

ALMA MATER STUDIORUM - UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

DIPARTIMENTO DI CHIMICA INDUSTRIALE “TOSO MONTANARI”

Corso di Laurea Magistrale in Chimica Industriale
Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**Studio di un nuovo processo per la sintesi di
anidride maleica mediante ossidazione di
1-butanolo**

TESI DI LAUREA SPERIMENTALE

Presentata da:
Giovanni Brunetto

Relatore:
Prof. **Fabrizio Cavani**

Co-relatore:
Dott.ssa **Giulia Pavarelli**

III Sessione

Anno Accademico 2011-2012

Parole Chiave

Anidride Maleica

1-butanolo

n-butano

Pirofosfato di vanadile

Rapporto V^{5+}/V^{4+}

Sommario

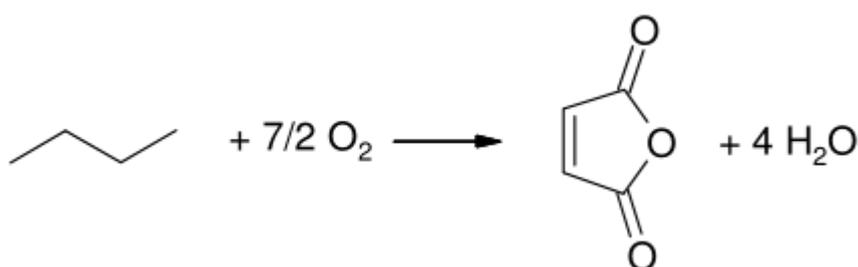
1 Scopo del lavoro	1
2 Introduzione	2
2.1 Anidride maleica: caratteristiche chimico-fisiche, produzione e utilizzi	2
2.1.1 Caratteristiche chimico-fisiche	2
2.1.1 Utilizzi dell'anidride maleica	3
2.1.2 Produzione industriale di Anidride Maleica	4
2.2 Sistema catalitico	12
2.2.1 Sintesi del catalizzatore	12
2.2.1.1 Sintesi del precursore $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	12
2.2.1.2 Trattamento termico del precursore $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	14
2.2.1.3 Attivazione in ambiente di reazione	16
2.2.2 Meccanismo di trasformazione di $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ a $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$	16
2.2.3 Forme cristalline del pirofosfato di vanadile	21
2.2.4 Influenza del rapporto P/V	23
2.2.5 Influenza dello stato di ossidazione medio del vanadio sulle prestazioni catalitiche di $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$	27
2.2.6 Influenza della composizione del gas alimentato sulle caratteristiche e sulle prestazioni catalitiche di $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$	29
2.2.7 Recenti sviluppi per migliorare il sistema catalitico	32
2.2.7.1 Aggiunta di dopanti	33
2.2.7.2 Sistemi supportati	35
2.2.7.3 Utilizzo di reattori a membrana	36
2.2.8 Nuovi sistemi catalitici	36
2.2.8.1 Fasi $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\alpha_1\text{-VOPO}_4$	36
2.2.8.2 Catalizzatori a base di VPP drogati con Niobio	39
2.3 Meccanismo e schema di reazione	40
2.3.1 Meccanismo di reazione	40
2.3.2 Natura dei siti attivi	41
2.3.3 Schema di reazione	45

2.4. Reagenti alternativi per la sintesi di Anidride maleica	47
2.4.1 1-butanol: caratteristiche chimico-fisiche, produzione e utilizzi.....	48
2.4.2 Schema di reazione ipotetico per la sintesi di Anidride Maleica da 1-butanol	51
2.4.3 Possibili configurazioni reattoristiche per la produzione di Anidride Maleica a partire da 1-butanol.....	52
3 Parte sperimentale	55
3.1 Prove di reattività in microreattore.....	55
3.1.1 Impianto di laboratorio	55
3.1.2 Sistema di analisi.....	58
3.1.3 Elaborazione dei dati catalitici	60
3.2 Caratterizzazione catalizzatori	60
3.2.1 Spettroscopia Raman	60
3.2.2 Diffrazione a raggi X (XRD).....	61
3.2.3 Analisi di area superficiale specifica (BET)	61
4 Risultati e discussione	62
4.1 Introduzione	62
4.2 Caratterizzazione del catalizzatore.....	62
4.2.1 Analisi Raman	63
4.2.2 Analisi diffrattometriche ai raggi X.....	64
4.2.3 Misure di area superficiale	65
4.3 Prove di reattività catalitica.....	65
4.3.1 Prove di reattività condotte “in assenza di inerte a monte del catalizzatore” ...	67
4.3.2 Prove di reattività condotte “in presenza di steatite a monte del catalizzatore”	79
5 Conclusioni	83
6 Bibliografia	84

1

Scopo del lavoro

L'anidride maleica è attualmente prodotta, a livello industriale, per ossidazione selettiva di *n*-butano in aria ad opera di un catalizzatore a base di ossidi misti di vanadio e fosforo, avente formula chimica $(VO)_2P_2O_7$ ed indicato con la sigla VPP (pirofosfato di vanadile).



Da diversi anni, di fronte all'uso di derivati di origine fossile (sebbene soltanto il 7% della quantità di petrolio estratto sia attualmente utilizzato nell'industria chimica), ed ai problemi ambientali ad esso connessi, urge ricorrere all'impiego di fonti rinnovabili, per la produzione di composti chimici adoperati come molecole piattaforma. In tale contesto, la sintesi di anidride maleica (AM) a partire da 1-butanolo rappresenta un esempio che si integra nel concetto di bioraffineria, dove la coesistenza di processi biotecnologici e chimici permette di impostare una industria chimica a partire da materie prime di tipo rinnovabile.

L'obiettivo del mio lavoro di tesi consiste, quindi, nel valutare l'effettiva validità di 1-butanolo come reagente alternativo per la sintesi di AM, al fine di estendere tale processo a livello industriale. In particolare sono state effettuate prove di reattività su un catalizzatore industriale fornito da DuPont, costituito dal 90% in peso di pirofosfato di vanadile e dal 10% di silice. Si è stato studiato l'effetto dei principali parametri operativi (temperatura, tempo di contatto e frazione molare di ossigeno nella miscela di reazione in ingresso al reattore) sulla conversione di 1-butanolo e sulla selettività in AM. Queste prove sono state svolte sia in presenza che in assenza di materiale considerato "inerte" nella parte del reattore a monte del catalizzatore, per studiare l'effetto del riempitivo nella reattività catalitica.

2

Introduzione

2.1 Anidride maleica: caratteristiche chimico-fisiche, produzione e utilizzi

Nel corso degli ultimi anni il mercato delle anidridi è in continua espansione, in virtù del consumo sempre maggiore dei loro derivati e dei loro più svariati impieghi. Le anidridi più richieste sono l'anidride maleica (AM) e l'anidride ftalica (AF). In particolare la produzione ed il consumo di anidride maleica a livello mondiale nel 2010 sono stati di circa 1,7 Mtonn. Questa è prodotta per il 65% a partire da *n*-butano, mentre la rimanente parte viene prodotta a partire da benzene. Il consumo di anidride maleica si stima sia cresciuto del 5,7% nel 2010, ed è prevista una crescita media del 5,6% l'anno dal 2010 al 2015 e del 3,5% l'anno dal 2015 al 2020 ¹.

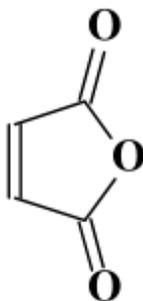


Fig. 2.1 Anidride Maleica

2.1.1 Caratteristiche chimico-fisiche

L'anidride maleica è un composto organico con formula bruta $C_4H_2O_3$, che si presenta come un solido bianco con un odore acre a temperatura ambiente. Le principali proprietà chimiche e chimico fisiche sono riassunte nella tabella 2.1 riportata di seguito.

Peso Molecolare (g/mol)	98,01
Temperatura di fusione (°C)	52,85
Temperatura di ebollizione (°C)	202
Calore di combustione (kJ/mol)	1391,2
Limiti di esplosività (% vol)	Inferiore: 1,4
	Superiore: 7,1
Solubilità in xilene (g/l a 30 °C)	163,2
Solubilità in acqua (g/l a 30 °C)	572
Solubilità in benzene (g/l a 30 °C)	439,4

Tabella 2.1 Caratteristiche chimico-fisiche dell'anidride maleica ^{2,3}

2.1.1 Utilizzi dell'anidride maleica ²

La peculiarità dell'anidride maleica è quella di essere un composto polifunzionale con due gruppi carbossilici ed un doppio legame, pertanto può essere utilizzata come monomero nella produzione di resine poliesteri insature e resine alchidiche modificate: le prime sono usate per ottenere plastiche termoindurenti, le seconde sono una classe di leganti nell'industria delle vernici.

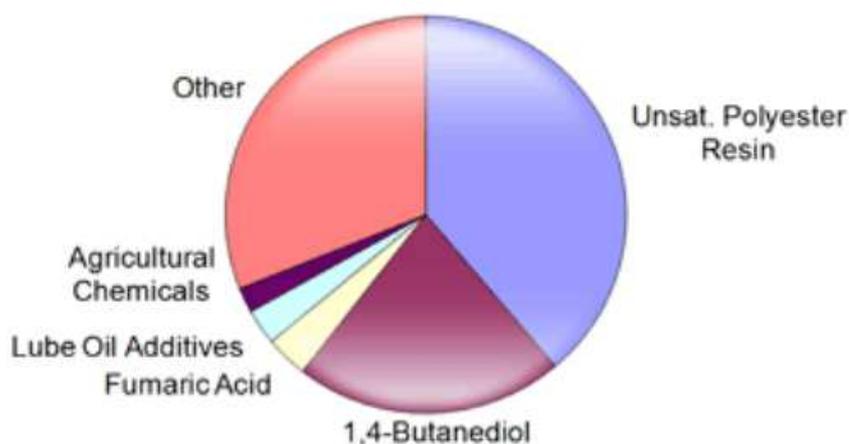


Fig. 2.2 Consumo mondiale di anidride maleica (2010) ¹

L'anidride maleica può condensare, attraverso una reazione di tipo Diels-Alder (fig. 2.3), con il butadiene formando l'anidride cis-1,2,3,6-tetraidroftalica che, idrogenata, porta all'anidride esaidroftalica.

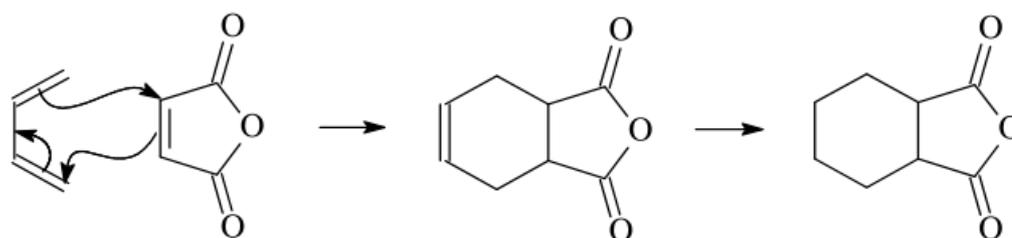


Fig. 2.3 Schema della reazione di Diels-Alder tra butadiene e anidride maleica

Allo stesso modo l'AM genera con isoprene l'anidride metil-esaidroftalica, che insieme all'anidride esaidroftalica sono usate come agenti vulcanizzanti e come indurenti di resine epossidiche. Una parte della produzione di AM, mediante reazione di idrolisi, è convertita in acido maleico ed in acido fumarico (fig. 2.4), entrambi impiegati nell'industria alimentare come additivi per regolare il sapore acido. L'acido fumarico è impiegato inoltre in medicina nella cura della psoriasi e come intermedio per la sintesi dell'acido tartarico.

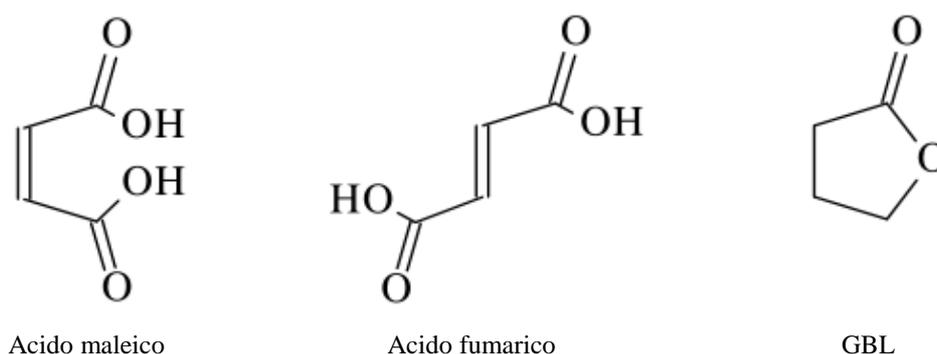


Fig. 2.4 Strutture di acido maleico, acido fumarico, γ -butirrolattone

L'anidride maleica può essere idrogenata selettivamente ad anidride succinica che, a sua volta, può essere idrolizzata ad acido succinico, utilizzato per avere γ -butirrolattone (GBL), tetraidrofurano (THF) e 1,4-butandiolo (BDO).

Nella chimica fine l'anidride maleica è usata nella produzione di acido aspartico, materiale di partenza per l'aspartame. Altri prodotti finiti derivanti dall'anidride maleica sono: copolimeri (ad es. AM-stirene, AM-acido acrilico), vernici, oli lubrificanti, pesticidi ed erbicidi selettivi.

2.1.2 Produzione industriale di Anidride Maleica

La produzione industriale di anidride maleica a partire da benzene è ancora oggi condotta in diversi paesi asiatici quali ad esempio la Cina; per la reazione di ossidazione del

benzene², illustrata in figura 2.5, si utilizza un catalizzatore la cui fase attiva è un ossido misto di V₂O₅ e MoO₃ supportato su un materiale inerte, così da permettere una migliore rimozione del calore, e viene condotta in fase gas ad una temperatura di 400-450°C in reattori a letto fisso a fascio tubiero.

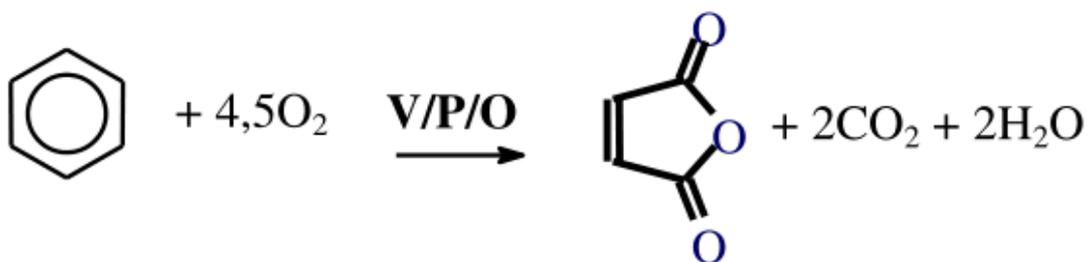


Fig. 2.5 Reazione di ossidazione del benzene per produrre anidride maleica

La reazione di ossidazione del benzene e le reazioni non desiderate di ossidazione totale sono fortemente esotermiche e generano hot spots di 340-500°C sulla superficie del catalizzatore. La quantità di calore prodotta durante il processo è di circa 27 MJ di calore per tonnellata di benzene reagito, che corrisponde a quasi 10 ton di vapore saturo. Il sistema di raffreddamento è costituito da una miscela di sali fusi circolanti attorno ai tubi del reattore e che a loro volta sono raffreddati con acqua in un secondo scambiatore di calore. Il principale vantaggio di questo processo è la conversione quasi totale del benzene (si arriva al 96%) e la selettività ad AM del 73%. Il benzene non reagito è recuperato attraverso un sistema di adsorbimento e riciclato, così da rientrare nel limite di 5mg/m³ di emissione nel gas di scarico.

A partire dagli anni '70, grazie agli studi condotti dal gruppo di ricerca guidato dal professor Trifirò, il *n*-butano si è imposto come valida alternativa al benzene come materia prima nella produzione di anidride maleica⁴ (figura 2.6).

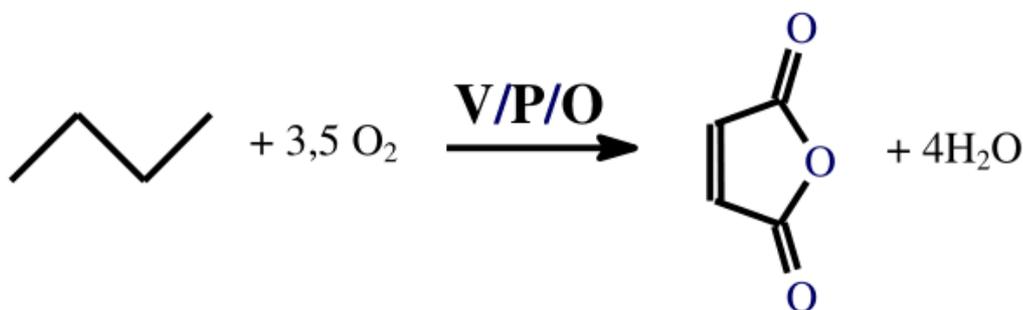


Fig 2.6 Reazione di ossidazione selettiva di n-butano ad anidride maleica

I vantaggi nell'impiego del processo di ossidazione selettiva del *n*-butano, rispetto al benzene, sono legati a:

- 1) il minor costo del *n*-butano, che si ottiene prevalentemente dal gas naturale e dallo steam-cracking del petrolio, ed è quindi maggiormente disponibile del benzene;
- 2) la migliore efficienza atomica: il *n*-butano possiede quattro atomi di carbonio, mentre il benzene ne possiede sei; quindi per ogni molecola di benzene reagita, due atomi di carbonio sono trasformati in CO₂ ;
- 3) la maggiore sicurezza ed il minor impatto ambientale in quanto il benzene è un accertato cancerogeno;
- 4) il minor costo di separazioni e/o purificazioni a valle del reattore, perché il benzene dà sottoprodotti pesanti, come anidride ftalica e benzochinone;
- 5) la minore esotermicità della reazione, con conseguente riduzione dei costi per la rimozione del calore e minor presenza di hot spots nel reattore.

L'ossidazione selettiva del *n*-butano è condotta in fase gas ad una temperatura di 400°C utilizzando pirofosfato di vanadile, catalizzatore specifico ed altamente selettivo. Tale sistema catalitico è formato da ossidi misti di fosforo e vanadio (IV), ma può contenere anche elementi droganti, fasi cristalline diverse da quella principale, oppure può essere caratterizzato da differenze morfologiche a seconda del tipo di procedura utilizzata per sintetizzarlo (vedi cap. 2.2). Come tutti i processi di ossidazione selettiva degli alcani, anche il processo di produzione di AM a partire da *n*-butano presenta alcuni svantaggi:

- 1) La formazione di elevate quantità di CO e CO₂ (prodotti cineticamente e termodinamicamente favoriti) dovuta alle reazioni consecutive e parallele di combustione; per questo motivo la conversione del butano non deve superare l'80% per evitare l'ossidazione totale dell'anidride maleica;
- 2) La esotermicità della reazione: è importante rimuovere efficientemente il calore di reazione e controllare la temperatura per evitare il run-away;
- 3) La sicurezza del processo: trattandosi di una reazione di ossidazione si ha la contemporanea presenza di un ossidante e di un combustibile (il butano). È quindi necessario evitare la formazione di miscele infiammabili in ogni unità di processo controllando che la composizione delle miscele non rientri nella campana di infiammabilità, riportata in figura 2.7⁵.

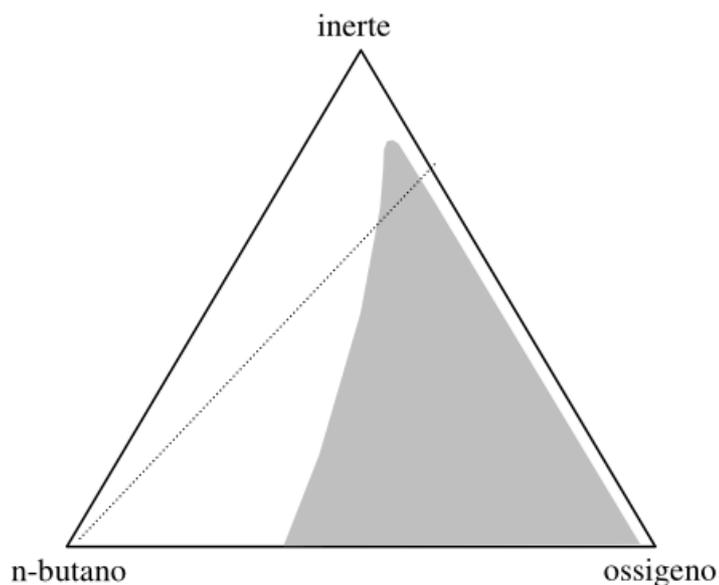


Fig. 2.7 Campana di infiammabilità ⁵

Esistono diverse configurazioni reattoristiche per la produzione di AM da *n*-butano:

- 1) Reattore a letto fisso
- 2) Reattore a letto fluido
- 3) Reattore a letto trascinato

Nella tabella 2.2 sono riportati i principali processi industriali ^{4,6}:

Processo	Tipo di reattore	Recupero del prodotto
ALMA	Letto fluido	Anidro
Lonza	Letto fisso	Anidro o acquoso
Mitsubishi Chem.	Letto fluido	Acquoso
Monsanto	Letto fisso	Anidro
Scientific Design	Letto fisso	Acquoso
DuPont	Letto trasportato (CFBR)	Acquoso
Sohio-UCB	Letto fluido	Acquoso

Tabella 2.2 Tecnologie industriali per la produzione di AM

- 1) Processo a letto fisso: la reazione è condotta all'interno di un reattore multi tubolare, simile a quello usato nell'ossidazione del benzene, contenente il catalizzatore in forma di pellets cilindrici, ma sono possibili anche altre forme. La

concentrazione di idrocarburo nella miscela gassosa di reazione è leggermente inferiore al limite di esplosività (pari al 1,85% mol in aria) (fig. 2.7) ma si può raggiungere anche la concentrazione del 2% considerando però che, in tal caso, si dovrà rendere più efficiente il sistema di smaltimento del calore (problematica non trascurabile dei reattori a fascio tubiero). La miscela in uscita dal reattore è recuperata in due modi differenti:

- con un assorbimento in acqua, che comporta l'idrolisi di AM ad acido maleico; in seguito si fa evaporare l'acqua in un bollitore disidratando l'acido maleico ad una temperatura che non deve superare i 130°C, per evitare la reazione di isomerizzazione ad acido fumarico. Infine, l'anidride maleica grezza è raffinata attraverso una distillazione sotto vuoto;
- con un assorbimento in solvente organico, come ad esempio 2-etil-esil ftalato (o in generale esteri dell'o-xilene), che consente di recuperare il 98% di anidride maleica senza la formazione di quantità considerevoli di acido fumarico.

