di lavorare sempre nelle condizioni di massima selettività. Questo aspetto sarà oggetto di studi futuri.

Ruolo del supporto catalitico nella formazione dell' H_2O_2

Data l'elevata produttività di Pd/pDVB-SO₃H, è stata considerata la partecipazione attiva da parte del supporto catalitico nella formazione dell' H_2O_2 , tramite meccanismi di auto-ossidazione di tipo radicalico sulle

posizioni benziliche delle catene polimeriche [6]. Tale supposizione ha portato ad una scoperta interessante, mai riportata prima: le resine a scambio cationico possono formare piccole quantità di H_2O_2 se sospese in un solvente per diversi giorni, in seguito all'ossidazione mediante l'ossigeno atmosferico. Questo fenomeno può avvenire anche nel catalizzatore durante la DS, in cui O_2 viene alimentato in eccesso, e la formazione di H_2O_2 può essere promossa dalla reazione con H_2 di tali specie ossidate presenti sul supporto, in presenza di Pd. Per descrivere il fenomeno nel dettaglio, i catalizzatori sono stati analizzati mediante spettroscopia EPR (Fig. 2), che ha rivelato l'evoluzione di radicali all'ossigeno sul supporto catalitico, in seguito all'esposizione a H_2O_2 e O_2 . In particolare, nel catalizzatore prima del test è presente una quantità limitata di radicali (curva blu), che evolve in una specie diversa durante il test catalitico. Aumentando la durata del test, aumenta anche la quantità di specie radicaliche che si formano sul supporto (linea marrone). Si ritiene che si tratti di specie radicaliche perossidiche supportate, che possono, in seguito, evolvere a idroperossidi e a H_2O_2 . Di conseguenza, risulta evidente che il supporto catalitico partecipa alla produzione dell' H_2O_2 tramite questi intermedi individuati dalla spettroscopia

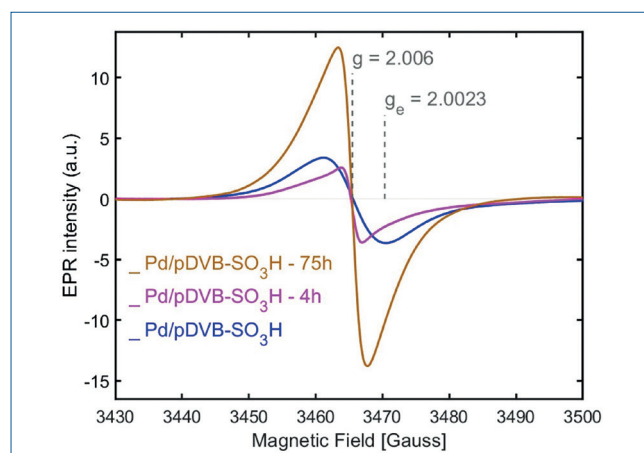


Fig. 2 - Caratterizzazione EPR del catalizzatore Pd/pDVB-SO₃H, prima del test catalitico, dopo test da 4 ore e dopo test da 75 ore

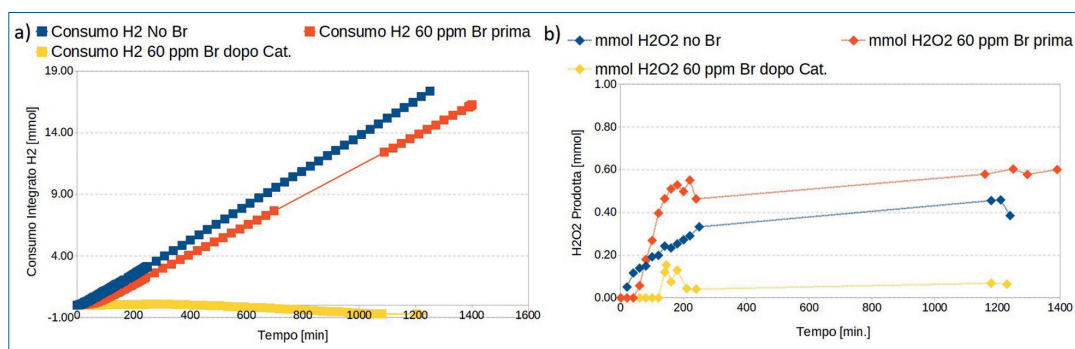


Fig. 3 - a) Consumo cumulativo di H₂ di Pd/C non promosso (blu), con HBr aggiunto durante il condizionamento (rosso) e con HBr aggiunto dopo il catalizzatore (giallo); b) H₂O₂ prodotta da Pd/C non promosso (blu), con HBr aggiunto durante il condizionamento (rosso) e con HBr aggiunto dopo il catalizzatore (giallo)