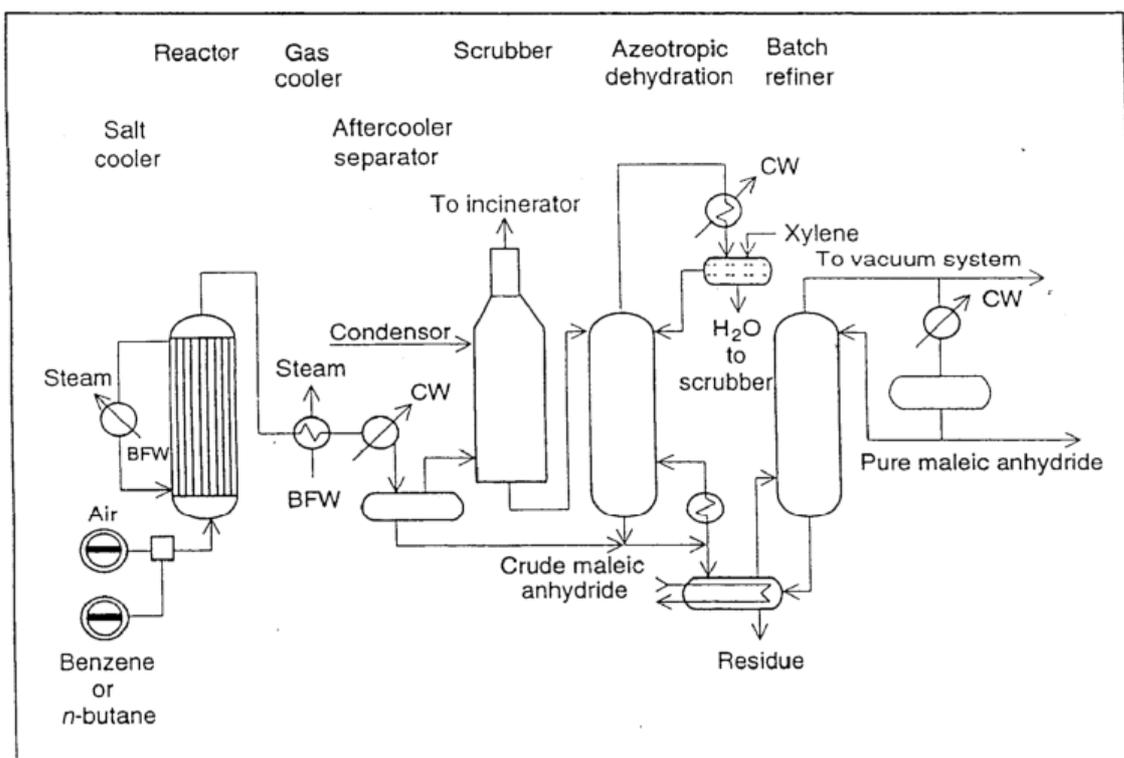


Fig. 2.8 Flow sheet semplificato del processo Denka-Scientific Design

Lo schema sopra riportato (fig. 2.8) rappresenta un impianto basato su tecnologia a letto fisso, messo a punto nel 1980 dalla Denka-Scientific Design. Il reattore opera a $T = 390\text{-}400^\circ\text{C}$ con una alimentazione pari a 1,7% mol. di *n*-butano in aria, con rese in anidride maleica del 54% e conversioni in *n*-butano dell'83%. L'AM grezza è recuperata per

assorbimento in acqua; successivamente viene effettuata una distillazione azeotropica (con o-xilene) dell'acido maleico per ottenere l'AM pura.

- 2) Processi a letto fluido: questo tipo di tecnologia presenta, rispetto al letto fisso, diversi vantaggi, che possono essere così riassunti:
- profilo termico uniforme: la dissipazione ottimale del calore permette di ridurre gli hot spots e quindi minimizza la formazione di sottoprodotti;
 - elevata produttività: grazie alla possibilità di lavorare all'interno della campana di infiammabilità si può operare ad alta percentuale di idrocarburo. Il letto fluido infatti costituisce un'efficace barriera contro la propagazione di onde esplosive eventualmente innescate dall'accensione della miscela di reazione.

La tecnologia a letto fluido ha però anche alcuni svantaggi: il catalizzatore subisce stress meccanici come abrasioni ed erosioni che portano alla rottura delle particelle di catalizzatore fino al limite del trascinamento del letto catalitico. Sono inoltre possibili fenomeni di back-mixing, per cui una frazione del prodotto può rimanere nel reattore per un tempo superiore alla media, reagendo ulteriormente e dando prodotti di ossidazione totale, quindi abbassando la selettività in anidride maleica. Per incrementare la resistenza all'attrito possono essere utilizzate diverse tecniche:

- impregnazione della fase attiva su un supporto o su una matrice inerte con buone proprietà di fluidizzazione e di resistenza all'attrito;
- addizione di additivi al precursore per migliorarne la resistenza meccanica;
- incapsulazione della fase attiva in una struttura di silice.

Il processo ALMA (Alusuisse Italia-Lummus Crest) (fig. 2.9) è uno dei processi più avanzati fra quelli che utilizzano il reattore a letto fluido. Il catalizzatore è in forma di microsferiche non supportate, preparate con il metodo dello spray drying, con piccole quantità di additivi per migliorarne le proprietà meccaniche. Si lavora con un'alimentazione 4% molare di *n*-butano in aria, con conversioni dell'80-85% e rese molari in anidride maleica superiori al 50%. Gli effluenti del reattore, dopo la separazione del catalizzatore, sono raffreddati a 200°C, filtrati per rimuovere le particelle più fini ed inviati ad un sistema di recupero per l'anidride maleica. Per recuperare l'anidride maleica grezza senza la condensazione di acqua è utilizzato un solvente organico non aromatico (estere ciclo alifatico); i composti organici gassosi (light ends),

insieme al butano non convertito, sono bruciati in un inceneritore con conseguente produzione di vapore.

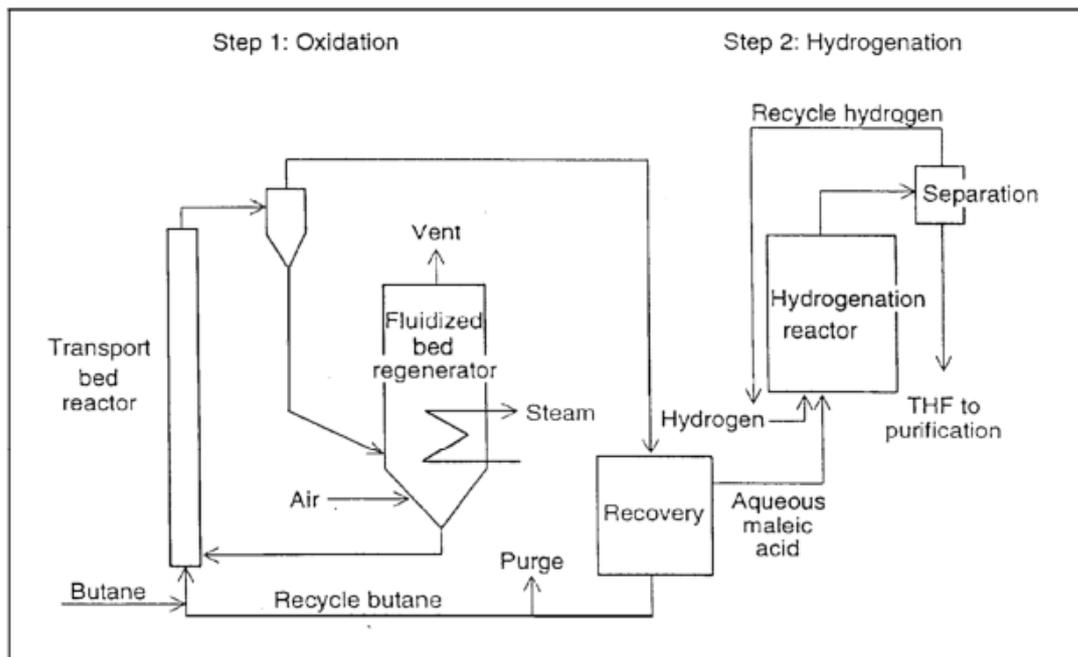


Fig. 2.9 Flow sheet del processo ALMA

- 3) Processo a letto trasportato: questo processo, non più operativo da alcuni anni, era stato sviluppato congiuntamente da Monsanto e Du-Pont per la produzione di tetraidrofurano (THF) (fig.2.10).

L'impianto è costituito da due reattori: nel primo avviene la reazione vera e propria, mentre nel secondo si rigenera il catalizzatore spento mediante ossigeno atmosferico. Il catalizzatore rigenerato (ossidato) è quindi reintrodotta nel primo reattore insieme al *n*-butano, dove ha luogo la formazione di anidride maleica.

La particolarità di questo processo consiste nell'assenza di ossigeno atmosferico nell'alimentazione, evitando la formazione di miscele infiammabili e permettendo di lavorare con più elevate concentrazioni di *n*-butano. I gas in uscita dal secondo reattore sono fatti gorgogliare in acqua per recuperare l'AM; l'acido maleico acquoso è ridotto a THF nel reattore di idrogenazione.

La conversione di *n*-butano è del 50%, le rese in AM sono del 37.5% e le selettività in AM del 75%. Questo tipo di tecnologia ha avuto successo grazie all'impiego di catalizzatori resistenti all'attrito preparati rivestendo i componenti attivi con silice.

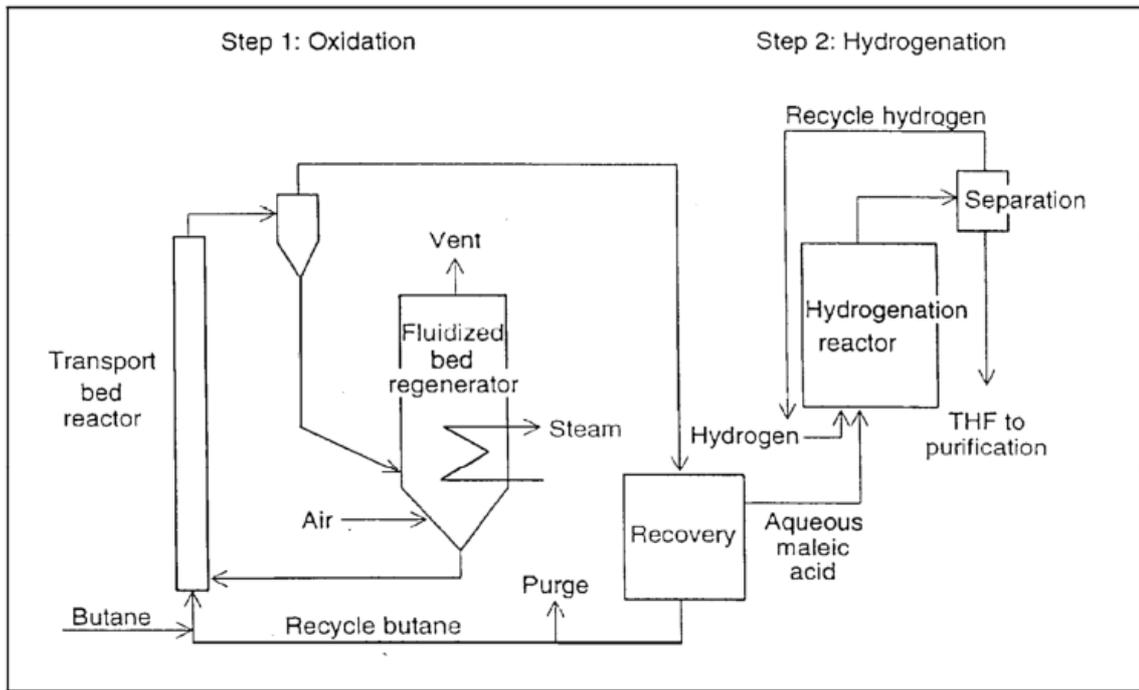


Fig. 2.10 Flow sheet semplificato del processo Du Pont per la sintesi di THF

La silice forma una struttura porosa che conferisce alta resistenza meccanica senza causare una diminuzione di selettività. Il consumo di energia per il processo di sintesi dell'anidride maleica da *n*-butano è mostrato in figura 2.11, per i processi a letto fluido ed a letto fisso sono anche inclusi i consumi di energia relative all'alimentazione in un sistema di scambio di calore ottimizzato attraverso la pinch analysis ⁶.

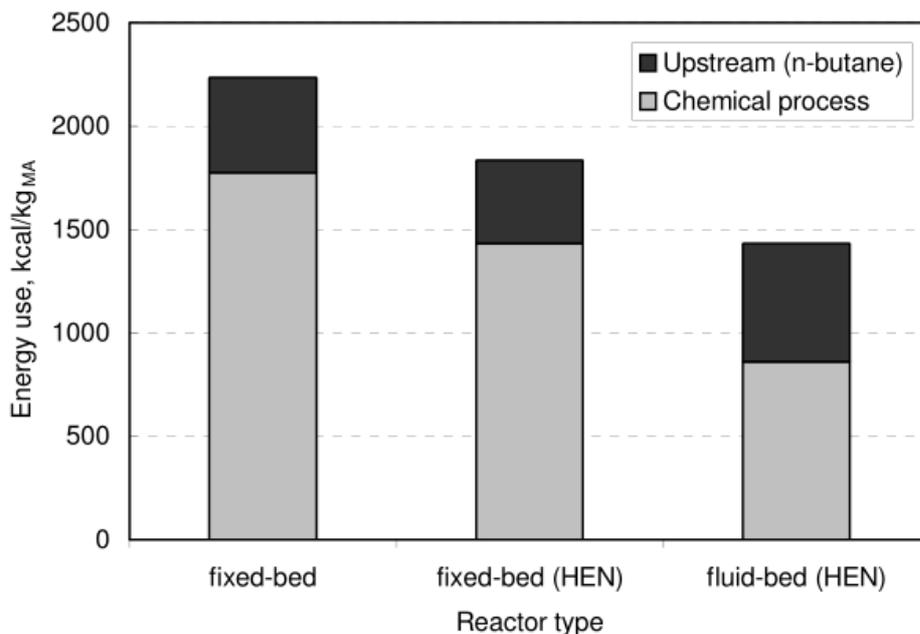


Fig. 2.11 Confronto del consumo di energia tra diversi reattori per l'ossidazione di *n*-butano ad AM
HEN=optimum heat-exchange-network

Il letto fluido consuma di più nell'alimentazione del *n*-butano perchè la bassa selettività in AM è causata da fenomeni di back-mixing, ciò favorisce la combustione consecutiva dell'AM. Tuttavia, a causa della tecnologia di recupero del calore più efficiente con produzione di vapore ad alta pressione, il consumo energetico è minore. Complessivamente la tecnologia a letto fluido continua a consumare meno rispetto al letto fisso; inoltre, è possibile operare all'interno della campana di infiammabilità in condizioni più ricche di *n*-butano (oltre il 5% mol in alimentazione). In altre parole questo aumenta la produttività e diminuisce i costi di trattamento dopo reattore grazie alle correnti più concentrate.

2.2 Sistema catalitico

2.2.1 Sintesi del catalizzatore

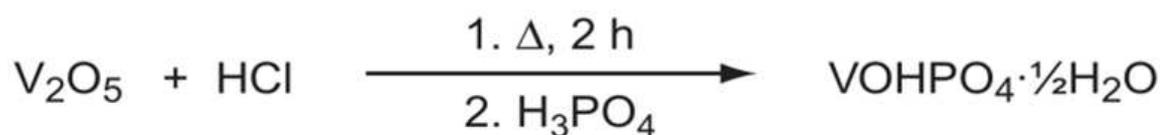
Il cuore del processo industriale di produzione di anidride maleica a partire da *n*-butano è rappresentato dal catalizzatore, costituito da una miscela di ossidi di vanadio e fosforo (V/P/O)^{4, 7, 8, 9}. Diversi sono i metodi di preparazione del sistema catalitico, ma tutti giungono alla fase attiva finale attraverso i seguenti stadi:

- 1) sintesi del precursore della fase attiva, ortofosfato acido di vanadile emiidrato: $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$;
- 2) decomposizione termica dell'ortofosfato acido di vanadile emiidrato, con perdita parziale o totale dell'acqua di idratazione, formazione di nuove fasi ed eliminazione delle impurezze presenti sulla superficie del precursore (ioni cloro e/o composti organici);
- 3) formatura del catalizzatore, così da ottenere le prestazioni di resistenza meccanica migliori a seconda del tipo di reattore usato (letto fisso, fluido o trasportato);
- 4) attivazione all'interno del reattore, fino all'ottenimento di prestazioni catalitiche ottimali e costanti. In questo stadio si verificano trasformazioni morfologiche, ricristallizzazioni, creazione o eliminazione di difetti strutturali, eventuale avvelenamento selettivo da parte di composti altobollenti.

2.2.1.1 Sintesi del precursore $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$

In letteratura scientifica sono riportate tre metodiche per la sintesi del precursore; tutte utilizzano V_2O_5 e H_3PO_4 in presenza di un agente riducente:

1) Metodo di sintesi in mezzo acquoso (VPA) illustrato nello schema 2.1 ¹⁰



Schema 2.1 Metodo di preparazione VPA

La preparazione del precursore col metodo VPA avviene attraverso i seguenti stadi:

- riduzione di V_2O_5 a V^{4+} solubile per mezzo di HCl o idrazina;
- addizione di H_3PO_4 (le forti condizioni acide impediscono la precipitazione);
- formazione di $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ e di un'altra fase amorfa spuria in seguito all'evaporazione completa del solvente;
- cristallizzazione di $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ puro per addizione di acqua quando la soluzione è molto concentrata (cioè viscosa) o per germinazione in condizioni idrotermali (cioè ad alte temperature e pressioni di vapore) ^{7, 11, 12}.

2) Metodo di sintesi in mezzo organico (VPO) illustrato nello schema 2.2



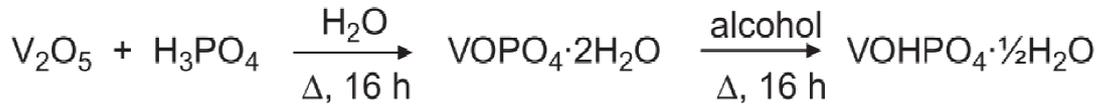
Schema 2.2 Metodo di preparazione VPO

Il metodo VPO prevede i seguenti stadi:

- solubilizzazione di V^{5+} in un alcool (generalmente isobutanolo o una miscela di alcoli) attraverso la formazione di alcolati di vanadio o di VOCl_3 , nel caso in cui HCl sia il riducente ¹³;
- riduzione dell'alcolato, in fase liquida, a V_2O_4 solido, per mezzo dei composti organici presenti (il solvente stesso o un altro alcool più reattivo come l'alcol benzilico, che si ossidano ad aldeidi o chetoni), o per mezzo di un riducente inorganico come HCl;
- reazione superficiale di V_2O_4 con H_3PO_4 con formazione di $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ all'interfaccia liquido-solido;
- separazione del precursore per filtrazione, centrifugazione, decantazione ed evaporazione, o per estrazione del solvente con un solvente più volatile, seguita da distillazione sotto vuoto. In alternativa, il precursore è lavato con acqua in

modo tale da permettere allo strato organico di separarsi dallo strato acquoso. Il precursore è poi recuperato tramite essiccamento.

- 3) Metodo di sintesi per riduzione di fosfato di vanadile diidrato, $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, in mezzo organico (VPD) illustrato nello schema 2.3



Schema 2.3 Metodo di preparazione VPD

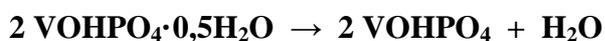
Il metodo VPD consiste in una sintesi in due stadi:

- nel primo stadio si forma il fosfato di vanadile diidrato ($\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$);
- nel secondo stadio, il prodotto ottenuto in precedenza viene trasformato nel precursore aggiungendo un riducente organico.

Il precursore sintetizzato col metodo VPA presenta una morfologia “a lamelle” di un certo spessore, che comporta bassi valori di area superficiale ($< 10 \text{ m}^2/\text{g}$) e talvolta anche presenza di una fase impura $\text{VO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$; Col metodo VPO è possibile ottenere valori di area superficiale più elevati, grazie al tipo di morfologia “a lamelle” più sottili che rende difettiva la struttura del precursore, condizione necessaria per ottenere migliori prestazioni catalitiche: queste caratteristiche derivano dalla presenza di molecole di alcool intrappolate tra i *layers* del precursore stesso. Il metodo VPD è il più recente: esso consente di ottenere una morfologia “a rosetta” del precursore, che contribuisce ad incrementare notevolmente l’area superficiale rispetto alle altre tipologie di sintesi. Comunque il metodo più comune di preparazione del precursore adottato a livello industriale è il VPO, in quanto consente di ottenere catalizzatori più attivi e più selettivi¹⁴.

2.2.1.2 Trattamento termico del precursore $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$

L’ortofosfato acido di vanadile emiidrato è sottoposto a trattamento termico per ottenere la fase attiva del catalizzatore, $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ (pirofosfato di vanadile, VPP). Durante questa trasformazione si ha la perdita formale di due molecole di acqua¹¹:



La prima disidratazione genera un composto intermedio amorfo o microcristallino che mantiene ancora i gruppi funzionali tipici dell'ortofosfato acido di vanadile. La seconda corrisponde alla condensazione dei gruppi ortofosfato e alla formazione del pirofosfato di vanadile. Le due trasformazioni possono avvenire simultaneamente, se si lavora ad alta temperatura, oppure in due stadi distinti. In ogni caso, il grado di cristallinità del precursore gioca un ruolo importante sulla temperatura alla quale avviene ciascuna trasformazione e la quantità di calore che deve essere fornita. Generalmente il trattamento termico del precursore è realizzato con un procedimento multistadio. Inizialmente si esegue un essiccamento a temperature inferiori a 300°C per eliminare i residui organici (nel caso del metodo VPO) o gli ioni cloro (nel caso del VPA) dal precursore senza che vi sia disidratazione; quindi sono possibili diversi tipi di disidratazione termica. I principali sono:

- disidratazione all'interno del reattore: si parte da temperature basse (280°C), in un flusso povero della miscela reagente ed avente basse velocità, sino al raggiungimento delle condizioni operative standard (il processo avviene in un giorno);
- disidratazione in atmosfera priva di ossigeno a temperature superiori a 400°C, seguita dall'introduzione della miscela reagente (*n*-butano in aria). Con questa procedura, dopo il primo stadio si ottiene (VO)₂P₂O₇ cristallino, che in seguito all'introduzione della miscela reagente può rimanere invariato oppure essere parzialmente o totalmente riossidato ad una fase contenente V⁵⁺ ^{15, 16};
- calcinazione in aria in uno o più stadi fino a temperature più basse di 400°C e poi introduzione della miscela reagente ^{17, 18};
- metodo idrotermale: consiste in un trattamento a 275°C in aria ed acqua (precalcinazione), seguito da una calcinazione in azoto a 390°C.

In letteratura si trovano ipotesi contrastanti riguardo alla trasformazione del precursore nella fase attiva. Ciò dipende dal fatto che la natura delle fasi coinvolte dipende da numerosi parametri ¹⁹:

- temperatura, durata ed atmosfera del trattamento;
- morfologia del precursore;
- rapporto P/V;
- presenza additivi;

- presenza di difetti strutturali;

La quantità relativa delle diverse fasi dipende dai parametri sopra elencati, mentre il grado di cristallizzazione e la morfologia del precursore influenzano l'evoluzione strutturale e le proprietà finali del $(VO)_2P_2O_7$.

2.2.1.3 Attivazione in ambiente di reazione

La procedura di attivazione del catalizzatore avviene lasciando il composto in atmosfera di reazione; in tal modo si verificano cambiamenti sia nella reattività catalitica che nelle proprietà chimico-fisiche.

Un catalizzatore che non ha subito questa procedura di attivazione (fresco) è definito “non-equilibrato”, mentre si definisce “equilibrato” un catalizzatore che, dopo procedura di attivazione, manifesta un comportamento catalitico costante per almeno 50 h. Se il catalizzatore fresco è ridotto (ossia contiene solo V^{4+}), il composto cristallino finale è ottenuto in 200-300 ore, mentre se è fortemente ossidato contiene V^{5+} (avendo subito calcinazioni in atmosfera ossidante ad alte temperature) e sono quindi necessarie in media 500 ore per ridurre il V^{5+} ed ottenere il pirofosfato di vanadile.

Il catalizzatore equilibrato ha uno stato di ossidazione medio del vanadio di 4.00-4.04, un'area superficiale di 16-25 m^2/g ed un rapporto P/V di 1.5-3.0⁴ ed inoltre non è soggetto ad ossidazione in aria a 400°C, dato che è costituito da V^{4+} stabile.

Durante l'equilibratura in miscela di reazione, l'attività catalitica diminuisce, ma aumenta la resa in AM, perché il catalizzatore può lavorare a più alte temperature e conversioni, pur mantenendo un'elevata selettività. Il catalizzatore non equilibrato è molto più attivo di quello equilibrato ma meno selettivo, in quanto il V^{4+} è più facilmente ossidabile a V^{5+} nella parte finale del reattore, dove è presente una minore concentrazione del butano, con un eccesso di ossigeno rispetto allo stechiometrico¹⁹. La procedura di attivazione in condizioni idrotermali, descritta in precedenza, favorisce lo sviluppo di VPP ben cristallizzato, riducendo la durata del trattamento²⁰.

2.2.2 Meccanismo di trasformazione di $VOHPO_4 \cdot 0,5H_2O$ a $(VO)_2P_2O_7$

La trasformazione del precursore, ortofosfato acido di vanadile emiidrato, a pirofosfato di vanadile (fase attiva nell'ossidazione selettiva del *n*-butano ad AM) è stata oggetto di molti studi^{15, 21, 22, 23}; le relazioni strutturali esistenti tra precursore e fase attiva, per

quanto concerne dimensioni atomiche e microcristalline, sono state messe in evidenza dalle analisi di diffrazione ai raggi X con la tecnica del cristallo singolo ²⁴.

Bordes ²⁵ ha proposto una trasformazione topotattica tra il $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ed il $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$, ed ha supportato l'ipotesi con l'ausilio di analisi al TEM ed al SEM. Questa trasformazione avviene con un semplice meccanismo di conversione strutturale nel quale tutta la struttura costituita dai legami V-O e P-O rimane intatta mentre sono rotti i deboli legami V-OH₂ e P-OH₂; i gruppi HPO_4 condensano nelle unità pirofosfato, attraverso un'inversione del fosforo centrale, senza slittamento dei layers del precursore.

Il controllo della fase del precursore è importante perché la trasformazione topotattica a VPP lascia inalterate molte caratteristiche, tra le quali lo stato di ossidazione del vanadio; per comprendere il meccanismo di questa trasformazione attraverso un'analisi microstrutturale è necessario conoscere la struttura di entrambe le fasi; il precursore possiede una struttura stratificata, mentre il vanadil pirofosfato è legato covalentemente nelle tre dimensioni. La struttura cristallina del $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ è costituita da *layers* di vanadil idrogeno fosfato sovrapposti lungo l'asse c (cioè perpendicolarmente agli strati) e uniti da legami idrogeno interstrato, come rappresentato in fig. 2.12 ²⁴.

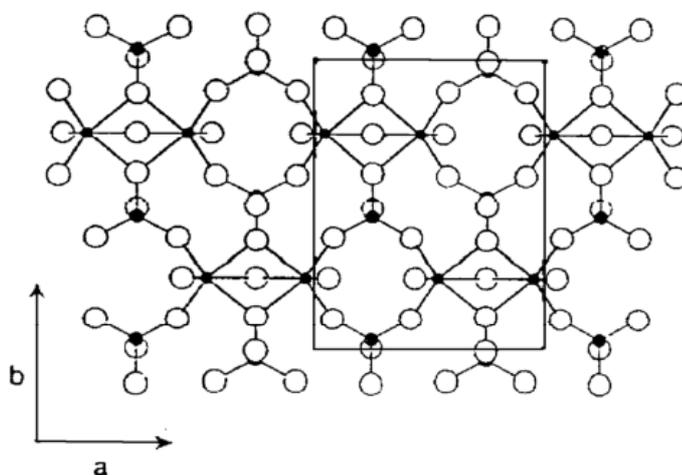


Figura 2.12 Schema di un layer della struttura del $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$

Ogni strato individuale contiene coppie di ottaedri VO_6 con una faccia in comune; l'atomo di ossigeno apicale, presente sulla faccia condivisa, appartiene ad una molecola di H_2O che lega a ponte i due atomi di vanadio ed è localizzato in trans rispetto agli atomi di ossigeno del gruppo vanadilico ($\text{V}=\text{O}$). I quattro atomi di ossigeno rimanenti di ogni ottaedro sono condivisi ad angolo con la base del O_3POH tetraedrico. Ogni tetraedro è orientato con la terna di assi perpendicolari al piano dei layers, e solo i tre atomi di ossigeno basali sono condivisi con il vanadio. Gli atomi di idrogeno sono legati agli

atomi di ossigeno apicali dei gruppi fosfati. Poiché i layers si sovrappongono direttamente gli uni sugli altri, i tetraedri di O_3POH si legano con ogni unità OH lungo la direzione c, puntando nella stessa direzione (tutti in direzione -c o tutti in direzione +c). In figura 2.13 è rappresentata la struttura del $(VO)_2P_2O_7$ vista dal basso rispetto l'asse c²⁴. Il pirofosfato, a differenza del precursore, presenta una struttura con legami covalenti nelle tre direzioni; coppie di ottaedri condivisi per i vertici sono legati lungo l'asse c in modo da formare doppie catene di ottaedri VO_6 che, a loro volta, condividono ossigeni opposti ai vertici.

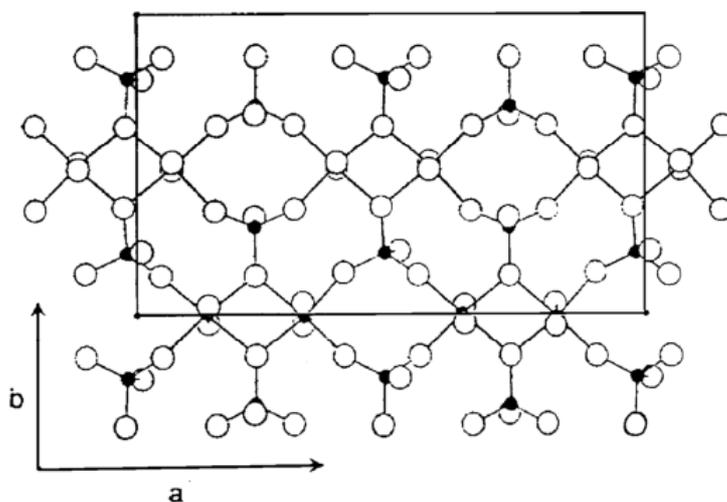


Figura 2.13 Schema di un layer della struttura del $(VO)_2P_2O_7$

Lungo queste catene si alternano legami V-O doppi ($V=O$) e singoli ($V-O$), lunghi rispettivamente 1.60 \AA e 2.30 \AA ed orientati, tra una catena e l'altra, in un arrangiamento up-down (in direzione c). Le doppie catene di gruppi pirofosfato sono collegate attraverso legami a ponte fosforo.

Una delle spiegazioni plausibili a conferma dell'ipotesi di trasformazione topotattica da $VOHPO_4 \cdot 0,5H_2O$ a $(VO)_2P_2O_7$ è stata data da Torardi et al.²⁶ attraverso l'analisi della trasformazione di un cristallo singolo di ortofosfato acido di vanadile emiidrato ad un pseudomorfo di pirofosfato. Quando il precursore perde l'acqua ed i gruppi OH i layers condensano in una struttura pirofosfato tridimensionale, generano una riduzione della lunghezza dell'asse c, nell'unità di cella (orto rombica), del 32%. Si verifica inoltre una espansione dell'asse a del 12% ed i microcristalli che si formano sono lentamente "shiftati" dentro e fuori dal piano ab. La forte contrazione della struttura atomica lungo c causa cricche e vuoti dentro al cristallo, permettendo allo spessore macroscopico dello pseudomorfo di restare immutato. L'orientazione dei microcristalli di pirofosfato è tale

per cui le direzioni assiali dell'unità di cella ortorombica coincidono essenzialmente con gli assi dell'unità di cella del cristallo singolo ortorombico del precursore.

Questi risultati sperimentali sono in accordo con il meccanismo proposto di inversione topotattica del fosforo per la conversione del precursore alla fase attiva²⁴.

Nella figura 2.14 è rappresentata una sezione di due layers adiacenti del precursore, orientati orizzontalmente. Coppie di ottaedri VO₆, che condividono una faccia in un layer, si dispongono direttamente sopra le coppie di ottaedri VO₆ del layer sottostante.

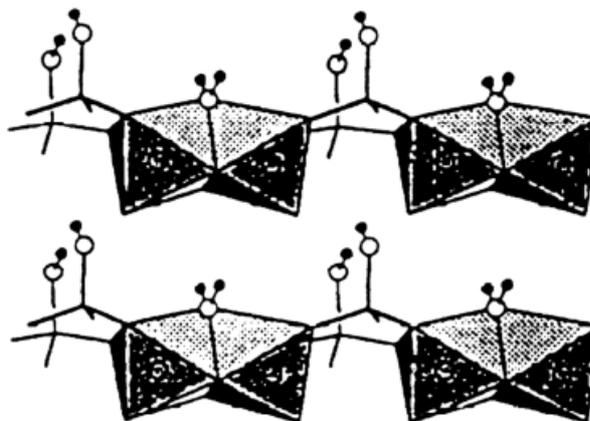


Figura 2.14 Sezione di due layers adiacenti di VOHPO₄ · 0,5 H₂O

Ogni coppia di vanadio è circondata da sei gruppi O₃POH; si nota molto bene l'atomo di ossigeno della faccia condivisa dalla coppia di ottaedri e appartenente alla molecola di H₂O; la perdita di tali molecole porta alla formazione dei gruppi VO₅ condivisi per uno spigolo e alla risultante diminuzione nella spaziatura interstrato, come si può notare dalla figura 2.15.

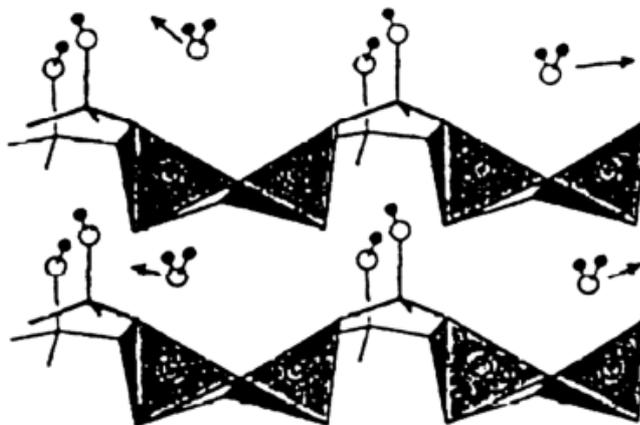


Figura 2.15 Disidratazione del precursore

Successivamente, le coppie VO_5 con lo spigolo condiviso subiscono un riarrangiamento in cui tutti i legami $\text{V}=\text{O}$ si dispongono approssimativamente paralleli, provocando una espansione dei layers nella direzione a (fig. 2.16).

I protoni del O_3POH sono trasferiti ad altri gruppi O_3POH per creare formalmente unità $[\text{O}_3\text{-P-O}]^{3-}$ e $[\text{O}_3\text{-P-OH}_2]^+$. In realtà questo fenomeno non è del tutto chiaro, ma probabilmente avviene la diffusione dei protoni all'interno delle loro rispettive regioni interlayer fra gruppi O_3POH vicini.

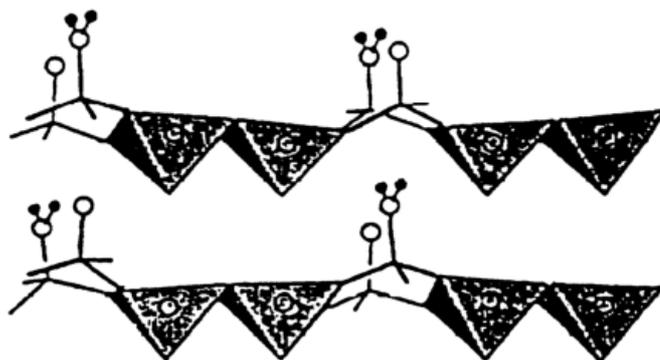


Figura 2.16 Riarrangiamento del precursore disidratato

La perdita di H_2O crea unità $[\text{O}_3\text{P}]^{1-}$ e permette ai layers di condensare completamente in una struttura tridimensionale (fig. 2.17).

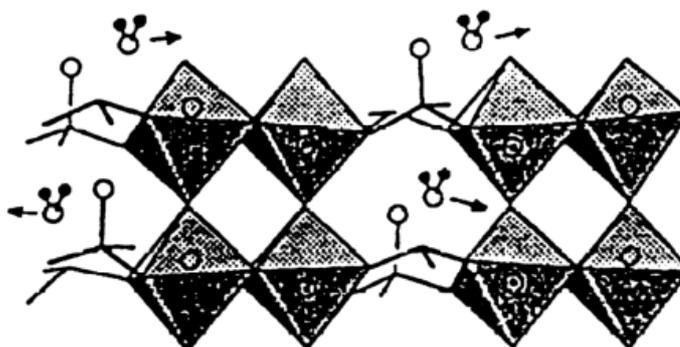


Figura 2.17 Condensazione dei layers del precursore

Le coppie di piramidi a base quadrata del VO_5 di un layer si collegano con quelle di un layer adiacente mettendo in condivisione l'ossigeno apicale e formando così una orientazione dei legami vanadilici di tipo up-down. A questo punto le unità coordinativamente insature $[\text{O}_3\text{P}]^-$ possono dare facilmente inversione attraverso il movimento dell'atomo di P lungo la direzione c (attraverso il piano descritto dai tre atomi di ossigeno basali) al fine di legarsi alle unità $[\text{O}_3\text{-P-O}]^{3-}$, localizzate alternativamente sopra o sotto il layer originale. La figura 2.18 mostra la struttura

interconnessa finale del pirofosfato. In seguito all'inversione di un atomo di fosforo può essere generato un disordine nei nuovi gruppi P_2O_7 creati.

Nell'ambito della teoria di inversione dell'atomo di fosforo proposta da Torardi e Calabrese ²⁴ non sorprende la degradazione della cristallinità o la comparsa di un intermedio amorfo, dal momento che nel range di temperature in cui si verifica la conversione a pirofosfato gli atomi sono in movimento e può svilupparsi un disordine cristallografico ad ampio spettro.

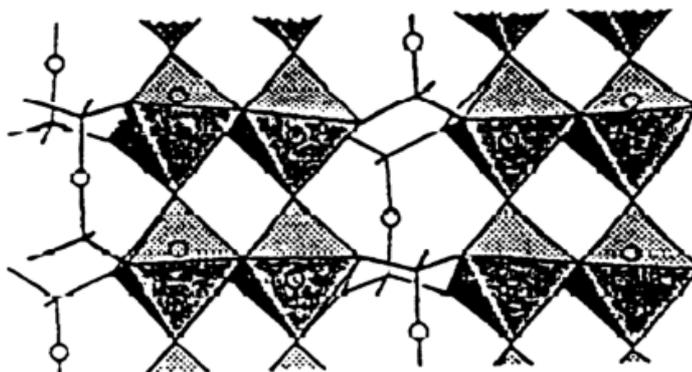


Figura 2.18 Struttura cristallina del pirofosfato di vanadile (VPP)

La costituzione della fase $(VO)_2P_2O_7$ può dipendere da un grande numero di variabili, quali la temperatura, il tempo, l'atmosfera del trattamento di riscaldamento e le proprietà del precursore stesso; in particolare il grado di disordine del precursore genera un disordine associato nel prodotto pirofosfato finale. Va infine notato che la dettagliata descrizione del meccanismo di trasformazione del $VOHPO_4 \cdot 0,5H_2O$ a $(VO)_2P_2O_7$ fornita da Torardi et al. ²⁶ si riferisce ad un caso particolare, in cui il precursore di partenza è preparato in mezzo acquoso (quindi altamente cristallino), la trasformazione avviene senza le interferenze dovute alle reazioni competitive di ossidazione ed i grandi cristalli di ortofosfato acido di vanadile emiidrato sono ottenuti in condizioni particolarmente drastiche e difficilmente applicabili a casi reali. In gran parte della letteratura sono riportati riferimenti relativi alla comparsa, come fase di transizione, di un intermedio amorfo privo di ogni ordine macroscopico: in questi studi, però, il precursore usato deriva dalla sintesi in mezzo organico, per cui il disordine cristallografico mostrato dipende dal contenuto di alcol trattenuto.

2.2.3 Forme cristalline del pirofosfato di vanadile

E' riportato in letteratura scientifica che il pirofosfato di vanadile può cristallizzare in due forme diverse. Bordes e Courtine ²⁷ per primi scoprirono l'esistenza di almeno due

forme cristalline, classificate come γ e β -(VO)₂P₂O₇. La prima struttura si ottiene nella trasformazione del precursore a catalizzatore quando la disidratazione è effettuata con metodologia standard, sia in azoto sia in aria. La seconda si ottiene dalla riduzione di β -VOPO₄ a temperature superiori ai 700°C. La struttura del γ -(VO)₂P₂O₇ possiede una morfologia stratificata, e dà luogo ad alcune linee di diffrazione aggiuntive rispetto al diffrattogramma caratteristico del pirofosfato di vanadile ²⁸. Il ciclo di ossidazione/riduzione del γ -VOPO₄ porta alla formazione del β -VOPO₄ che, in condizioni riducenti, si trasforma in β -(VO)₂P₂O₇. Le due forme cristalline del pirofosfato di vanadile non possono essere interconvertite. Strutturalmente, la forma beta è caratterizzata da una minore esposizione del piano cristallografico (010) rispetto alla forma gamma, (la serie (hkl) nella notazione dei piani cristallografici secondo Miller indica una famiglia di piani paralleli), mentre sono presenti gli altri piani di cleavage come (100), (011) e (110) (Fig. 2.19). Questo giustifica le migliori prestazioni catalitiche, sia in termini di attività che di selettività, della forma gamma: infatti la coppia di ottaedri di vanadio presente sulla superficie del piano (010) costituisce il sito attivo capace di deidrogenare il *n*-butano ad olefina.

Questi concetti sono stati in seguito ripresi da Matsuura e Yamazaki ²⁹, i quali sono riusciti a preparare tre differenti forme cristalline (α , γ , e β -(VO)₂P₂O₇) del pirofosfato di vanadile, usando diverse procedure di preparazione. Questi tre composti differiscono nell'intensità delle linee di diffrazione del piano cristallografico (200), corrispondente a quella che Bordes e Courtine ²⁷ indicano come l'esposizione preferenziale del piano (010). Secondo Matsuura e Yamazaki²⁹, la forma β -(VO)₂P₂O₇ presenta una debole riflessione relativa al piano (200), mentre le forme α e γ , che possiedono diffrattogrammi molto simili, rivelano invece una riflessione più alta, più intensa anche di quella corrispondente al piano (024), e sono caratterizzate da una cosiddetta *thinner lamellar morphology* lungo il piano (200).

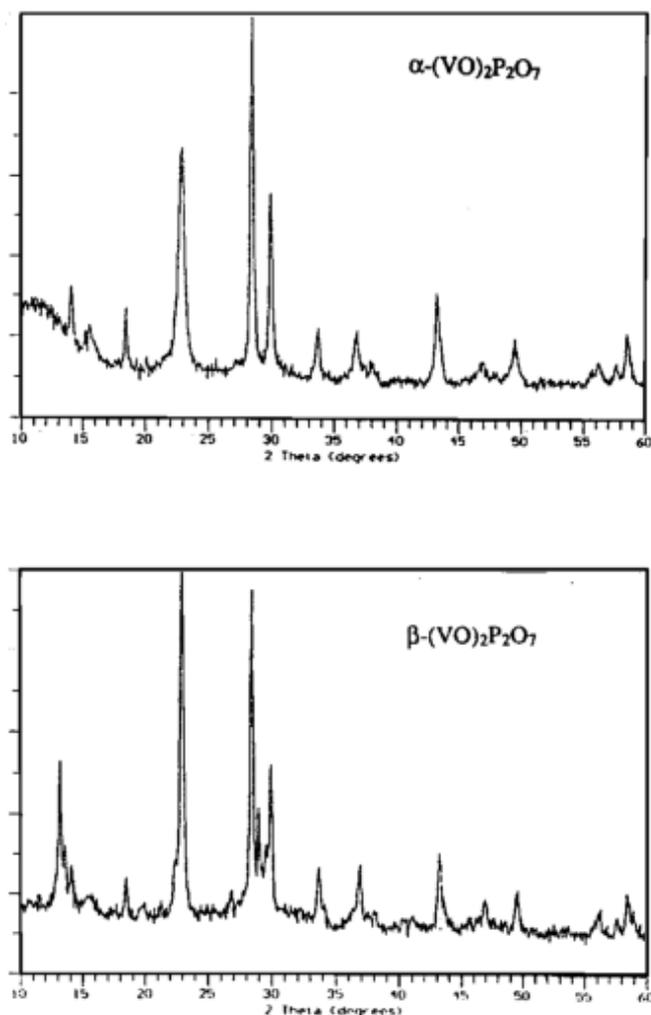


Figura 2.19 Spettri XRD della forma cristallina α e β del $(VO)_2P_2O_7$

Gli spettri IR delle forme α e γ sono simili, mentre quello della forma β presenta uno sdoppiamento della banda relativa allo stretching del legame $V=O$, dovuto alla presenza di due vanadili aventi diversa forza di legame; dato che i due strati nella struttura sono collegati con un legame $O-V=O$, si può supporre che i diversi legami vanadilici riflettano differenze nel riarrangiamento strutturale ^{16, 30}. Mettendo alla prova la reattività delle diverse forme cristalline del pirofosfato di vanadile, gli autori hanno notato che la forma β è la più attiva (raggiunge infatti conversioni dell'82% di n-butano a 360°C), mentre la forma α è la più selettiva e la meno attiva.

2.2.4 Influenza del rapporto P/V

In generale è stato notato che un rapporto P/V superiore all'unità contribuisce ad aumentare l'attività del VPP e la selettività ad AM; la composizione della fase attiva finale del catalizzatore presenta infatti un leggero incremento del rapporto P/V rispetto al

valore stechiometrico del precursore; inoltre tale eccesso di fosforo sembra essere maggiore sulla superficie rispetto al bulk. Si suppone che un alto rapporto P/V stabilizzi lo stato di ossidazione del vanadio nel $(VO)_2P_2O_7$ in condizione di reazione.

Nella figura 2.20 è riportato l'andamento della resa in AM a partire da *n*-butano in funzione del rapporto atomico P/V⁴: un rapporto superficiale P/V minore di uno, genera un catalizzatore attivo ma non selettivo, mentre un largo eccesso di fosforo in superficie produce un catalizzatore poco attivo.

Nel grafico di figura 2.21 vengono riportate le percentuali di V⁵⁺ presente nel catalizzatore dopo calcinazione in aria e le percentuali di V³⁺ presente dopo la riduzione con H₂ in funzione del rapporto P/V del bulk. Entrambi i trattamenti sono stati condotti a 400°C per 30 minuti.

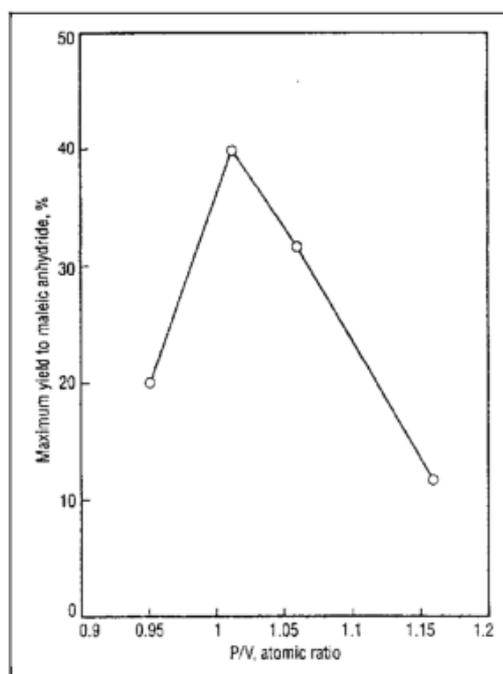


Figura 2.20 Resa in AM in funzione del rapporto P/V

I risultati ottenuti evidenziano la predisposizione del catalizzatore verso l'ossidazione o la riduzione; i catalizzatori con un leggero eccesso di P (P/V=1.05) rappresentano un giusto compromesso che permette di ottenere elevate attività e selettività; nei catalizzatori con un leggero difetto di P (P/V=0.95) l'ossidazione avviene più facilmente rispetto al caso in cui P/V=1, mentre la riducibilità del sistema rimane elevata; per rapporti P/V maggiori di 1.00 sia la riossidabilità che la riducibilità diminuiscono considerevolmente.