pia EPR. Ulteriori studi sono in corso, in presenza di H₂ e Pd, per identificare la natura stechiometrica o catalitica di questa via sintetica alternativa.

Ruolo di HBr come promotore della selettività

Sebbene l'acido bromidrico sia il promotore della selettività più comune per la DS, il suo meccanismo di azione non è ancora noto con certezza. Sorprendentemente, nel valutarne l'effetto non è mai stato considerato il possibile cambio dello stato di ossidazione di Br durante la DS. Per questo motivo sono stati svolti dei test catalitici con il catalizzatore di riferimento (Pd/C) in presenza di una quantità molto elevata di HBr (60 ppm), per evidenziare maggiormente il suo effetto sul catalizzatore. Inoltre, per confronto, in alcune prove catalitiche, HBr è stato aggiunto dopo il catalizzatore e, in altre, durante il condizionamento del reattore (2 h prima dell'aggiunta di Pd/C). Durante il condizionamento del reattore l'elevata quantità di ossigeno permette l'ossidazione di parte di HBr presente e le specie di bromo ossidato sono già presenti in soluzione al momento dell'aggiunta del catalizzatore. Questo fenomeno può avvenire in modo del tutto analogo anche durante la DS e questo pretrattamento ha lo scopo di aumentarne ulteriormente l'entità.

Risulta evidente che il catalizzatore Pd/C sia completamente avvelenato dalla quantità elevata di promotore. Tuttavia, se HBr viene aggiunto durante il condizionamento e una frazione del promotore viene verosimilmente ossidata, l'attività catalitica di Pd/C risulta sorprendentemente elevata, specialmente alla luce della quantità elevata di promotore utilizzata (Fig. 3a). Considerando la produzione di H₂O₂ (Fig. 3b), si nota che il catalizzatore completamente avvelenato risulta comunque in grado di produrre una piccola quantità di H₂O₂, nonostante il consumo di H₂ praticamente nullo. Al contrario, il maggiore effetto sulla promozione della selettività e della produttività si os-

elevato), che promuovono la selettività in modo molto più efficiente di Br.

Conclusioni

In questo lavoro sono stati studiati diversi aspetti fondamentali alla DS dell'H₂O₂. Da un lato sono state raccolte informazioni preliminari per una possibile applicazione tecnologia di un nuovo catalizzatore supportato su un polimero solfonico mesoporoso. Inoltre, sono stati studiati aspetti più generali, come il meccanismo di azione del principale promotore della selettività per la DS e la possibilità di produrre H₂O₂ tramite meccanismi di auto-ossidazione di polimeri. Questi studi offrono spunti originali per dirigere la ricerca sulla DS verso aspetti innovativi e promettenti.

BIBLIOGRAFIA

- [1] J.M. Campos-Martin *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 6962.
- [2] R.J. Lewis, G.J. Hutchings, *ChemCatChem*, 2019, **11**, 298.
- [3] Y. Zhang *et al.*, *Nano Today*, 2009, **4**, 135.
- [4] F. Frison *et al.*, *Catalysts*, 2018, **9**, 124.
- [5] F. Sandri *et al.*, *ChemCatChem*, 2021, **13**, 2653.
- [6] M. Weber, M. Weber, M. Kleine-Boymann, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, 2004.

Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide

The direct synthesis of H₂O₂, promoted by supported palladium nanoparticles, has been studied under heavy-duty conditions, to evaluate the evolution of the catalytic systems during the reaction. The investigation demonstrates that the formation of H₂O₂ is also mediated by the catalytic support and the complex mechanism of interaction of HBr as the selectivity enhancer is also described.