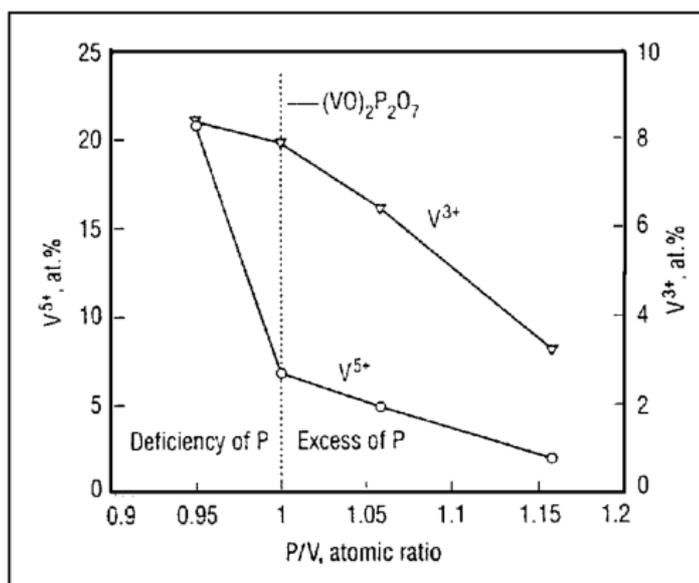


Figura 2.21 Percentuale di V^{5+} in funzione del rapporto P/V

Si è supposto che alte quantità di V^{5+} facciano aumentare l'attività e diminuire la selettività, mentre la scarsa riducibilità di V^{4+} è indice di bassa attività.

È dunque possibile assumere che il rapporto P/V controlla l'attività e la selettività del catalizzatore, influenzando le proprietà redox della superficie catalitica; l'eccesso di fosforo infatti evita l'ossidazione del catalizzatore tramite la formazione, sul profilo del piano (100), di una fase $(VO)(PO_3)_2$ caratterizzata da una bassa ossidabilità, come desunto dalle teorie di Matsuura e Yamazaki²⁸.

Durante il processo catalitico il fosforo può venire perso dalla superficie attraverso reazioni di idrolisi e probabilmente di esterificazione con i prodotti e gli intermedi di reazione; è quindi necessario un ripristino mediante addizioni controllate dei suoi composti nella miscela di reazione.

Un lavoro approfondito sugli effetti del rapporto P/V sulle prestazioni catalitiche di sistemi V/P/O è stato recentemente svolto da Cavani et al.³¹. In un intervallo di temperatura compreso tra 340 e 400°C i catalizzatori preparati con rapporto P/V=1.0 e con rapporto P/V=1.2, danno reattività completamente diverse tra loro; i catalizzatori con leggero eccesso di P mostrano un aumento nella conversione di *n*-butano all'aumentare della temperatura e una leggera diminuzione della selettività in AM; i catalizzatori con P stechiometrico mostrano, invece, un comportamento anomalo: la conversione aumenta nell'intervallo 340-360°C per poi restare costante fino a 400°C e aumentare nuovamente a temperature più elevate; la selettività, invece, ha una caduta a 340°C e presenta un minimo a 360°C e ha un aumento fino a 440°C.

In ogni caso, entrambi i campioni offrono prestazioni simili negli intervalli di temperatura compresi tra 400 e 440°C e tra 320 e 340°C, a prescindere dal rapporto P/V. Il comportamento anomalo del catalizzatore con rapporto P/V=1.0 è quindi dovuto alle modifiche superficiali che si verificano nelle condizioni di reazione: nel range intermedio di temperature, si sviluppa uno strato superficiale molto attivo ma poco selettivo diverso da quello che si forma nelle stesse condizioni sul catalizzatore con rapporto P/V=1.2.

Per motivare le differenze anche significative emerse fra i diversi modelli di fase attiva proposti in letteratura per sistemi VPO sono stati effettuati, su catalizzatori con diverso rapporto P/V, trattamenti di ossidazione od idrolisi superficiale; mediante prove di reattività in condizioni non stazionarie, si è giunti a definire un modello concettuale che correla lo svilupparsi o meno di diversi tipi di fase attiva con la temperatura di reazione ed il rapporto P/V del catalizzatore ³².

Si è visto che con i catalizzatori aventi una quantità stechiometrica di P (P/V=1,0, coincidente col rapporto nel VPP), si ottiene la formazione di una fase attiva dapprima ossidata (α_1 -VOPO₄), quindi molto attiva e poco selettiva, che solo a temperature più alte viene idrolizzata dall'acqua coprodotta in reazione arrivando così alla fase attiva composta da V₂O₅ e specie polifosforiche (fig.2.22); dal punto di vista catalitico questa fase ossidata (ricca di ioni V⁵⁺) è molto più attiva rispetto al VPP (fase attiva a temperature inferiori); questo si traduce nell'ottenimento di conversioni di *n*-butano maggiori rispetto all'andamento atteso (ossia un aumento direttamente proporzionale alla temperatura di reazione), ma allo stesso tempo si ha una diminuzione della selettività ad AM a causa dell'aumento delle reazioni consecutive di combustione.

Quando poi si aumenta la temperatura fino a 440°C, la fase α_1 -VOPO₄ si trasforma in δ -VOPO₄; questa trasformazione è reversibile, solo per i catalizzatori aventi P/V=1,0, infatti ritornando a 380°C il δ -VOPO₄ si trasforma nuovamente in α_1 -VOPO₄; i due fosfati interconvertono e la natura del composto dominante è funzione della temperatura. Al contrario, con i catalizzatori che presentano un eccesso di P si forma già a temperature intermedie fase δ -VOPO₄. Questo spiega il motivo per cui i catalizzatori con eccesso di fosforo sono più selettivi nell'intervallo di temperature intermedio, rispetto ai catalizzatori con una quantità stechiometrica di fosforo.

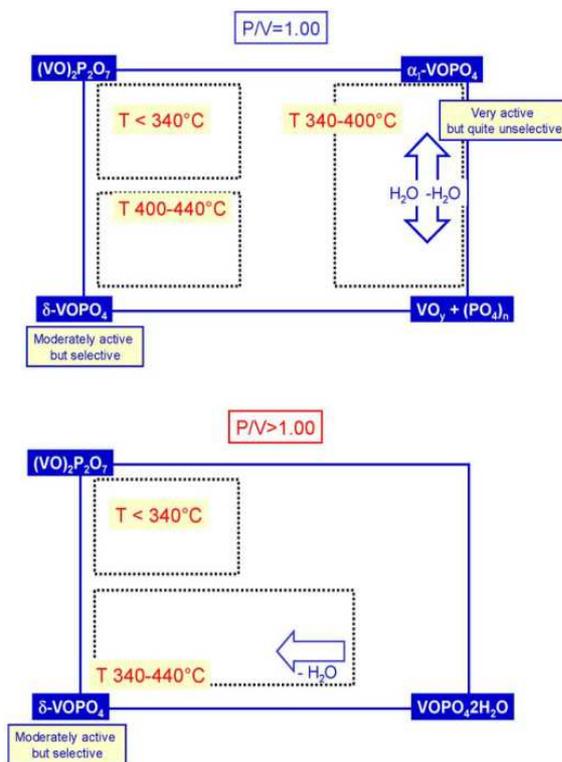


Figura 2.22 Diagrammi che illustrano l'influenza del rapporto P/V sulla natura della superficie attiva ³²

2.2.5 Influenza dello stato di ossidazione medio del vanadio sulle prestazioni catalitiche di $(VO)_2P_2O_7$

Un parametro fondamentale che influenza le prestazioni catalitiche del sistema VPO è rappresentato dallo stato di ossidazione medio del vanadio; sulla superficie del catalizzatore equilibrato possono essere presenti specie V^{3+} e V^{5+} sotto forma di fosfati amorfi o cristallini o di difettosità del pirofosfato di vanadile; la procedura adottata per il trattamento termico è particolarmente importante nel determinare il rapporto tra questi diversi composti all'interno del sistema catalitico.

In generale si ritiene che nei catalizzatori non equilibrati la presenza di piccole quantità di V^{5+} possa avere un effetto positivo sulla selettività in anidride maleica ³³; al contrario, un'alta concentrazione di ioni vanadio ossidati catalizza le reazioni di combustione sia dell'anidride maleica sia del *n*-butano, portando ad una diminuzione di selettività nel prodotto target.

Meno chiaro, invece, è il ruolo di queste specie più o meno ossidate nei catalizzatori equilibrati; infatti, lo stato di ossidazione medio del vanadio nei catalizzatori sottoposti ad un'atmosfera ossidante (povera in idrocarburo) per centinaia di ore può essere leggermente più alto di 4, a causa della presenza di piccole quantità di V^{5+} (attorno

all'1% rispetto al vanadio totale), oppure leggermente inferiore a 4, indicando la presenza di uno 0,5-1% di V^{3+} . E' possibile che queste discrepanze derivino dal fatto che lo sviluppo di specie di vanadio sia ridotte sia ossidate dipenda dalla morfologia del pirofosfato di vanadile (*bulky* o *plate-like*); i piani cristallografici esposti preferenzialmente possono reagire in modo differente verso l'idrocarburo o verso l'ossigeno molecolare. La presenza di un pirofosfato di vanadile totalmente stechiometrico, che non contenga fasi ossidate né ridotte, non esclude la possibilità che queste si sviluppino sulla superficie del catalizzatore in opportune condizioni di reazione. Cavani et al.³⁴, confrontando la reattività e le caratteristiche di alcuni catalizzatori equilibrati con diverso contenuto di V^{5+} , hanno dedotto che le fasi di V^{5+} sono molto reattive: infatti la loro percentuale diminuisce notevolmente in un periodo di tempo molto breve. Inoltre, dai risultati catalitici ottenuti in un intervallo di conversione compreso tra 20 e 60%, si è visto che:

- 1) all'aumentare del contenuto di V^{5+} l'attività specifica aumenta mentre diminuisce la selettività in anidride maleica;
- 2) la diminuzione di selettività per valori crescenti di conversione è più veloce nei catalizzatori ossidati rispetto agli equilibrati.

Invece per quanto riguarda i catalizzatori contenenti specie di V^{3+} sono disponibili poche informazioni. In un recente articolo, Rodemerck et al.³⁵ riportano che catalizzatori con uno stato di ossidazione medio del vanadio compreso tra 3,96 e 4,02 mostrano tutti lo stesso comportamento catalitico, essendo tutti meno attivi di un catalizzatore con stato di ossidazione medio pari a 4,10.

Gai e Kourtakis³⁶ evidenziano come lavorando in condizioni riducenti (alimentazione ricca in idrocarburo) si possano formare delle vacanze anioniche sulla superficie catalitica dovute alla rimozione di O^{2-} reticolare; queste vacanze si possono estendere dalla superficie al bulk del catalizzatore tramite un meccanismo *shear-plane*, fino a raggiungere anche stati di ossidazione del vanadio pari a 3,7 e mantenendo comunque inalterata la struttura principale del pirofosfato di vanadile. L'attività di questi catalizzatori parzialmente ridotti risulta essere maggiore rispetto a quelli non ridotti dal momento che le vacanze anioniche sono siti acidi di tipo Lewis molto forti. In alternativa, è possibile ipotizzare che queste vacanze anioniche siano siti di adsorbimento e di attivazione di O_2 con sviluppo di specie O^- particolarmente efficaci nel processo di attivazione del *n*-butano.

Cavani et al.³⁷ hanno confrontato le caratteristiche chimico-fisiche e la reattività di due catalizzatori contenenti rispettivamente il 9% (campione 1) e il 5% (campione 2) di V^{3+} ottenuti in due modi completamente diversi: nel primo il V^{3+} si è formato durante il trattamento termico in azoto a causa dell'interazione tra il catalizzatore e i composti organici in esso intrappolati, così da condurre ad una distribuzione più omogenea del V^{3+} all'interno del catalizzatore; nel secondo invece, il V^{3+} è originato dall'interazione tra la superficie catalitica e un flusso di idrogeno gassoso.

Dagli spettri FT-IR, XRD e Raman eseguiti su entrambi i campioni si evidenzia che nel primo campione il V^{3+} è presente come fase amorfa, mentre nel secondo come difettosità sviluppate su un pirofosfato di vanadile ben cristallizzato: con il primo campione di catalizzatore si nota una diminuzione iniziale dell'attività (dovuta all'ossidazione del V^{3+}) ed un suo successivo aumento (legato al progressivo aumento di cristallinità del pirofosfato di vanadile inizialmente amorfo); questo aumento di cristallinità spiega anche l'andamento leggermente crescente della selettività in anidride maleica; il secondo campione, sottoposto ad un lungo periodo di equilibratura (a 400°C, alimentando 1,7% di *n*-butano, 17% di ossigeno, inerte a bilancio), mostra un andamento crescente della selettività, mentre la conversione diminuisce progressivamente per aumentare poi nuovamente di pochi punti percentuali.

Questo comportamento conferma il ruolo del V^{3+} come specie particolarmente attiva nella conversione del *n*-butano; la diminuzione della conversione è dovuta alla progressiva ossidazione del V^{3+} a V^{4+} . L'aumento di selettività può essere attribuito semplicemente al minore contributo della reazione consecutiva di combustione dell'anidride maleica correlato ai valori di conversione inferiori.

2.2.6 Influenza della composizione del gas alimentato sulle caratteristiche e sulle prestazioni catalitiche di $(VO)_2P_2O_7$

La composizione della corrente gassosa alimentata e la temperatura di reazione sono i parametri fondamentali che definiscono l'ambiente di reazione ed influenzano fortemente sia le caratteristiche chimico-fisiche sia il comportamento catalitico del pirofosfato di vanadile; in genere, si cerca di lavorare in condizioni tali da mantenere costante l'atmosfera di reazione in contatto con il catalizzatore (soprattutto quando si lavora con reattori a letto fisso).

Lavorando con valori molto alti di tempo di contatto, indicato dal rapporto W/F (dove W è la massa del catalizzatore e F è il flusso del gas alimentato), si verifica invece una variazione significativa delle condizioni di reazione lungo il reattore: col progredire della reazione, il rapporto ossigeno/idrocarburo (dove per idrocarburo si intende non solo il *n*-butano ma anche i prodotti di reazione come buteni, butadiene e anidride maleica) diminuisce in direzione assiale lungo il letto catalitico, perché l'ossigeno viene progressivamente consumato.

Mallada et al.³⁸ hanno cercato di correlare questo aumento del carattere riducente dell'atmosfera di reazione con le proprietà chimico-fisiche e la reattività del catalizzatore. Il sistema utilizzato è mostrato in figura 2.23.

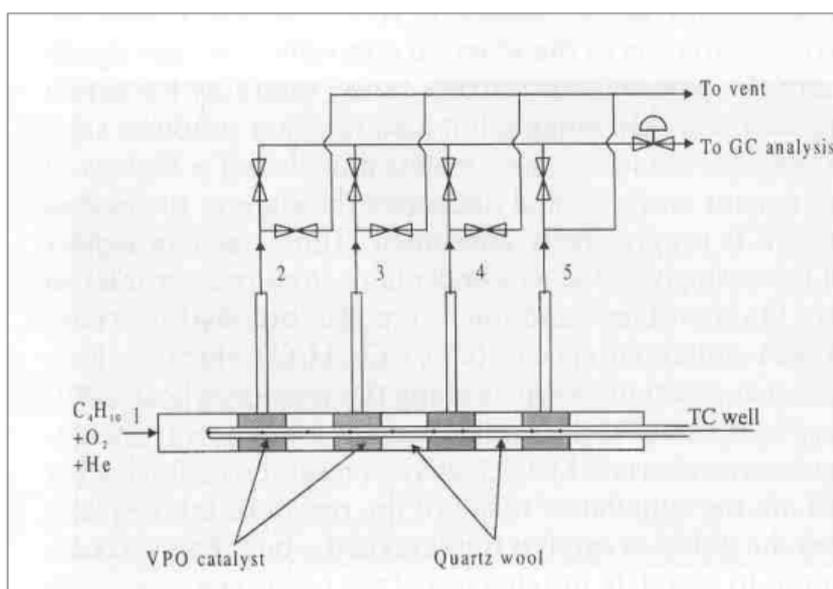


Figura 2.23 Schema del reattore

I risultati ottenuti da Mallada et al. evidenziano che lavorando in condizioni ossidanti si mantengono pressoché omogenee le proprietà catalitiche lungo tutto il reattore e si ottengono prestazioni catalitiche migliori sia in termini di conversione che di selettività in AM; operando invece in condizioni riducenti si verificano variazioni importanti nelle caratteristiche dei campioni di catalizzatore relativi alle diverse posizioni lungo il reattore.

Le caratterizzazioni ottenute mediante HRTEM (*High Resolution Transmission Electron Microscopy*) mostrano che, in condizioni riducenti, si generano difetti dovuti alla perdita di ossigeno reticolare, che è il primo stadio nella trasformazione del $(VO)_2P_2O_7$ in VPO_4 (una fase di V^{3+}).

Gli spettri XRD dei diversi campioni rivelano che, in condizioni ossidanti, la cristallinità del pirofosfato di vanadile si mantiene alta in ogni posizione del reattore mentre, in condizioni riducenti, questa tende a diminuire lungo il reattore a causa di una progressiva disorganizzazione del pirofosfato di vanadile. I risultati ottenuti dalle diverse tecniche di caratterizzazione indicano che lavorare in condizioni riducenti porta alla formazione di un catalizzatore progressivamente ridotto lungo il letto catalitico fino a presentare fasi di V^{3+} in superficie.

Inoltre, Mota et al.³⁹ ritengono che una delle cause di diminuzione della selettività sia la presenza di prodotti carboniosi che, depositandosi sulla superficie catalitica, riducono l'accesso ai siti responsabili della selettività in anidride maleica; un modo per superare questo problema è l'aggiunta di additivi che mantengano alto lo stato di ossidazione del vanadio (probabilmente con la formazione di specifici composti).

Riuscire a risolvere i problemi relativi all'ossidazione del butano condotta in ambiente riducente è molto importante per l'industria: infatti operare con un'alta concentrazione di butano può risultare vantaggioso sia dal punto di vista economico sia della sicurezza. Con concentrazioni di butano pari a 1-2% (solitamente usate nei processi che utilizzano reattori a letto fisso) il recupero del reagente non è economicamente realizzabile e il butano non convertito viene bruciato. L'uso di concentrazioni maggiori di idrocarburo rende possibile il riciclo del butano, riducendo così i costi operativi del processo e aumentando la produttività in anidride maleica a parità di volume; si ottengono inoltre correnti uscenti dal reattore a maggiore concentrazione di AM e ciò ne facilita il recupero. Per lavorare in condizioni di sicurezza è necessario alimentare concentrazioni di butano più alte del limite superiore di infiammabilità; quando però le concentrazioni di butano sono alte (superiori al 5-6%) si ha la formazione di prodotti pesanti⁴⁰. In condizioni di conversione totale di O_2 la reazione di Diels-Alder tra un intermedio insaturo C_4 e AM diventa una reazione competitiva alla produzione di AM, e si ha così la formazione di anidride ftalica e tetraidroftalica.

Alla conversione del *n*-butano contribuiscono anche reazioni omogenee in fase gas, per questo è necessario mantenere lungo tutto il reattore residui di O_2 non convertito. Nel sistema VPO la disponibilità di ossigeno sia in forma molecolare adsorbita sia ionica è regolata da fenomeni di trasferimento di massa e di calore, perciò utilizzando ad esempio materiali con buone capacità termiche (come β -SiC) è possibile ottenere alte rese in AM⁴¹.

Kamiya et al.⁴² hanno cercato di individuare le cause dei problemi relativi alle prove condotte in ambiente riducente confrontando le proprietà catalitiche di tre catalizzatori aventi cristalliti con diversa microstruttura: petali di rosa (catalizzatore A), piatti (catalizzatore B), blocchi (catalizzatore C). Dall'analisi termogravimetrica di questi tre catalizzatori risulta evidente che il catalizzatore A ha una velocità di riduzione e di ri-ossidazione molto più alta rispetto a quella degli altri due catalizzatori, e quindi risulta essere il più attivo e il più selettivo all'aumentare della concentrazione di butano alimentato; le prestazioni di un catalizzatore che lavora in ambiente riducente sono infatti legate principalmente alla ri-ossidazione del catalizzatore. Kamiya ritiene che le migliori proprietà redox del catalizzatore A siano legate ad un maggiore disordine strutturale (evidenziato sia dagli spettri XRD sia dagli spettri IR).

Deve essere considerato che nell'ambiente di reazione vengono prodotti anche composti non idrocarburici contenenti ossigeno come CO, CO₂, H₂O la cui influenza sulle caratteristiche catalitiche è ancora poco nota; studi recenti hanno però dimostrato che aggiungere CO₂ all'alimentazione, in condizioni di butano ricco, ha effetti positivi sulla selettività e resa in AM³⁸; questo risultato è stato dapprima correlato alle migliori proprietà di conduzione del calore di CO₂ e più tardi è stato attribuito all'ossidazione del catalizzatore da parte di CO₂.

Altri importanti effetti da considerare sono le trasformazioni del VPO causate dalla presenza di vapor d'acqua, coprodotto di reazione, che tende ad idrolizzare la fase attiva formando una struttura sulla superficie a due dimensioni contenente una maggiore concentrazione di O (come è stato dimostrato da immagini HRTEM e analisi in-situ XAS e XPS); queste tecniche hanno messo in evidenza sulla superficie del VPO equilibrato la formazione di uno strato non cristallino dello spessore di 1 nm costituito da un ossido binario V_xO_y la cui crescita è impedita dalla presenza di gruppi fosfato^{43, 44}.

Risultati contrastanti sono stati riportati da Gulians et al. che, utilizzando tecniche in-situ Raman e XRD, ha osservato la formazione sul VPO fresco di uno strato disordinato dello spessore di 2 nm che scompare durante l'equilibratura producendo un solido con ottime proprietà catalitiche⁴⁵.

2.2.7 Recenti sviluppi per migliorare il sistema catalitico

Le migliori prestazioni catalitiche riportate in letteratura raggiungono rese molari in AM comprese tra il 53-65%: nei reattori a letto fisso la resa non supera il 65%, nei reattori a letto fluido è leggermente inferiore a causa di fenomeni di back-mixing, con conversioni

del butano non superiori a 85-86%. Risultati migliori si ottengono in reattori con riciclo, in cui la resa è superiore al 70% ⁴⁶. La produzione di AM è limitata da due fattori:

- 1) reazioni parallele di combustione del butano o di ossidazione ad acido acetico e acrilico;
- 2) reazioni consecutive di combustione sull'anidride maleica, importanti soprattutto ad alte conversioni (70-80%); queste sono favorite da formazione di zone calde sulla superficie del catalizzatore (*hot spots*) causati dall'esotermicità della reazione e dalle scarse capacità termiche del sistema catalitico che accelerano le reazioni di formazione dei CO_x.

Sono perciò in continua fase di studio nuovi sistemi per ottimizzare le prestazioni catalitiche, modificando sia le caratteristiche del catalizzatore sia il tipo di reattore. Diversi sono i parametri su cui è possibile intervenire:

- 1) aggiunta di dopanti per migliorare le proprietà redox e acido-basiche del catalizzatore o lo studio di nuove procedure per la preparazione che potrebbero modificare le caratteristiche chimico-fisiche o morfologiche del precursore;
- 2) supportazione della fase attiva utilizzando materiali con buone capacità termiche così da ottenere una migliore distribuzione del calore e minimizzare la presenza di *hot spots*;
- 3) controllo della concentrazione di ossigeno all'interno del letto catalitico in modo da mantenere sempre alto il rapporto idrocarburo-ossigeno.

2.2.7.1 Aggiunta di dopanti

I dopanti per i catalizzatori VPO possono essere classificati in due grandi gruppi:

- Quelli che promuovono la formazione della fase richiesta o evitano la formazione di fasi spurie;
- Quelli che formano soluzioni solide con la fase attiva e regolano l'attività catalitica.

Già a partire dagli anni '80 sono stati investigati i possibili promotori (come Co, Fe e Bi ^{34, 47, 48, 49, 50, 51, 52}), ed oggi, grazie alle più approfondite conoscenze delle proprietà chimico-fisiche del catalizzatore, è possibile comprendere meglio il loro ruolo ed il loro effetto su conversione e selettività. Ad esempio è stato osservato che la presenza di Co

agisce sulle proprietà superficiali modificando le proprietà redox del catalizzatore VPO, apportando un più facile desorbimento di AM e una più alta selettività.

L'effetto del drogaggio del Fe è stato comparato a quello del Co in un'alimentazione povera di butano: entrambi i droganti migliorano la selettività in AM, ma il Co decresce la conversione del *n*-butano mentre il Fe l'aumenta. Questo comportamento può essere spiegato da una diversa dispersione delle fasi VOPO₄/VPP durante il periodo di attivazione del precursore.

Tra i dopanti più studiati recentemente spicca il Nb^{53, 54, 55}, il quale è in grado di promuovere l'attività del catalizzatore generando dei difetti superficiali con carattere acido secondo Lewis, in grado di facilitare l'attivazione dell'alcano.

I risultati relativi all'utilizzo di diversi dopanti riportati nelle più recenti pubblicazioni sono illustrati in tabella 2.3.

DOPANTI	EFFETTI	VANTAGGI
Co, Co/V0,77%	Idrocarburo ricco C 15→25% S 0→11%	Controlla il rapporto ottimale V ⁵⁺ /V ⁴⁺ ; rende stabile la fase amorfa Co/V/P/O.
Co, Co/V 13%	C 55→79 e S 43→35%	Ottimizza sulla superficie i siti acidi di Lewis.
Ce+Fe	C 44→60% e S 63→66%	Incrementa le proprietà redox.
Fe, Fe/V 0,08	Incrementa l'attività catalitica	La velocità di riossidazione è aumentata; Fe si sostituisce al V del pirofosfato di vanadile.
Ga; Ga/V 0,10	C 22→73% e S 55→51%	Aumento dell'area superficiale; aumento dell'attività intrinseca.
Nb, 0,25% in peso	C 20→17% e S 35→53%	Aumenta l'acidità superficiale; favorisce il desorbimento di A.M.
Nb, Nb/V 0,01	C 58→75% e S70→70%	Nb genera difettività superficiali; sviluppa una superficie più ossidata.

Tabella 2.3 C = conversione, S = selettività per un catalizzatore non dopato→catalizzatore dopato in condizioni di reazione standard

2.2.7.2 Sistemi supportati

Per migliorare le prestazioni dei catalizzatori utilizzati nelle reazioni di ossidazione, sono stati studiati sistemi in cui la fase attiva è dispersa sulla superficie di ossidi quali SiO₂, TiO₂, Al₂O₃. In genere il supporto utilizzato deve soddisfare alcune requisiti:

- Buone proprietà meccaniche in modo da rendere il catalizzatore più resistente alle abrasioni e agli urti;
- Alta conducibilità termica in modo da evitare la formazione di *hot spots* superficiali, che portano alla produzione di CO_x;
- Area superficiale non eccessivamente alta in modo da evitare lunghi tempi di permanenza dei reagenti all'interno dei pori del catalizzatore, che portano a reazioni successive di ossidazione totale;
- Inerzia chimica nei confronti dei reagenti e della fase attiva in modo da non alterare le prestazioni catalitiche.

Ledoux et al.^{56, 57} hanno studiato l'impiego di nuovi supporti che avessero buone proprietà di trasferimento di calore come β-SiC, Si₃N₄ e BN. Essi hanno una conducibilità termica rispettivamente di:

140-270 Wm⁻¹K⁻¹ per β-SiC

6 Wm⁻¹K⁻¹ per Si₃N₄

31 Wm⁻¹K⁻¹ per BN

Questi supporti hanno un'area superficiale adeguata (β-SiC presenta area superficiale $\geq 20 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), sono inerti chimicamente nei confronti del precursore e del pirofosfato di vanadile (a differenza di altri supporti studiati che alterano le proprietà chimiche della fase attiva)^{58, 59} e sono in grado di controllare la temperatura sulla superficie del catalizzatore incrementando la produzione di AM in reattori a letto fisso. Catalizzatori a base di VPO supportati da β-SiC (30% in peso di fase attiva) hanno una selettività in AM per alte conversioni di *n*-butano superiore rispetto al catalizzatore non supportato. In particolare operando in condizioni di butano ricco si raggiungono le migliori prestazioni mai documentate in queste condizioni: a 485°C la conversione del butano è del 72% e la selettività in AM è del 54%.

2.2.7.3 Utilizzo di reattori a membrana

I reattori a membrana hanno il principale vantaggio di separare l'alimentazione dell'idrocarburo e dell'ossigeno con l'ausilio di una membrana ceramica, potendo controllare così la concentrazione di O₂ lungo tutto il letto catalitico e permettendo di lavorare con miscele altrimenti infiammabili⁶⁰. Santamaria et al.^{61, 62} hanno studiato un tipo di membrana mesoporosa costituita da tubi di Al₂O₃ impregnati con sol di silice (o con boemite) e sali di Li per ridurre l'acidità: la membrana permette la permeazione del flusso di O₂ ed evita la retropermeazione dell'idrocarburo. Esistono varie configurazioni di reattori, le principali sono:

- reattori a membrana inerte: O₂ passa all'interno di tubi in cui il catalizzatore è impaccato;
- reattori a flusso esterno: O₂ fluisce all'esterno dei tubi su cui è impaccato il catalizzatore. Le rese maggiori sono del 14% con una alimentazione in entrata di n-butano del 10%.

Questi lavori sono stati eseguiti in collaborazione con Haldor Topsoe che ha realizzato un reattore pilota a membrana.

2.2.8 Nuovi sistemi catalitici

2.2.8.1 Fasi VOPO₄·2H₂O e α₁-VOPO₄

Il fosfato di vanadile diidrato (VOPO₄·2H₂O), sintetizzato col metodo VPD visto in precedenza, presenta una struttura tetragonale ed è composto da strati in cui sono alternati tetraedri PO₄ legati ad ottaedri distorti VO₆ i quali hanno in condivisione con i tetraedri gli ossigeni equatoriali; uno degli ossigeni assiali appartiene al vanadile e l'altro alla molecola d'acqua intercalata coordinata al vanadio. L'arrangiamento delle molecole d'acqua nel fosfato di vanadile diidrato VOPO₄·2H₂O è illustrato in figura 2.24. Nella struttura la prima molecola di acqua (W₁) è esattamente legata ad un atomo di vanadio dell'ottaedro, in posizione opposta al legame corto V=O. I legami a idrogeno W₂-W₁ sono più deboli rispetto ai legami W₂-O di PO₄⁶³.

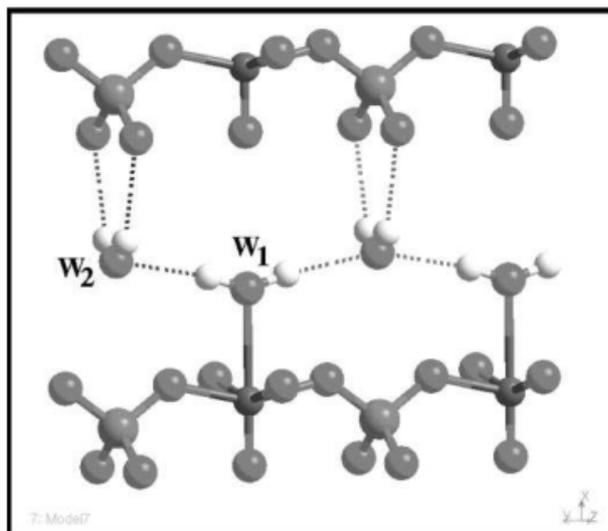


Figura 2.24 Posizione delle molecole di acqua adiacenti agli strati di VOPO₄ nel VOPO₄·2H₂O ⁶³

Lo spettro IR del fosfato di vanadile anidro α_1 -VOPO₄, la cui struttura è riportata in figura 2.25, differisce molto dallo spettro del fosfato di vanadile diidrato (VPD). L'assenza di acqua nella struttura anidra porta ad uno spostamento della banda del vanadile V=O ad energia maggiore come si può verificare dalla Tabella 2.4 ⁶³.

	α_1 -VOPO ₄ (cm ⁻¹)	VOPO ₄ ·2H ₂ O (cm ⁻¹)
V=O stretching	1035	995
ν_1 (H ₂ O)	3592	3294
ν_1 (PO ₄)	959	947

Tabella 2.4 Assegnazione delle bande di vibrazione osservate per le due fasi. α_1 -VOPO₄, VOPO₄·2H₂O ⁶³

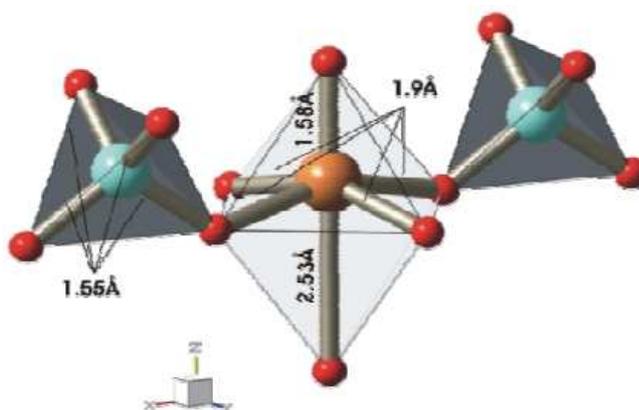


Figura 2.25 Struttura del reticolo cristallino tetragonale dell' α_1 -VOPO₄ ortofosfato di vanadile ⁶⁴

Le differenze tra le forme allotropiche di VOPO_4 sono principalmente dovute ai diversi arrangiamenti degli ottaedri all'interno degli strati oppure relativi ai tetraedri. Nella struttura tetragonale, della fase $\alpha_1\text{-VOPO}_4$ (fig.2.25) i legami $\text{V}=\text{O}$, contenenti gli ossigeni assiali, sono diretti verso l'interno dello strato composto da catene alternate di ottaedri e tetraedri, questi sono legati tra di loro sul piano equatoriale tramite i quattro ossigeni equatoriali di VO_6 e due ossigeni di PO_4 formando così lo strato ("layer"), mentre gli ossigeni assiali di VO_6 (un legame corto $\text{V}=\text{O}$ ed uno più lungo $\text{V}-\text{O}$) si legano all'ottaedro dello strato superiore e a quello dello strato inferiore.

La struttura della fase $\delta\text{-VOPO}_4$ (fig. 2.26) è stata spiegata da Bordes e Volta come ortorombica ed è costituito da infinite catene polari di ottaedri VO_6 che hanno in condivisione gli ossigeni posti ai vertici, i quali creano uno scheletro $[\text{V}=\text{O}\cdots\text{V}=\text{O}\cdots]$. Le catene si trovano parallele le une alle altre all'interno di uno strato, ma l'orientamento degli strati adiacenti è tra di loro perpendicolare. Ogni ottaedro VO_6 condivide un singolo vertice equatoriale con quattro tetraedri PO_4 e viceversa. Ogni gruppo fosfato è connesso a quattro catene differenti di ottaedri, formando una rete tridimensionale.

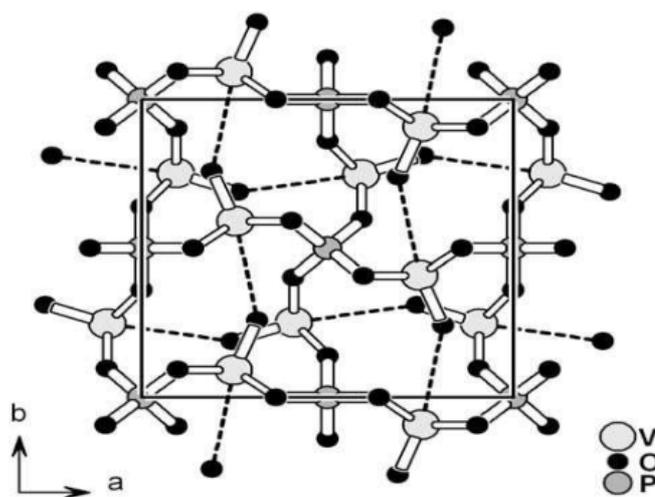


Figura 2.26 Struttura cristallina del $\delta\text{-VOPO}_4$ ⁶⁵

Rispetto alla maggior parte dei polimorfi VOPO_4 , la struttura $\delta\text{-VOPO}_4$, dispone di una distanza tra $\text{V}\cdots\text{O}$ insolitamente lunga, pari a 3,1 Å. Inoltre l'angolo del legame $\text{O}=\text{V}\cdots\text{O}$ di 168° si discosta significativamente da quello delle altre fasi indicando una struttura più tesa degli altri polimorfi VOPO_4 ; ciò potrebbe spiegare la reattività del $\delta\text{-VOPO}_4$ per quanto riguarda l'idratazione.

Recentemente Bruckner et al.⁶⁵ hanno paragonato le due strutture proposte dai gruppi di E. Bordes e J. C. Volta ed hanno concluso che l'attuale struttura della fase $\delta\text{-VOPO}_4$

differisce in modo significativo dalle previsioni originarie per diversi aspetti, ma soprattutto è tetragonale, come quella delle fasi VPD, α_I -VOPO₄ e α_{II} -VOPO₄; il primo modello prevedeva coppie di ottaedri VO₆ che condividevano uno spigolo, motivo simile a quello della struttura del VPP; in realtà ora risulta chiaro che nessuna delle fasi VOPO₄ ha una struttura in cui vengono condivisi gli spigoli. La sola connessione tra gli ottaedri VO₆ si ha mediante condivisione di un vertice, che è realizzato attraverso l'interazione asimmetrica vanadile V=O---V che porta alla formazione di catene infinite di ottaedri che condividono il vertice in trans.

Il secondo modello prevedeva una relazione con le fasi α_I e α_{II} -VOPO₄. Si supposeva quindi una struttura in cui le catene [V=O---V=O---]_x siano parallele e trascurando l'interazione V---O dovrebbe risultare un reticolo in due dimensioni; le caratteristiche di questo reticolo permettono una ricca idratazione e intercalazione che è la ragione per cui si è ipotizzata questa struttura per la fase δ -VOPO₄.

Comunque l'attuale struttura proposta per la fase δ -VOPO₄ prevede non solo orientazioni parallele delle catene, ma anche perpendicolari. Quindi anche trascurando l'interazione V---O resta intatta la struttura tridimensionale.

2.2.8.2 Catalizzatori a base di VPP drogati con Niobio.

Il niobio, se utilizzato come dopante per il VPP, conduce ad un miglioramento nelle prestazioni catalitiche per la reazione di ossidazione selettiva di *n*-butano ad AM⁶⁶. Il tal caso può avvenire la formazione di una soluzione solida tra il VPP e l'elemento drogante per formare composti del tipo ((VO)_xM_{1-x})₂P₂O₇ in cui M indica l'elemento promotore. Il niobio migliora le prestazioni catalitiche del VPP provocando:

- L'aumento di attività (correlata alla presenza di forti siti acidi di Lewis) e di selettività in AM;
- La diminuzione del tempo di attivazione del catalizzatore;
- Il controllo del rapporto superficiale V⁵⁺/V⁴⁺.

Il niobio, come elemento drogante del VPP, favorisce anche un certo quantitativo di fase ossidata sulla superficie catalitica, ed anche per questo potrebbe esserci una correlazione tra quest'elemento e la formazione di fase δ -VOPO₄.

Il niobio ed il vanadio, appartenendo al quinto gruppo dei metalli di transizione, possiedono tre stati di valenza stabili, 3+, 4+ e 5+ per cui possono formare con composti misti di diverso tipo quali VNbO₄ (in cui il vanadio è presente prevalentemente come

ione V^{3+} e il niobio come ione Nb^{5+}), $VNbO_5$ (in cui entrambi gli ioni sono presenti nello stato di ossidazione +5) ed ossidi misti con rapporti non equiatomici.

Il niobio è il drogante ottimale proprio perché come ione ospite influenza le caratteristiche di reattività dello ione ospitante formando con esso composti intermetallici a composizione definita.

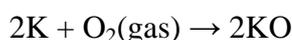
L'aggiunta di Nb^{5+} e l'incorporazione di questo nella struttura del VPP può favorire la formazione di ioni V^{3+} , ma può anche creare una soluzione solida tra il pirofosfato di vanadile e l'ortofosfato di niobio per dare $[(VO)_{2-x}Nb_x^{5+}(P_2O_7)_{1-x}(PO_4)_2]^{67}$. Il niobio potrebbe entrare in struttura anche come Nb^{4+} . Inoltre una ricerca sul tipo di composti misti che si formano tra i due ioni, ha evidenziato che esiste la possibilità di formazione di fosfati misti di V^{5+} ed Nb^{5+} in un ampio intervallo di composizione con formazione di $(VO)_{1-x}(NbO)_xPO_4$. Lo ione Nb^{5+} , se presente in alte concentrazioni e quindi non entrando in struttura con il VPP, può generare in superficie fosfato di niobio $NbOPO_4$. L'effetto di questo promotore può essere dovuto al fatto che $NbOPO_4$ è isostrutturale a $VOPO_4$.

2.3 Meccanismo e schema di reazione

2.3.1 Meccanismo di reazione

Il catalizzatore utilizzato per l'ossidazione selettiva di *n*-butano ad AM segue un meccanismo redox chiamato ciclo di Mars Van Krevelen. Tale ciclo catalitico prevede due fasi: uno stadio di riduzione in cui gli ioni ossigeno del reticolo cristallino sono utilizzati per ossidare il *n*-butano ad AM mentre gli ioni V^{4+} del pirofosfato di vanadile sono ridotti a V^{3+} , ed uno stadio di riossidazione del catalizzatore ad opera dell'ossigeno gassoso coalimentato.

In particolare il catalizzatore cede 7 ioni O^{2-} : 4 di essi vanno a formare H_2O , coprodotto di reazione, ed altri 3 vengono inseriti selettivamente nella molecola di *n*-butano per formare AM; l'ossigeno molecolare adsorbito sulla superficie è probabilmente responsabile delle reazioni di ossidazione non selettiva. Il ciclo catalitico può essere così schematizzato:



dove R-C e R-C-O sono rispettivamente il reagente e il prodotto di reazione, mentre KO e K sono la forma ossidata e ridotta del catalizzatore.

Allo stato stazionario la velocità di riduzione del catalizzatore dovrebbe eguagliare quella di riossidazione, ma generalmente ciò non avviene; quale delle due prevale sull'altra dipende dalle condizioni di reazione. È stato verificato che i catalizzatori VPO reagiscono seguendo effettivamente questo meccanismo redox effettuando delle prove catalitiche in condizioni anaerobiche, ossia inviando sul catalizzatore solo l'idrocarburo; in tali condizioni, seguendo il ciclo di Mars – van Krevelen, il *n*-butano si trasforma selettivamente in anidride maleica consumando l'ossigeno superficiale (O^{2-}) del catalizzatore. Le vacanze create dal consumo di ossigeno vengono riempite dall'ossigeno contenuto nel *bulk* del catalizzatore finché la reazione non si blocca a causa dell'eccessiva riduzione del catalizzatore.

Gulians ⁶⁸ riporta alcune ricerche sull'ossidazione di *n*-butano con catalizzatori VPO supportati in condizioni spinte di reazione e ad alta conversione di butano (riproducendo le condizioni industriali). In tutti i casi si ottenevano sia prodotti di ossidazione parziale quali anidride maleica sia prodotti di ossidazione totale quali CO_x ; inoltre l'andamento della reazione di ossidazione parziale era proporzionale alla presenza di $V^{5+}=O$ e quindi in accordo con il meccanismo di Mars-Van Krevelen, che vede l'ossigeno $V=O$ terminale attivo. Recenti studi riguardo alle proprietà elettroniche del pirofosfato di vanadile superficiale, condotti usando il metodo DFT o il modello del cluster, eseguiti da Hodnett et al. ^{69, 70, 71, 72}, concludono che il V superficiale agisce come sito di chemioadsorbimento mentre gli ossigeni nucleofili terminali P-O rendono selettiva la oxo-funzionalizzazione del reagente.

2.3.2 Natura dei siti attivi

Uno dei principali problemi delle reazioni di ossidazione è associato al tipo di sistema catalitico da utilizzare per ottenere il prodotto desiderato con buona selettività; ciò è legato essenzialmente a due aspetti:

- il prodotto desiderato è più reattivo del reagente e di conseguenza la reazione procede fino alla formazione di CO_x ;
- la bassa reattività delle paraffine necessita di condizioni di reazione drastiche e di catalizzatori in grado di promuovere un meccanismo di attivazione selettiva.

Una selettività accettabile si può ottenere solo mediante l'utilizzo di catalizzatori multifunzionali (ossia dotati di proprietà sia acide sia redox) che riescano sia ad attivare il legame C-H che ad effettuare l'ossidazione multielettronica e l'inserzione di ossigeno, oltre a permettere un veloce desorbimento del prodotto desiderato ⁷³. Il sistema catalitico VPP è in grado di catalizzare diversi tipi di reazione (Tabella 2.5).

Reagente	Prodotto	Tipo di reazione
Acido isobutirrico Cicloesano Anidride succinica Anidride esaidroftalica Paraffine	Acido metacrilico Benzene Anidride maleica Anidride ftalica Olefine	Deidrogenazione ossidativa
Olefine 2,5-diidrofurano Anidride tetraidroftalica	Diolefine Furano Anidride ftalica	Ossidazione allilica (estrazione di H o inserzione di O)
Benzene Naftaline	Anidride maleica Naftochinone	Inserzione 1,4-ossigeno
Metacroleina O-xilene Butadiene Furano	Acido metacrilico Anidride ftalica Furano Anidride maleica	Inserzione elettrofilica di ossigeno

Tabella 2.5 Classi di reazioni catalizzate dal pirofosfato di vanadile

È quindi molto probabile che le elevate attività e selettività mostrate dal catalizzatore in queste reazioni siano dovute alle tante proprietà che esso possiede ⁷⁴:

- siti capaci di realizzare deidrogenazioni ossidative di paraffine, pur non essendo questo catalizzatore il migliore per la sintesi di olefine leggere da paraffine;
- centri capaci di effettuare ossidazioni alliliche con elevata selettività; per questo motivo il pirofosfato di vanadile non produce olefine con alta selettività durante l'ossidazione delle paraffine: il desorbimento delle olefine intermedie non è veloce e queste sono subito trasformate nei prodotti ossigenati;
- centri in grado di inserire ossigeno in substrati ricchi di elettroni;
- centri acidi capaci di attivare le paraffine, facilitare il desorbimento dei prodotti acidi e accelerare le trasformazioni specifiche su intermedi reattivi ⁷⁵;
- centri in grado di favorire le reazioni di condensazione bimolecolari non direttamente acido-catalizzate, ma accelerate da una corretta geometria dei siti sui quali le molecole si adsorbono. Questa proprietà è importante nel meccanismo di formazione di AM da *n*-pentano ^{76, 77}.

Natura dei siti attivi sulla superficie del $(VO)_2P_2O_7$
Siti acidi di Lewis e di Brönsted
Coppia redox ad un elettrone : V^{5+}/V^{4+} , V^{4+}/V^{3+}
Coppia redox a due elettroni : V^{5+}/V^{3+}
Ossigeni a ponte nei gruppi V-O-V e V-O-P
Ossigeni terminali nei gruppi $(V=O)^{3+}$, e $(V=O)^{2+}$
Ossigeni molecolari adsorbiti: specie η^1 -peroxo e η^2 -superperoxo

Tabella 2.6 Siti attivi nel catalizzatore pirofosfato di vanadile

Le specie di siti attivi presenti sulla superficie del $(VO)_2P_2O_7$ sono schematizzate in tabella 2.6 e si possono classificare in:

Siti acidi di Lewis: sono stati identificati attraverso l'analisi FT-IR di molecole basiche adsorbite. La maggior parte dei siti acidi presenti è di tipo Lewis (il loro numero è quasi il doppio di quello di Brönsted). I siti acidi di Lewis vengono attribuiti a ioni vanadio coordinativamente insaturi presenti alla sfaldatura dei piani paralleli al piano (100). Nei catalizzatori preparati in un mezzo organico i siti di Lewis sono più attivi di quelli osservati nei catalizzatori preparati in un mezzo acquoso. Il ruolo dei siti acidi di Lewis è quello di estrarre, con un ossigeno basico, due atomi di idrogeno da due gruppi $-CH_2-$ della paraffina mediante un meccanismo concertato ⁴. L'intermedio olefinico così formato viene velocemente ossidato ad anidride maleica dagli atomi di ossigeno circostanti.

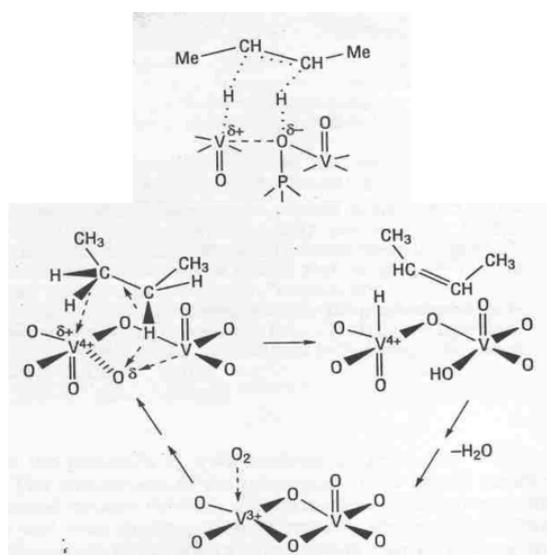


Figura 2.27 Meccanismo per l'attivazione del n-butano su $(VO)_2P_2O_7$

Siti acidi di Brönsted: sono stati determinati attraverso spettroscopia FT-IR ed attribuiti ai gruppi P-OH, appartenenti a legami P-O rotti in posizione terminale nei tetraedri di fosforo. Le principali funzioni dei gruppi P-OH superficiali sono ^{4, 78}:

- facilitare la rimozione di H favorendo lo spostamento di H verso i siti di formazione e di desorbimento di H₂O;
- facilitare il desorbimento di AM, evitando reazioni consecutive di ossidazione totale;
- attivare i legami C-H.

Specie V⁵⁺: lo stato di ossidazione del vanadio nel bulk del catalizzatore è +4, ma in superficie può essere presente una quantità di vanadio ossidato compresa tra il 20 ed il 100% del vanadio totale superficiale, e questo dipende dai metodi di preparazione del catalizzatore (per esempio la calcinazione in aria favorisce la formazione di VOPO₄), dai differenti drogaggi e dalle condizioni di reazione. Le specie V⁵⁺ isolate e le specie (V=O)³⁺ partecipano all'inserzione dell'ossigeno nelle paraffine attivate per dare anidride maleica, ma provocano anche l'ossidazione totale a CO e CO₂. Per ottenere le migliori prestazioni è stato stimato da Volta e al. che il rapporto ottimale V⁵⁺/V⁴⁺ deve essere di 0,25 ^{79, 80, 81, 82, 83}.

Specie V⁴⁺: sono responsabili dell'attivazione del butano. La specie (V=O)²⁺, presente in corrispondenza delle sfaldature dei piani (100), è coinvolta nell'estrazione di H dalla paraffina e nell'ossidazione allilica ⁴. Ebner e Thompson hanno suggerito che le specie V⁴⁺ siano coinvolte nella reazione di inserzione dell'ossigeno sul butadiene con la formazione di specie cicliche a 5 elementi.

Specie V³⁺: il suo ruolo è difficile da spiegare univocamente; è chiaro che la formazione di composti V³⁺/P/O è dannosa per la selettività, ma la generazione di una piccola quantità di queste specie e quindi delle vacanze anioniche associate può avere un ruolo positivo sull'attività catalitica ^{84, 85, 86, 87}. La quantità di specie V³⁺ presente è funzione del tipo di trattamento termico e della quantità di composti organici trattenuti dal precursore.

Specie V-O-P: sono coinvolte nella deidrogenazione del butano attivato (e di buteni adsorbiti) a butadiene e nelle reazioni di inserzione dell'ossigeno sulle specie cicliche a cinque elementi.

Ossigeno molecolare adsorbito: l'ossigeno molecolare adsorbito sulla superficie del catalizzatore non è selettivo in quanto tende a formare specie elettrofile che portano all'ossidazione totale del butano. L'ossigeno molecolare può essere adsorbito in due modi diversi, la specie η^1 -superossido e la specie η^2 -perossido; queste, interagendo con un gruppo V=O adiacente, possono probabilmente partecipare all'attivazione del butano⁸⁸.

In fig. 2.28 sono rappresentati i diversi tipi di siti attivi del $(VO)_2P_2O_7$

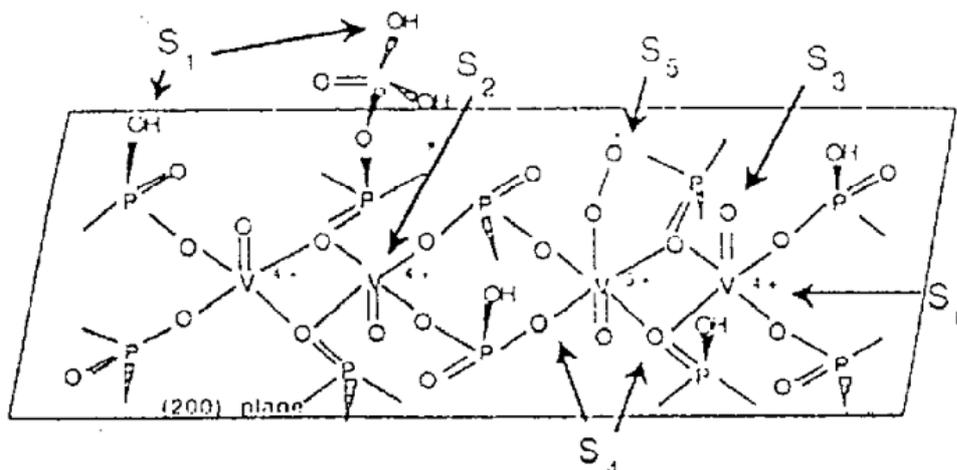


Figura 2.28 Siti attivi presenti sul pirofosfato di vanadile: (S1) siti acidi di Bronsted; (S2) siti acidi di Lewis; (S3) ossigeni terminali; (S4) ossigeni a ponte; (S5) siti η^2 -superossido o η^1 -perossido; (S6) coppie redox V^{5+}/V^{4+}

2.3.3 Schema di reazione

Lo studio dello schema di reazione risulta particolarmente difficoltoso a causa dell'assenza di sottoprodotti che possano fornire informazioni sugli intermedi possibili, anche perché questi hanno una reattività maggiore di quella del n-butano e sono quindi convertiti ad anidride maleica prima che abbiano il tempo di desorbire in fase gas. Molti aspetti relativi al meccanismo di formazione di AM non sono pertanto ancora conosciuti e quindi è possibile formulare solo ipotesi riguardo allo schema di reazione. In letteratura sono stati proposti numerosi schemi di reazione; quello più accreditato prevede che la trasformazione di n-butano ad AM avvenga secondo stadi successivi di deidrogenazione ossidativa e ossidazione per inserzione di ossigeno, schematizzati in fig.2.29^{4, 6, 89}:

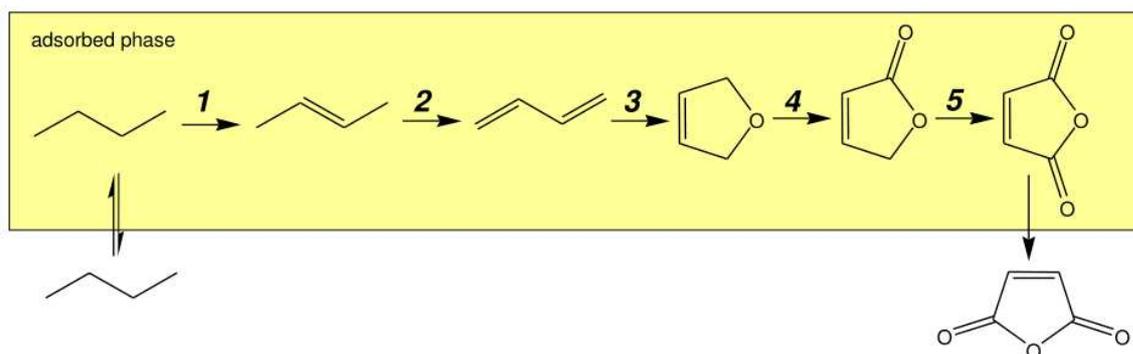
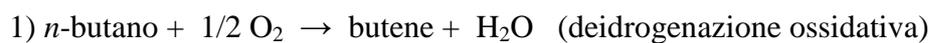


Figura 2.29 Schema di reazione



Il *rate determining step*, ovvero lo stadio determinante la velocità di reazione è la deidrogenazione ossidativa del *n*-butano a buteni, ossia l'attivazione del substrato saturo. Questo meccanismo è stato confermato attraverso l'isolamento di alcuni prodotti ottenuti in condizioni inusuali (ad alti rapporti idrocarburo/ossigeno ed a bassi tempi di contatto)^{90, 91, 92}.

Mediante prove condotte da Kubias et al.³⁵ a pressione inferiore a quella atmosferica sono stati individuati alcuni intermedi della trasformazione che risultano effettivamente essere *n*-buteni, butadiene e furano. Inoltre gli intermedi olefinici sono ritenuti essere i primi prodotti nelle reazioni di trasformazione di alcani C₃-C₅ ai corrispondenti composti ossigenati⁹¹.

Per ottenere un'alta selettività in AM il catalizzatore VPO deve promuovere le reazioni di deidrogenazione ossidativa e di inserzione di ossigeno nella giusta sequenza; in particolare, la velocità di deidrogenazione deve essere maggiore di quella di inserzione di ossigeno nei buteni; infatti, per ottenere anidride maleica, l'intermedio olefinico deve subire una deidrogenazione ossidativa che lo trasformi in un composto di tipo dienico adsorbito. Se invece la reazione di inserzione di ossigeno fosse più veloce potrebbero formarsi composti come crotonaldeide, metilvinilchetone, prodotti di rottura ossidativa del doppio legame carbonio-carbonio, tutti potenziali precursori di CO_x.

Nuove informazioni riguardo lo schema di reazione sono fornite da analisi in situ tramite spettroscopia FT-IR, una delle poche tecniche in grado di studiare le specie adsorbite

sulla superficie del catalizzatore in ambiente di reazione ⁹³; a causa della complessità della reazione, anche sfruttando tale tecnica è molto difficile identificare tutti i possibili intermedi adsorbiti partendo solo da *n*-butano. Sono state perciò condotte delle prove facendo adsorbire sulla superficie del VPO composti attesi come possibili intermedi come 1-butene, 1,3-butadiene, furano, anidride maleica; da questi studi si è concluso che già a basse temperature (inferiori a 100°C) il *n*-butano è attivato sulla superficie del VPO e forma composti insaturi come buteni e 1,3-butadiene; le specie adsorbite predominanti per l'ossidazione di *n*-butano sono composti carbonilici insaturi non ciclici che sono i precursori nella formazione di AM.

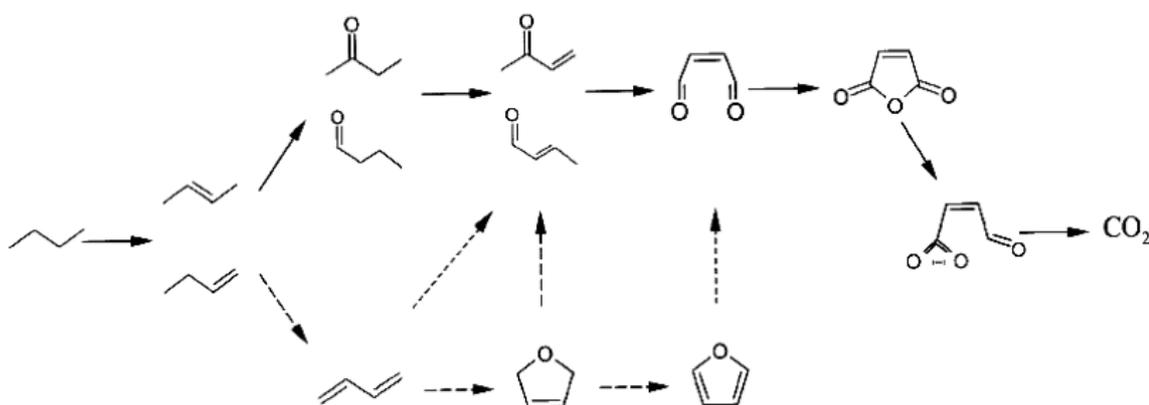


Figura 2.30 Schema di reazione per la formazione di anidride maleica attraverso intermedi carbonilici

Nella figura 2.30 è proposto uno schema di reazione che prevede l'attivazione dell'alcano sulla superficie del VPO con formazione di composti olefinici (questi appaiono essere i primi intermedi di reazione); successivamente l'ossidazione di questi composti insaturi produce intermedi carbonilici non ciclici che subiscono inserzione di O e ciclizzazione formando AM. Recenti calcoli computazionali ^{69, 70, 71, 72} hanno trovato una grande differenza nell'interazione tra 1-butene e VPO e tra *n*-butano e VPO; questo potrebbe indicare che il butene in realtà non è un intermedio di reazione.

2.4. Reagenti alternativi per la sintesi di Anidride maleica

Nonostante il processo di produzione industriale di anidride maleica sia utilizzato da numerosi anni, vi è attualmente un notevole interesse per lo sviluppo di nuove vie sintetiche a partire da molecole alternative al *n*-butano. Diversi studi sono stati condotti sulla reazione di ossidazione selettiva di *n*-pentano ad AM, catalizzata da pirofosfato di vanadile, ed in particolare si è cercato di correlare l'attività e la selettività ad AM in

funzione del contenuto di specie vanadio ossidate presenti sulla superficie del catalizzatore ⁹⁴.

Negli ultimi decenni è diventata sempre più forte la necessità di avvalersi di molecole reagenti ottenute da materie prime rinnovabili, per ridurre l'utilizzo di derivati fossili. In questo scenario si colloca anche la produzione di anidride maleica a partire da reagenti derivanti da biomasse. La letteratura scientifica e brevettuale riporta alcuni esempi, quali: l'ossidazione selettiva di 5-idrossimetilfurfurale condotta in fase liquida con aria e con un catalizzatore omogeneo a base di VO(acac)₂ ⁹⁵; l'ossidazione di furfurale in fase acquosa ad acido maleico, utilizzando un catalizzatore a base di acido fosfomolibdico ⁹⁶, o in fase gas, con un catalizzatore a base di ossido di vanadio supportato su allumina ⁹⁷. Sia il furfurale sia l'idrossimetilfurfurale sono aldeidi ottenute per riarrangiamento e trasformazione di zuccheri.

Un reagente alternativo per la sintesi di AM è rappresentato dall'1-butano, il più semplice alcool a 4 atomi di carbonio, ottenuto facilmente per via fermentativa da biomasse. La sua disponibilità e il prezzo competitivo con quello delle materie prime tradizionali lo rendono una molecola interessante per la produzione di building blocks. Nel corso del mio lavoro di tesi ho focalizzato l'attenzione sul processo di sintesi di AM a partire da 1-butano, secondo la reazione riportata in figura 2.31.

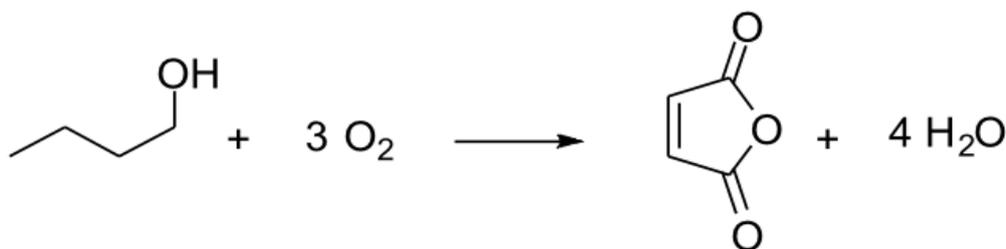


Figura 2.31 Reazione di ossidazione selettiva di 1-butano ad anidride maleica

2.4.1 1-butano: caratteristiche chimico-fisiche, produzione e utilizzi

L'1-butano è un composto organico, liquido a temperatura ambiente ed incolore; le sue caratteristiche chimico-fisiche sono illustrate in tabella 2.7.

Formula bruta	CH ₃ (CH ₂) ₃ OH
Peso Molecolare (g/mol)	74,12
Temperatura di fusione (°C)	-89,3
Temperatura di ebollizione (°C)	117,66
Limiti di esplosività (%vol)	Inferiore: 1,4
	Superiore: 11,3
Solubilità in acqua (wt% a 30 °C)	7,85

Tabella 2.7 Caratteristiche chimico-fisiche di 1-butanol⁹⁸

L'1-butanol può essere prodotto sia da fonti fossili sia da fonti rinnovabili, attraverso fermentazione di biomasse; in quest'ultimo caso si parla di "biobutanol", intendendo con tale termine 1-butanol, 2-butanol, isobutanol o loro miscele.

Diversi sono i processi utilizzati per la sintesi di 1-butanol^{99, 100}:

1) Via idroformilazione ed idrogenazione:

il più importante processo industriale attualmente in uso è l'idroformilazione (oxo-sintesi) di propilene ed idrogenazione successiva delle butirraldeidi formate;

2) Via sintesi di Reppe:

consiste nella idrossicarbonilazione diretta di propilene ad 1-butanol;

3) Via sintesi di Guerbet:

consiste nella condensazione aldolica di acetaldeide ad acetaldolo in condizioni basiche, successiva disidratazione di acetaldolo a crotonaldeide in presenza di un acido, ed idrogenazione dell'aldeide a 1-butanol;

4) Via sintesi di alcoli superiori:

sintesi diretta da miscela CO/H₂, con catalizzatori ed in condizioni diverse da quelle utilizzate per la sintesi di metanol;

5) Via processo ABE (Acetone, Butanol, Ethanol):

consiste nella fermentazione anaerobica di amido di mais o di zucchero con microrganismi tipo *Clostridium acetobutylicum*; è un processo storico, abbandonato da parecchi anni perché non più economico rispetto a quelli che utilizzano derivati fossili; nel processo ABE (condotto in batch), acetone, butanol ed etanol venivano prodotti in rapporto 3/6/1 e, a causa

dell'avvelenamento del batterio da parte del butanolo, non si poteva aumentare la concentrazione di quest'ultimo al di sopra di 15 g/L, cosa che portava ad elevati volumi del reattore, costi energetici di separazione e consumi di acqua.

Nella sintesi per idroformilazione, si ottiene anche isobutanolo come sottoprodotto, mentre nella sintesi di alcoli superiori si ottengono miscele di alcoli a diverso peso molecolare. Pertanto, per entrambi i processi sono necessarie operazioni di separazione, finalizzate all'ottenimento del butanolo puro.

Anche nel caso del processo fermentativo (ABE) è necessario separare il butanolo da altre molecole, ma in questo caso i composti ottenuti hanno caratteristiche così diverse tra loro da rendere la separazione meno complessa ed onerosa che nel caso delle sintesi chimiche.

Recentemente l'interesse volto alla produzione di sostanze chimiche e carburanti da biomasse ha fatto riprendere la ricerca per migliorare il vecchio processo ABE e per realizzarne di nuovi. Per migliorare il processo ABE è necessario operare nelle seguenti direzioni ⁹⁹:

- 1) Utilizzare materie prime più economiche, in particolare scarti lignocellulosici, piante energetiche o alghe.
- 2) Modificare geneticamente i microrganismi, o trovarne di nuovi, in maniera da renderli meno sensibili alla concentrazione del butanolo ed aumentare la selettività in butanolo.
- 3) Ottimizzare il reattore di fermentazione, utilizzando impianti continui ed aumentando la concentrazione dei batteri supportandoli su fibre o supporti inorganici per aumentare la produttività.
- 4) Abbassare i costi energetici degli stadi di separazione e di purificazione a valle, realizzando separazioni *in situ* nel reattore per ridurre l'effetto inibitorio del butanolo sul microrganismo.

Di recente, DuPont e BP hanno annunciato l'avvio di un bio-reattore dedicato alla produzione di bio-butanolo da barbabietola, come additivo per benzina; sono però allo studio processi per ottenere questo alcool anche da materiale ligno-cellulosico, quale paglia di frumento. In questo caso è necessario un pretrattamento e uno stadio di idrolisi, chimica o enzimatica, per ottenere gli zuccheri dalle componenti cellulosiche ed emicellulosiche.

Il biobutanolo gioca un ruolo chiave nell'ambito della crescita sostenibile, in quanto può essere potenzialmente utilizzato sia nell'industria energetica, ad esempio come combustibile per autotrazione¹⁰¹, sia come reagente di base nell'industria chimica.

Il biobutanolo infatti mostra diversi vantaggi rispetto ad altri combustibili¹⁰²:

- 1) presenta un contenuto energetico maggiore (+ 30%) del bioetanolo e paragonabile a quello della benzina;
- 2) può essere trasportato negli oleodotti già esistenti, avendo più bassa tensione di vapore, essendo meno corrosivo e meno incline alla miscelazione con acqua rispetto all'etanolo;
- 3) è meno infiammabile, di conseguenza meno pericoloso rispetto agli altri combustibili;
- 4) può essere miscelato alla benzina in tutte le proporzioni.

L'1-butanolo è anche una molecola versatile utilizzata per la sintesi di diversi prodotti: su catalizzatori di deidrogenazione da luogo alla formazione di butirraldeide, 4-eptanone¹⁰³,¹⁰⁴ e piccole quantità di idrocarburi; la butirraldeide formata può dar luogo a reazioni, come dimerizzazione di Tishchenko (per formare butil butirrato), aldolizzazione e chetonizzazione^{105, 106, 107, 108, 109, 110, 111}.

2.4.2 Schema di reazione ipotetico per la sintesi di Anidride Maleica da 1-butanolo

La trasformazione di 1-butanolo ad AM richiede formalmente due diversi passaggi:

- 1) uno stadio di trasformazione dell'alcool ad 1-butene
- 2) uno stadio di ossidazione selettiva del butene ad AM

Ciascuno dei due passaggi richiede funzionalità catalitiche tra loro diverse: sono infatti necessari due catalizzatori specifici, ognuno dei quali in grado di catalizzare selettivamente uno dei due stadi; in particolare, il primo sistema deve possedere funzionalità acide, per catalizzare in modo efficace la reazione di disidratazione dell'alcool, mentre il secondo deve possedere caratteristiche redox adatte per l'ossidazione selettiva dell'alchene.

Nel caso specifico, però, catalizzatori di ossidazione selettiva di olefine ad aldeidi non sarebbero adatti allo scopo (per esempio, il catalizzatore industriale a base di molibdati di

Fe e Co per la ossidazione allilica di propilene ad acroleina), perché trasformerebbero selettivamente l'1-butene a metilvinilchetone.

La scelta del catalizzatore per l'ossidazione di 1-butene ad AM può essere fatta sulla base di quanto già noto in letteratura: esistono infatti alcuni lavori scientifici che studiano questa reazione in cui i catalizzatori descritti sono a base di molibdati di Co e Fe^{112, 113}, oppure a base di pirofosfato di vanadile, cioè il sistema utilizzato anche per ossidazione selettiva di *n*-butano^{114, 115}. L'ipotetico meccanismo di reazione proposto per la trasformazione di 1-butanol ad anidride maleica è simile a quello, descritto in precedenza, per l'ossidazione selettiva a partire da *n*-butano, con la differenza che, nel caso della trasformazione di 1-butanol ad AM, è necessario considerare uno stadio catalitico ulteriore, di disidratazione dell'alcool a 1-butene (fig. 2.32).

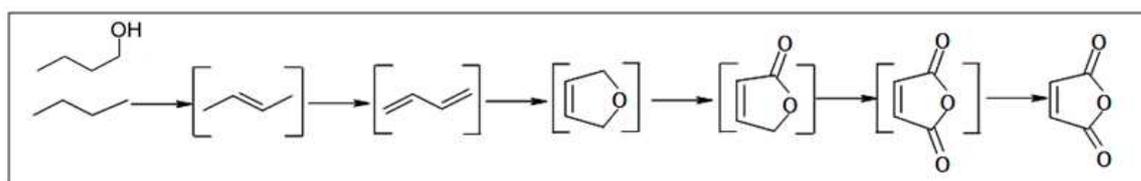


Figura 2.32 Ipotetico schema di reazione per l'ossidazione selettiva di 1-butanol ad AM

Pertanto, il medesimo catalizzatore in grado di dare trasformazione selettiva del *n*-butano ad AM, dovrebbe catalizzare in modo efficace anche l'ossidazione di 1-butene (intermedio comune nella trasformazione di *n*-butano e 1-butanol) ad AM.

2.4.3 Possibili configurazioni reattoristiche per la produzione di Anidride Maleica a partire da 1-butanol

Trattandosi di una reazione catalitica multistadio, è possibile ipotizzare tre diverse configurazioni per il reattore di trasformazione di 1-butanol ad AM:

1) Sistema a due reattori:

la reazione è condotta in due reattori in serie, ognuno dedicato in specifico ad uno dei due stadi: il primo alla disidratazione del 1-butanol ed il secondo all'ossidazione selettiva del 1-butene; in tal modo le due reazioni possono essere ottimizzate dal punto di vista della tipologia di reattore (per esempio, il primo stadio è endotermico, il secondo è esotermico), del catalizzatore e delle condizioni di reazione. Dal punto di vista della selettività si tratta della configurazione ottimale, perché è in grado di ottimizzare separatamente i due stadi.

Inoltre, la purificazione e separazione del 1-butene ottenuto dalla disidratazione del butanolo nel primo passaggio può essere condotta dopo il primo reattore, così da alimentare butene puro al secondo reattore. L'aria necessaria per l'ossidazione è alimentata solamente al secondo reattore, mentre l'alimentazione al primo reattore è costituita esclusivamente da 1-butanolo. Lo svantaggio di questa configurazione è costituito dai maggiori costi di investimento rispetto alle configurazioni alternative, sotto descritte.

2) Sistema a reattore unico:

caricato con due strati diversi di catalizzatori (ognuno dedicato ad uno dei due stadi di reazione): il primo strato è costituito dal catalizzatore acido per la disidratazione del 1-butanolo, il secondo da quello in grado di dare ossidazione selettiva di 1-butene.

Si tratta di una configurazione meno flessibile della precedente perché non permette di avere condizioni diverse per i due stadi; infatti consente solo un eventuale un controllo differenziato della temperatura in corrispondenza di ogni strato.

Un ulteriore problema è costituito dalla "compatibilità" di ciascuno dei due strati di catalizzatore poiché si ha un'unica miscela di alimentazione al reattore, costituita da 1-butanolo ed aria; è pertanto necessario che il catalizzatore acido possa esercitare la sua funzione di disidratazione anche in presenza di ossigeno, e che il sistema redox, che riceve la corrente contenente 1-butanolo non convertito, aria, e i prodotti del primo stadio (tra i quali il butene), non dia luogo a reazioni indesiderate sul butanolo stesso, o venga avvelenato dalla presenza di rilevanti quantità di acqua, co-prodotto della disidratazione del butanolo ad 1-butene. Il vantaggio di questa configurazione deriva dai minori costi di investimento, legati all'utilizzo di un solo reattore.

3) Unico reattore con un unico catalizzatore bi-funzionale:

in questo caso il catalizzatore deve contenere sia siti acidi sia siti redox. Tale sistema è quindi in grado di catalizzare entrambe le reazioni. Ovviamente i limiti descritti per il sistema a due strati rimangono a maggior ragione validi anche nel caso del sistema bi-funzionale. Il vantaggio di tale configurazione deriva dalla semplicità gestionale e dai costi di investimento limitati.

Le configurazioni reattoristiche appena descritte sono illustrate in figura 2.33.

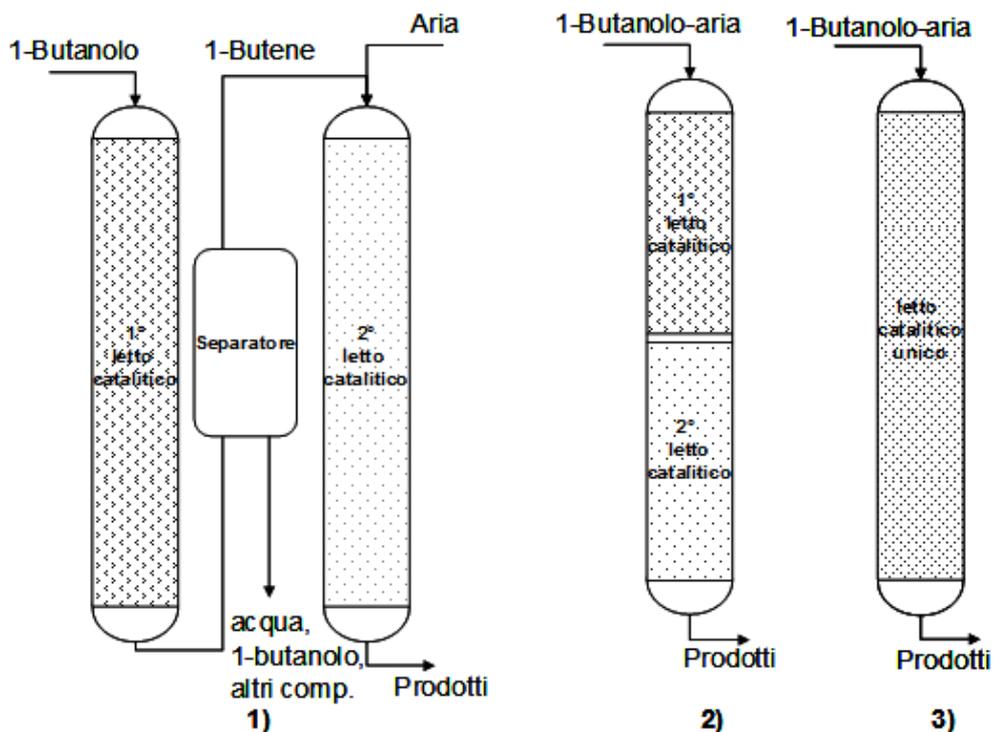


Figura 2.33 Le diverse configurazioni reattoristiche possibili per la trasformazione di 1-butanol ad AM

Nel corso del mio lavoro di tesi, ho focalizzato l'attenzione sullo studio di un sistema catalitico intrinsecamente bifunzionale cioè applicabile alla terza configurazione reattoristica. La ricerca si inserisce pertanto in uno dei filoni attualmente più studiati, cioè quello relativo a sistemi catalitici in grado di permettere la realizzazione di reazioni complesse, a più stadi, che avvengono in successione all'interno del medesimo reattore (reazioni *one-pot*, *tandem*, o *domino* in funzione del modo in cui vengono alimentati i reagenti o condotte le reazioni in sequenza)^{116, 117}.

Nel mio caso, partendo dalle considerazioni fatte sopra, e sulla base delle indicazioni di letteratura, l'attenzione è stata rivolta ad un sistema che fosse in grado di catalizzare l'ossidazione di 1-butene ad anidride maleica, e che possedesse anche caratteristiche di acidità superficiale in grado di effettuare la disidratazione di 1-butanol. Il pirofosfato di vanadile risponde ai suddetti requisiti; è noto infatti che questo sistema possiede proprietà acide, derivanti prevalentemente dalla presenza di gruppi P-OH che si generano in superficie in corrispondenza di insaturazione coordinative dei gruppi pirofosfato¹¹⁸.

3

Parte sperimentale

3.1 Prove di reattività in microreattore

3.1.1 Impianto di laboratorio

Per effettuare le prove catalitiche è stato utilizzato un microreattore a letto fisso, costruito in modo da poter intervenire su diversi parametri: il flusso dei reagenti alimentati, la quantità di catalizzatore caricato (e quindi il tempo di contatto), la concentrazione dei singoli reagenti e la temperatura di reazione all'interno del reattore. L'impianto di produzione di AM a partire da *n*-butano e 1-butanolo è schematizzato in figura 3.1 e può essere suddiviso in tre zone principali:

1) **Zona di alimentazione**: nell'impianto possono essere alimentati *n*-butano, 1-butanolo, aria ed elio. I reagenti gassosi provengono da bombole poste all'interno di armadi appositi di sicurezza; il reagente liquido (1-butanolo) è posto in una siringa ed alimentato per mezzo di una pompa (16), opportunamente tarata, per erogare la portata desiderata; tale reagente viene poi vaporizzato con l'ausilio di una fascia riscaldante, posta a temperatura superiore a quella di ebollizione del liquido ($T_{eb}=117\text{ °C}$), prima di essere condotto all'interno del reattore. La zona di alimentazione è progettata in modo tale da permettere l'eventuale alimentazione di tre flussi gassosi diversi (*n*-butano, aria, elio) e regolare le loro percentuali tramite tre mass-flow meter (2). La linea di elio è indipendente; i flussi di *n*-butano ed aria vengono riuniti e possono poi essere inviati, attraverso una valvola a tre vie (3), direttamente al reattore oppure al flussimetro a bolle con il quale viene misurato il flusso in entrata (5). Dopo la valvola a tre vie è posto un commutatore a quattro vie (6) con il quale è possibile inviare la miscela di *n*-butano ed aria al reattore o al gas-cromatografo dove, tramite campionamento on-line, avviene l'analisi sul FID delle moli di *n*-butano entrante. Contemporaneamente al campionamento della miscela entrante sul gascromatografo, grazie al commutatore a quattro vie, è possibile inviare elio al reattore.

2) **Zona di reazione:** il reattore (8) è di tipo tubolare ed opera a pressione atmosferica; è costituito da un tubo di vetro lungo 43 cm e di diametro pari a 0.8 cm. Sulla testa del reattore è presente un setto in gomma attraverso il quale è possibile campionare i gas alimentati utilizzando una siringa per gas. Il letto catalitico viene caricato circa a metà altezza nella zona isoterma del reattore, stabilita facendo il profilo termico del letto catalitico, dove il tubo ha un diametro maggiore pari a 1.8 cm. Questa parte più larga si estende per 6 cm e termina con un setto poroso che permette il passaggio dei gas ma non il trascinarsi delle particelle di catalizzatore in pellets (o polvere) caricato all'interno. Al centro del reattore è sistemato un altro piccolo tubo, porta termocoppia, del diametro di 0.3 cm, all'interno del quale è posizionata appunto la termocoppia di controllo (10) che permette la lettura della temperatura effettiva di reazione al centro del letto catalitico. Il forno (modello Lenton: LTF 12/25/250) del reattore (9) è costituito da una griglia metallica esterna (diametro = 28 cm) ed un blocco cilindrico di ceramica refrattaria rivestito in metallo (diametro = 25 cm); il foro all'interno del quale viene inserito il reattore ha un diametro pari a 2,5 cm. Il forno è dotato di un controllore di temperatura (3216CC) per la regolazione della temperatura.

Prima di eseguire le prove di reattività catalitica è stato effettuato il profilo termico del forno (figura 3.2), in modo da individuare la zona isoterma in cui posizionare il letto catalitico (letto fisso, reazione in fase gas), utilizzando il reattore pieno di corindone in flusso di elio (36 ml/min) ed impostando una temperatura di 440 °C.

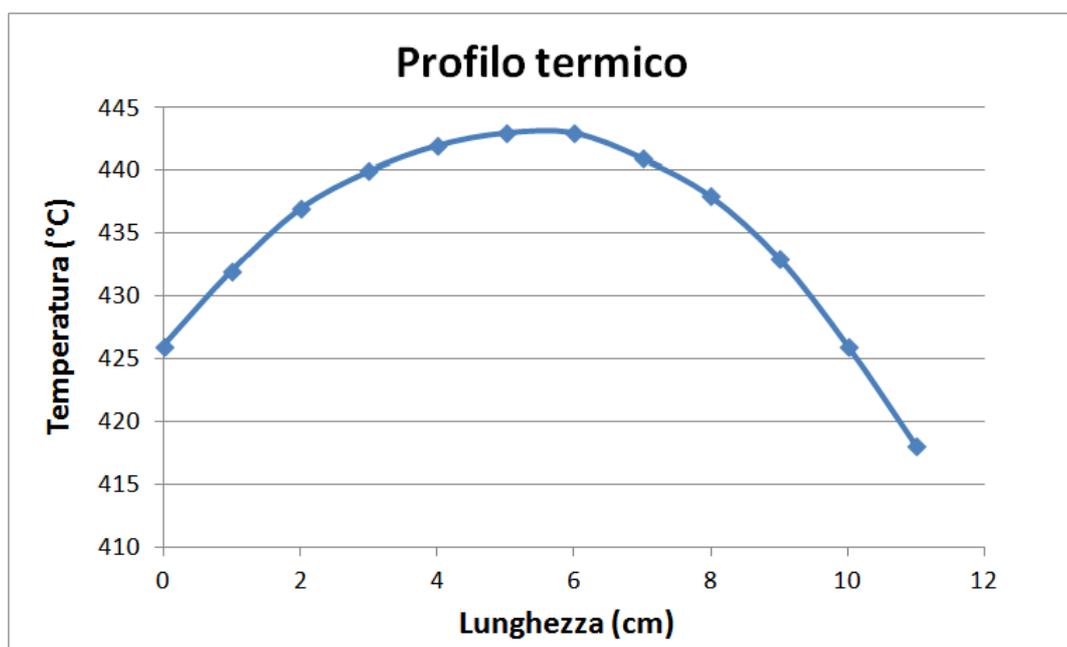


Figura 3.2 Profilo termico effettuato lungo la direzione assiale del forno

All'uscita del reattore si trova una fascia riscaldante che viene mantenuta, attraverso un altro termoregolatore, a 220°C in modo da evitare la cristallizzazione dei prodotti più pesanti sulle pareti interne.

3) **Zona di raccolta e prelievo dei prodotti e dei reagenti non convertiti**; dopo la fascia riscaldante, in uscita dal reattore, è posizionato uno splitting dei gas effluenti: aprendo la valvola a 2 vie (4) una parte viene inviata al gascromatografo e, grazie ad una valvola campionatrice (15) è possibile effettuare direttamente l'analisi dei prodotti organici di reazione e del butano (o 1-butanolo) non convertito inviati alla colonna del FID; la seconda parte del gas in uscita dal reattore viene convogliata su un cristallizzatore (12), che consiste in una camera di vetro nella quale è possibile raccogliere i prodotti più pesanti, sfruttando il rapido raffreddamento che si ha passando da 220°C a temperatura ambiente e il passaggio della corrente gassosa da un tubo di piccole dimensioni ad un contenitore di diametro superiore. All'uscita del cristallizzatore è presente un setto in gomma per mezzo del quale è possibile effettuare dei prelievi con una siringa da gas per prodotti incondensabili, e rilevare quindi CO, CO₂, O₂ rimanente e N₂. Posizionato in uscita al cristallizzatore, è presente un gorgogliatore in vetro contenente acetone (13), con il quale è possibile raccogliere la frazione di prodotti non condensati nel cristallizzatore, prima che il flusso uscente dal reattore sia convogliato al vent. Collegato al gorgogliatore è presente un secondo flussimetro a bolle per determinare il flusso del gas uscente dal reattore.

3.1.2 Sistema di analisi

Le analisi dei gas reagenti e dei gas uscenti dal reattore vengono effettuate tramite gascromatografia. Per l'analisi gascromatografica si utilizza un gascromatografo Varian CP-3380 sul quale sono state montate due colonne:

1) Colonna semicapillare CP-Sil 5CB, lunga 30 m, avente diametro interno di 0,53 mm e fase stazionaria di dimetilpolisilossano dello spessore di 3,00 µm che opera in un range di temperatura compreso tra 0-375°C. In questa colonna sono separati l'anidride maleica, i sottoprodotti (acido acetico, acido acrilico, buteni, anidride ftalica, butirraldeide) ed il *n*-butano (o 1-butanolo) entrante ed uscente dal reattore; il detector collegato a questa colonna è un detector a ionizzazione di fiamma (FID).

2) Colonna impaccata Carbosieve SII lunga 2 m, la cui fase stazionaria è costituita da setacci di carbone attivo (mesh comprese tra 80-100). La colonna impaccata, nella quale vengono separati CO, CO₂, H₂O, O₂ ed N₂ sulla base delle dimensioni molecolari è collegata ad un detector a termoconducibilità (TCD).

Il carrier gas per entrambe le colonne è elio.

Il programma di temperatura del forno per le analisi è il seguente: sette minuti a 40°C, incremento di 30°C/min fino a 220°C, infine isoterma a 220°C per dieci minuti.

Sulla colonna del FID il campionamento è effettuato on-line, attraverso una valvola campionatrice dotata di un loop di volume pari a circa 405 µl. La valvola è dotata di tre entrate e tre uscite collegate tra loro in maniera diversa a seconda del suo posizionamento; può essere infatti mantenuta in due posizioni: carica (fig 3.3 sinistra), quando i gas in uscita dal reattore riempiono il loop, e campionamento (fig 3.3 destra) in cui la miscela di gas da analizzare presente nel loop viene inviata alla colonna cromatografica mentre il gas uscente dal reattore passa attraverso un secondo cristallizzatore dove solidifica l'anidride maleica e viene poi allontanato come vent. La valvola è mantenuta a 200°C per evitare la condensazione dell'anidride maleica.

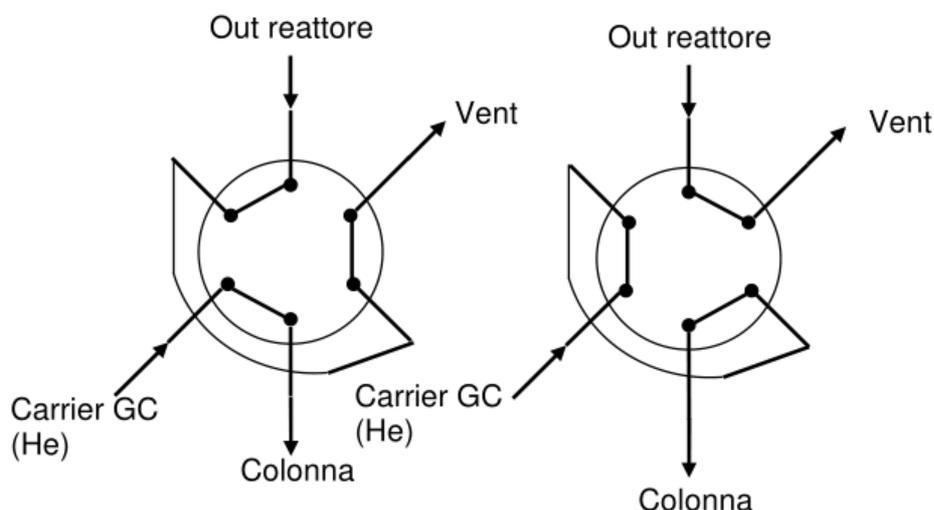


Figura 3.3 Schema della valvola campionatrice. Sinistra: posizione di carica del loop; destra: posizione di campionamento

Il campionamento on-line permette di determinare direttamente l'anidride maleica in fase gas e analizzare sempre un volume costante. I composti incondensabili (CO, CO₂, O₂ non convertito ed N₂) e H₂O vengono invece prelevati con una siringa da gas da 500 µl per

mezzo del setto in gomma posto nel cristallizzatore; essi vengono iniettati nella colonna impaccata collegata al TCD.

L'analisi dei gas in entrata al reattore è effettuata on-line nel caso del n-butano, mentre l'ossigeno viene prelevato dal setto poroso presente nella testa del reattore con una siringa da gas da 500 μ l.

3.1.3 Elaborazione dei dati catalitici

Dall'analisi gascromatografica è possibile risalire ai valori di resa, conversione e selettività, che rappresentano le grandezze caratteristiche delle prove catalitiche.

$$\text{Conversione} = \frac{\text{N}^\circ \text{ moli reagente convertito}}{\text{N}^\circ \text{ moli reagente alimentato}} \times 100$$

$$\text{Resa} = \frac{\text{N}^\circ \text{ moli prodotto ottenuto / coeff. stechiometrico}}{\text{N}^\circ \text{ moli reagente alimentato / coeff. stechiometrico}} \times 100$$

$$\text{Selettività} = \frac{\text{Resa}}{\text{Conversione}} \times 100$$

$$\text{Bilancio al C (\%)} = \frac{\sum (\text{N}^\circ \text{ moli prodotti contenenti C} * \text{N}^\circ \text{ di atomi di C})}{\text{N}^\circ \text{ moli reagente contenente C} * \text{N}^\circ \text{ atomi di C}} \times 100$$

3.2 Caratterizzazione catalizzatori

3.2.1 Spettroscopia Raman

L'analisi è stata effettuata utilizzando un apparecchio Renishaw Sistema 1000, dotato di un microscopio confocale Leica DMLM con obiettivi 5x, 20x, 50x a lunga focale, videocamera a colori CCD, portacampioni motorizzato XYZ con risoluzioni fino a 0,5 μ m, laser a ioni argon 514 nm (verde) potenza 25 mW. Per tutti i campioni vengono fatte analisi puntuali con l'obiettivo da 50x in posizioni diverse per le analisi ex-situ e sulla stessa posizione per le analisi in situ. La potenza di irraggiamento, soprattutto per gli obiettivi ad alto ingrandimento, viene scelta in modo da evitare di degradare il campione. Soprattutto con il laser verde, usando potenze elevate, si può ossidare il campione irreversibilmente. Gli spettri vengono acquisiti nell'intervallo 1400-200 cm^{-1} .

3.2.2 Diffrazione a raggi X (XRD)

Le caratteristiche cristallografiche (natura delle fasi cristalline, dimensioni dei cristalliti e distorsioni reticolari) dei catalizzatori sono state studiate attraverso analisi diffrattometriche a raggi X; i pattern di diffrazione sono stati ottenuti utilizzando il metodo delle polveri, mediante l'ausilio di un diffrattometro Philips PW 1710, che permette di raccogliere gli spettri in forma digitalizzata.

I dati di diffrazione sono stati registrati utilizzando la radiazione $\text{CuK}\alpha$, $\lambda_{\alpha 1}=1.54056 \text{ \AA}$ e $\lambda_{\alpha 2}=1.54439 \text{ \AA}$; nell'intervallo di $5^\circ < 2\theta < 70^\circ$, con steps di 0.1 gradi. Il conteggio di intensità è stato effettuato per 2 secondi ogni step. Gli spettri vengono poi elaborati graficamente con l'ausilio di un software appositamente realizzato. L'attribuzione dei riflessi è stata effettuata in base ai valori di d determinati utilizzando la relazione di Bragg ($2d \sin\theta = n\lambda$) confrontati con i valori riportati in letteratura.

3.2.3 Analisi di area superficiale specifica (BET)

L'area superficiale specifica è stata determinata per adsorbimento di azoto a 77K (temperatura di ebollizione dell'azoto) con Sorpty 1750 Instrument (Carlo Erba). Il campione è stato riscaldato a 250°C sotto vuoto, per eliminare acqua ed altre molecole eventualmente adsorbite sulla superficie. Dopo questo pretrattamento il campione è mantenuto a 77K in un bagno di azoto liquido e su di esso viene inviato lentamente azoto gassoso, che si adsorbe nelle porosità e sulla superficie del campione. Dall'equazione di BET è stato possibile calcolare il volume di monostato e quindi l'area superficiale del campione.

4

Risultati e discussione

4.1 Introduzione

Durante il mio lavoro di tesi ho focalizzato l'attenzione sullo studio della sintesi di anidride maleica a partire da 1-butanol. Sono state eseguite diverse prove sperimentali sull'impianto di laboratorio per studiare l'effetto dei diversi parametri operativi sulla reattività catalitica. In particolare, le prove sono state condotte su un catalizzatore industriale fornito da DuPont, costituito dal 90% in peso di pirofosfato di vanadile e dal 10% di silice.

Come punto di partenza per lo studio della reattività del 1-butanol si è preso in considerazione un precedente lavoro di tesi¹⁰⁰ in cui si era già messa in evidenza la presenza di un importante contributo delle reazioni che avvengono in fase omogenea sulla reattività complessiva del 1-butanol. In particolare, era stato dimostrato che, in assenza di catalizzatore ed in condizioni aerobiche, avvengono reazioni termiche quali:

- 1) la disidratazione di 1-butanol ad olefine, prodotti predominanti alla temperatura di 350 °C;
- 2) la deidrogenazione dell'alcool a butirraldeide;
- 3) la combustione a CO_x (principalmente CO₂), predominante a temperature superiori ai 400 °C.

4.2 Caratterizzazione del catalizzatore

La sintesi di anidride maleica a partire da 1-butanol è stata studiata utilizzando un catalizzatore industriale (DuPont) a base di pirofosfato di vanadile (90% in peso) e silice (10% in peso). Il catalizzatore è stato caratterizzato mediante analisi di spettroscopia Raman, diffrattometria a raggi X e analisi di area superficiale (BET). In particolare le analisi sono state eseguite su due campioni differenti di catalizzatore: uno "fresco" e l'altro "scaricato" (cioè dopo aver eseguito le prove di reattività catalitica).

4.2.1 Analisi Raman

È noto in letteratura che i catalizzatori a base di VPO presentano diverse bande Raman caratteristiche ¹¹⁹, per cui è possibile distinguere la fase principale $(VO)_2P_2O_7$, il precursore $VOHPO_4 \cdot 0,5 H_2O$, e le diverse fasi di V^{3+} e V^{+5} ($VOPO_4$). Per verificare, quindi, quali fasi sono presenti sulla superficie del catalizzatore sono state effettuate analisi Raman in più punti per ogni campione. Gli spettri Raman relativi ai campioni di catalizzatore DuPont fresco e scaricato sono riportati in figura 4.1.

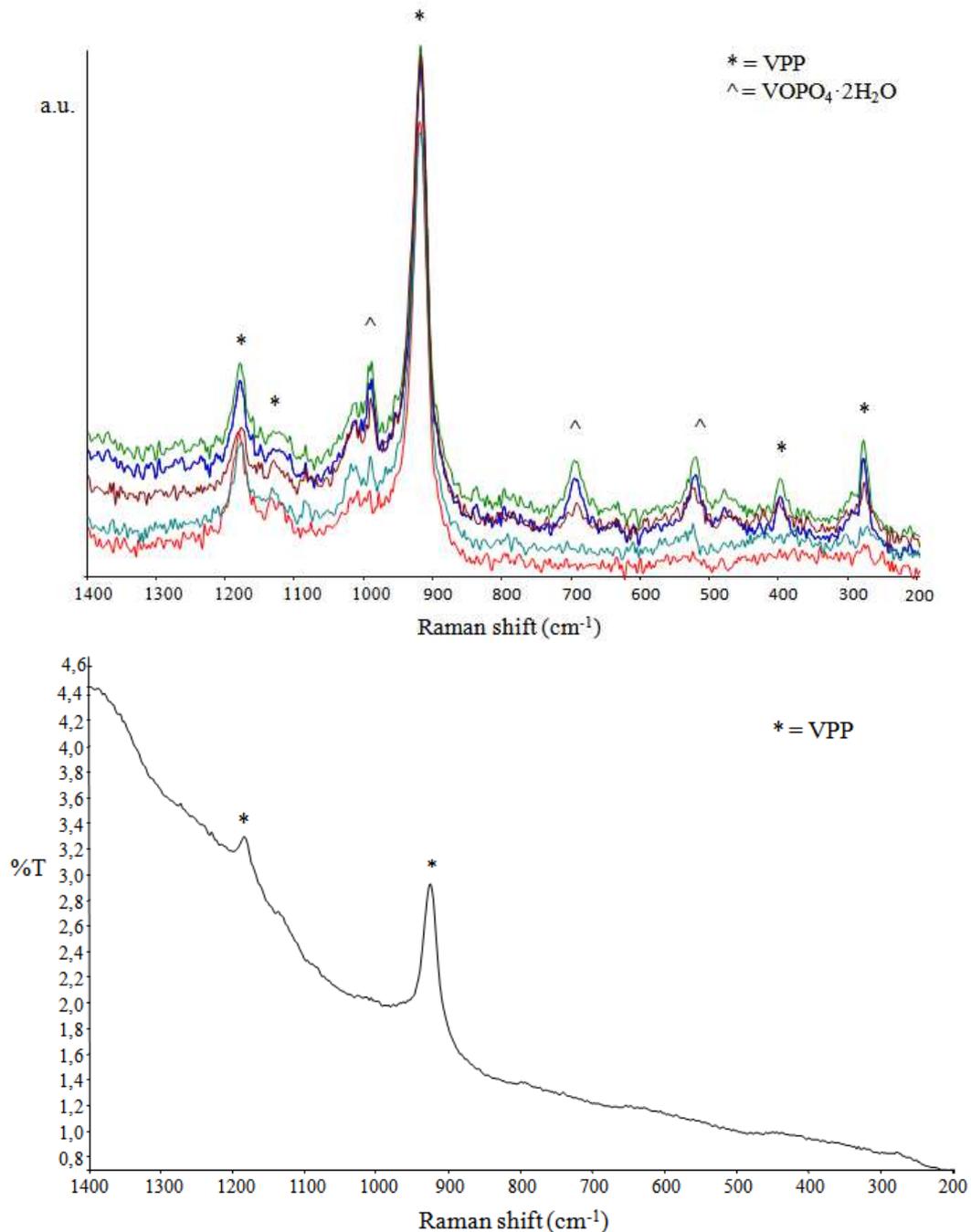


Figura 4.1 Spettri Raman dei campioni DuPont fresco (in alto) e scaricato (in basso)

Negli spettri del campione fresco si osserva in modo evidente la presenza di pirofosfato di vanadile (VPP). In alcuni spettri registrati in posizioni diverse è però presente anche la fase ossidata $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, seppure minoritaria rispetto alla fase attiva (VPP).

Lo spettro del campione DuPont scaricato mostra, invece, molta fluorescenza rispetto al fresco, come si può osservare dalla linea di base. Questo indica la presenza di composti organici adsorbiti sulla superficie del catalizzatore e derivanti dal suo utilizzo in impianto.

4.2.2 Analisi diffrattometriche ai raggi X

Le caratteristiche cristallografiche dei catalizzatori sono state studiate attraverso analisi diffrattometriche ai raggi X.

In figura 4.2 sono riportati a confronto gli spettri XRD dei campioni DuPont fresco e scaricato; è possibile notare che i pattern di diffrazione sono molto simili e rivelano entrambi la presenza della sola fase cristallina pirofosfato di vanadile.

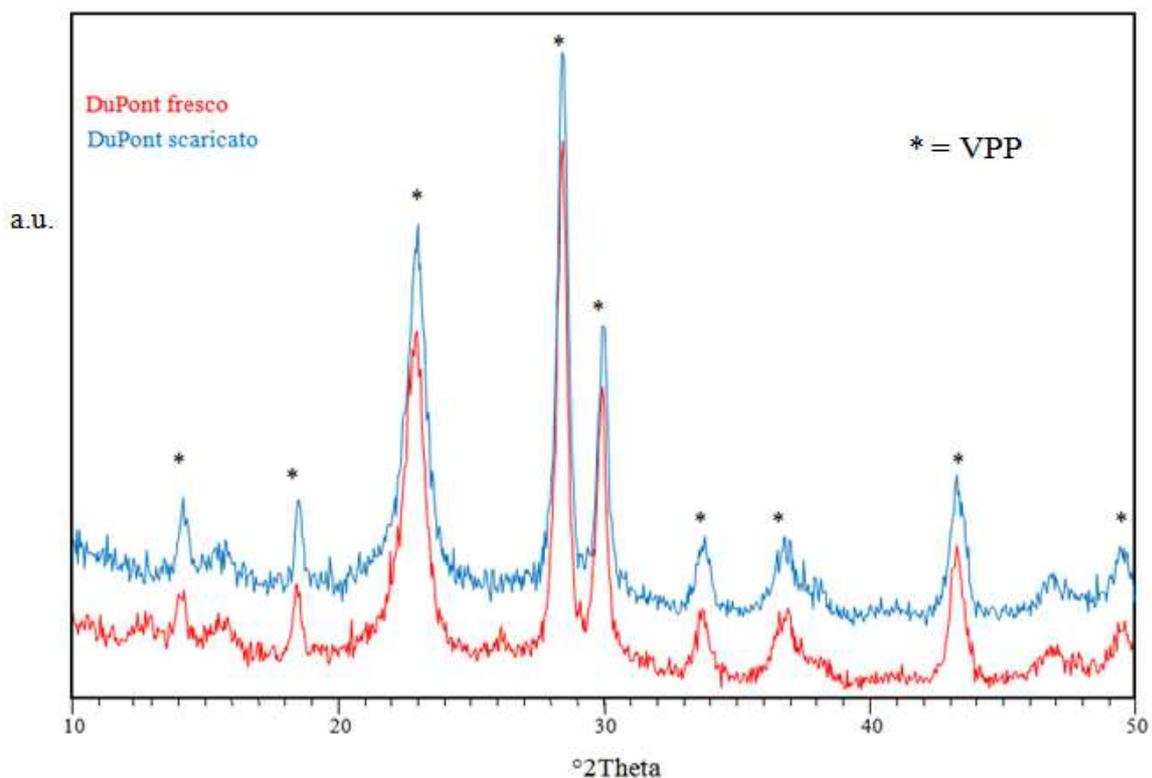


Figura 4.2 Spettri XRD dei campioni DuPont, fresco e scaricato

4.2.3 Misure di area superficiale

I valori di area superficiale, ricavati col metodo BET, per il campione fresco e scaricato sono rispettivamente di 40 e 38 m²/g. Pertanto si può affermare che il catalizzatore risulta sostanzialmente inalterato in termini di area superficiale, dopo le prove di reattività.

4.3 Prove di reattività catalitica

L'analisi del processo di sintesi di anidride maleica a partire da 1-butanolo è stata condotta sulla base dei risultati ottenuti da prove di reattività catalitica. Le prove sono state eseguite con diverse configurazioni del reattore (in presenza o in assenza di materiale "inerte") ed al variare dei parametri operativi di temperatura, tempo di contatto e composizione della miscela reagente.

Poiché la quantità di catalizzatore che viene posto all'interno del reattore è relativamente modesta (massimo 0,7 g), la natura del riempimento inerte che viene caricato allo scopo di diminuire il contributo delle reazioni omogenee in fase gas riveste grande importanza. Sono state pertanto fatte alcune prove preliminari utilizzando diversi riempimenti solitamente considerati "inerti", sia in presenza che in assenza di catalizzatore. Le prove sono state condotte alla temperatura di 370°C, con una portata di alimentazione al reattore che corrisponde ad un tempo di contatto (in presenza di catalizzatore) pari a 1,3 g s/mL, e una corrente entrante contenente l'1% molare di 1-butanolo in aria. Dai risultati riassunti in figura 4.3 è possibile fare le seguenti considerazioni:

- 1) E' stato riscontrato con grande sorpresa che la presenza di inerte, corindone o steatite, porta ad una conversione di 1-butanolo superiore a quella ottenuta col reattore completamente vuoto. Questo risultato ci porterà a scegliere di condurre le prove successive in assenza di componente inerte, cioè col reattore vuoto nella sezione a monte del catalizzatore.
- 2) In assenza di inerte, la conversione di 1-butanolo è pari al 30% circa, ed i prodotti di reazione sono costituiti da 1-butene, 2-buteni e butirraldeide, oltre a piccole quantità di CO₂. La presenza di 2-buteni indica che l'isomerizzazione del doppio legame a partire da 1-butene avviene rapidamente per via termica, anche in assenza di catalizzatore.
- 3) In presenza di corindone come inerte, si ottengono CO, CO₂, butadiene e butirraldeide come prodotti principali mentre invece la selettività a buteni è

relativamente bassa. I dati sembrano quindi indicare che il corindone favorisce lo sviluppo di reazioni radicaliche che portano alla combustione e alla deidrogenazione ossidativa dei buteni.

- 4) In presenza di steatite si ottiene conversione totale di 1-butanol; il dato più sorprendente è costituito dall'assenza di butirraldeide, e dalla elevata formazione di acidi carbossilici (acidi acetico ed acrilico), CO e leggeri (formaldeide, idrocarburi leggeri). Pertanto, la steatite è in grado di decomporre la butirraldeide per dare CO e frammenti più leggeri che in parte vengono ossidati ad acidi carbossilici.
- 5) Le prove in presenza di catalizzatore sono state condotte utilizzando un catalizzatore industriale V/P/O, costituito da pirofosfato di vanadile e da silice come diluente della fase attiva. I risultati ottenuti in presenza di catalizzatore confermano le osservazioni descritte in precedenza: la selettività più alta in AM si ottiene in assenza di riempimento inerte; la selettività più alta in CO₂ si ottiene in presenza di corindone, e quella più alta in CO in presenza di steatite.

E' inoltre interessante notare che anche in assenza di inerte, non si ha formazione di butirraldeide (che invece era il prodotto principale nel caso di reattore vuoto); questo significa che il catalizzatore riesce ad ossidare l'aldeide formatasi nella parte vuota del reattore, posta a monte del catalizzatore stesso, portando così alla formazione ossidi di carbonio.

In ogni caso, in assenza di catalizzatore, non si è osservata la formazione di AM o di anidride ftalica.

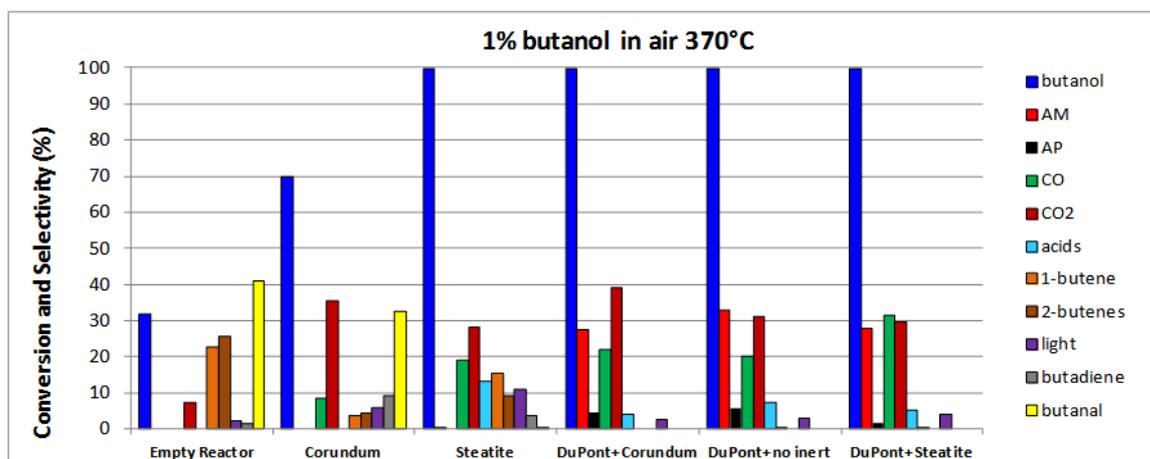


Figura 4.3 Risultati delle prove condotte con diversi riempimenti inerti

In seguito è stato studiato l'effetto dei principali parametri operativi (temperatura, tempo di contatto e frazione molare di ossigeno nella miscela di reazione in ingresso al reattore) sulla conversione di 1-butanolo e sulla selettività in AM, utilizzando la configurazione del reattore "in assenza di inerte a monte del catalizzatore".

Saranno comunque descritte alcune prove realizzate caricando steatite come inerte a monte del catalizzatore (vedi paragrafo 4.3.2).

4.3.1 Prove di reattività condotte "in assenza di inerte a monte del catalizzatore"

I risultati delle prove condotte alimentando al reattore una miscela costituita da 1-butanolo in concentrazione 1% molare in aria sono riportati in figura 4.4. Dai valori di conversione di 1-butanolo e di selettività nei diversi prodotti, in funzione della temperatura di reazione, è possibile desumere le seguenti considerazioni:

- 1) La conversione di 1-butanolo è completa nell'intero intervallo di temperatura considerato; questo è indice dell'elevata reattività dell'alcool.

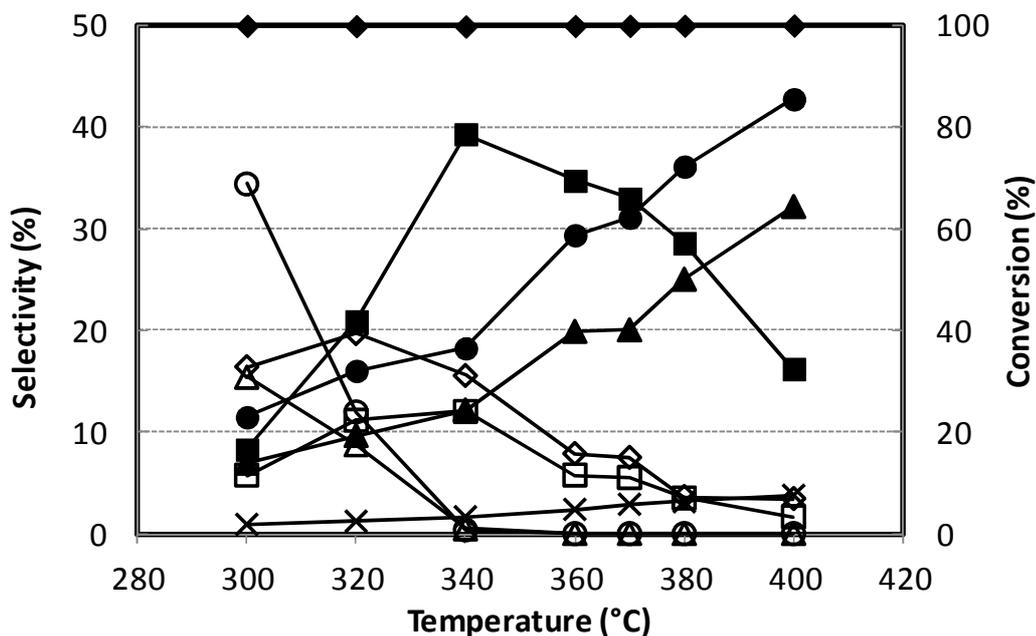


Figura 4.4 Effetto della temperatura di reazione sulla conversione di 1-butanolo e sulla selettività nei prodotti. Catalizzatore industriale pirofosfato di vanadile. Simboli: Conversione di 1-butanolo (◆). Selettività in AM (■), 1-butene (△), 2-buteni (○), acido acetico + acido acrilico (◇), CO (▲), CO₂ (●), anidride ftalica (□) e "leggeri" (×). Alimentazione: 1% 1-butanolo in aria

- 2) A bassa temperatura i prodotti prevalenti sono 1-butene e 2-buteni (cis + trans); la formazione di 2-buteni avviene per isomerizzazione del doppio legame a partire

da 1-butene, che è il prodotto primario di disidratazione dell'1-butanol; come dimostrato in precedenza dalle prove condotte col reattore vuoto, l'isomerizzazione avviene per semplice via termica.

Il rapporto di equilibrio termodinamico tra le due olefine è a favore dell'olefina interna, cioè del 2-butene; infatti, alla temperatura di 330°C è riportato un rapporto tra la concentrazione di trans-2-butene e quella di 1-butene pari a 2,2, ed un rapporto tra la concentrazione di trans-2-butene e quella di cis-2-butene pari a 1,5¹²⁰, il che implica un rapporto tra 2-buteni e 1-butene pari a circa 3,7 (per esempio, a 200°C vale circa 6,7).

All'aumentare della temperatura questo rapporto diminuisce; nel caso in questione, alla temperatura di 370°C il rapporto è pari a circa 2, per cui non si è arrivati in condizioni di equilibrio termodinamico per la reazione di isomerizzazione.

- 3) All'aumentare della temperatura le selettività a buteni si avvicinano tra di loro (cioè il rapporto 2-buteni/1-butene si abbassa ancora di più), come previsto anche dai valori di equilibrio termodinamico. Tuttavia, il rapporto tra le due olefine diminuisce molto più rapidamente di quanto previsto dalla termodinamica.

Un aumento della temperatura dovrebbe facilitare il raggiungimento di un rapporto tra le due olefine più vicino al valore termodinamico, invece in questo caso si osserva un rapporto che si allontana sempre più da quello termodinamico; di conseguenza si può dedurre che il 2-butene reagisce più velocemente di 1-butene a dare prodotti di ossidazione, e che la sua velocità di trasformazione è superiore a quella di isomerizzazione di 1-butene per ripristinare il 2-butene stesso.

In queste condizioni la velocità di ossidazione successiva dei buteni ad AM (secondo lo schema di reazione illustrato in figura 2.32) aumenta in modo significativo; si osserva quindi un aumento di selettività in AM (e in minor misura di CO e CO₂, e di acido acetico e acrilico), a discapito della selettività ad olefine, che diminuisce notevolmente;

- 4) Si osserva anche la formazione di anidride ftalica (il cui andamento di selettività è simile a quello osservato per l'AM) che presenta un iniziale aumento di selettività a basse temperature, il raggiungimento di un valore massimo (pari a circa il 12%) a 340°C, e una diminuzione consistente per temperature superiori.

La formazione di anidride ftalica avviene per addizione intermolecolare di tipo Diels-Alder tra il butadiene (ottenuto per deidrogenazione ossidativa dei buteni) e l'AM stessa. Inoltre, è interessante notare che la quantità di butadiene formata è sempre inferiore allo 0.5% (come selettività), sia a bassa che ad alta temperatura.

La selettività massima ad AM è pari al 40%, ottenuta alla temperatura di 340°C. Se si considera la somma delle selettività a buteni (tenendo conto del fatto che i buteni sono precursori della formazione di AM, e ipotizzando che questi vengano totalmente convertiti), ad anidride ftalica (che si forma da butadiene ed AM) e ad AM, si ottiene una selettività pari a circa il 65% a 300°C, e poi in diminuzione per ulteriori aumenti della temperatura.

Questi valori di selettività "totale" ad AM sono confrontati in figura 4.5 con quelli ottenuti nella ossidazione di *n*-butano e di 1-butene (in questo caso sommando la selettività in 2-butene ed AM) e riportati in funzione della temperatura (le figure complete relative all'andamento delle selettività in funzione della temperatura per l'ossidazione di 1-butene e di *n*-butano verranno riportate più avanti nel testo).

E' importante notare che il confronto non viene fatto per valori di conversione simili per i diversi reagenti; il confronto ad isoconversione sarebbe più corretto perché, per uno schema di reazione di tipo consecutivo, le selettività dipendono dalla conversione.

Dalla figura si osserva che la conversione:

- è sempre completa per 1-butanolo nell'intero intervallo di temperatura esaminato;
- è totale per 1-butene in corrispondenza della temperatura di 360°C, ma è comunque superiore all'80% tra 300 e 360°C;
- è compresa tra 25 e 85% nel caso del *n*-butano per temperature comprese tra 340 e 420°C.

Il tempo di contatto utilizzato in tutti i casi è pari a 1,3 g s/mL; la frazione molare di reagente in alimentazione è pari all'1% nel caso di 1-butanolo ed 1-butene, ed all'1,7% nel caso del *n*-butano.

I dati mostrano che gli andamenti delle selettività totali in AM da 1-butanolo e da 1-butene sono quasi coincidenti; questo conferma che la trasformazione di 1-butanolo ad AM coinvolge 1-butene come primo intermedio di reazione. Inoltre è indice del fatto che lo stadio di disidratazione di 1-butanolo ad 1-butene avviene in modo selettivo e che non vi sono reazioni parallele quali la deidrogenazione dell'alcool a butirraldeide o la

combustione con formazione di ossidi di carbonio. È possibile affermare che la reazione di disidratazione di 1-butanolio a 1-butene è molto veloce in tali condizioni e con questo tipo di catalizzatore utilizzato. Le prove condotte in seguito variando il tempo di contatto confermeranno la sostanziale assenza di reazioni parallele.

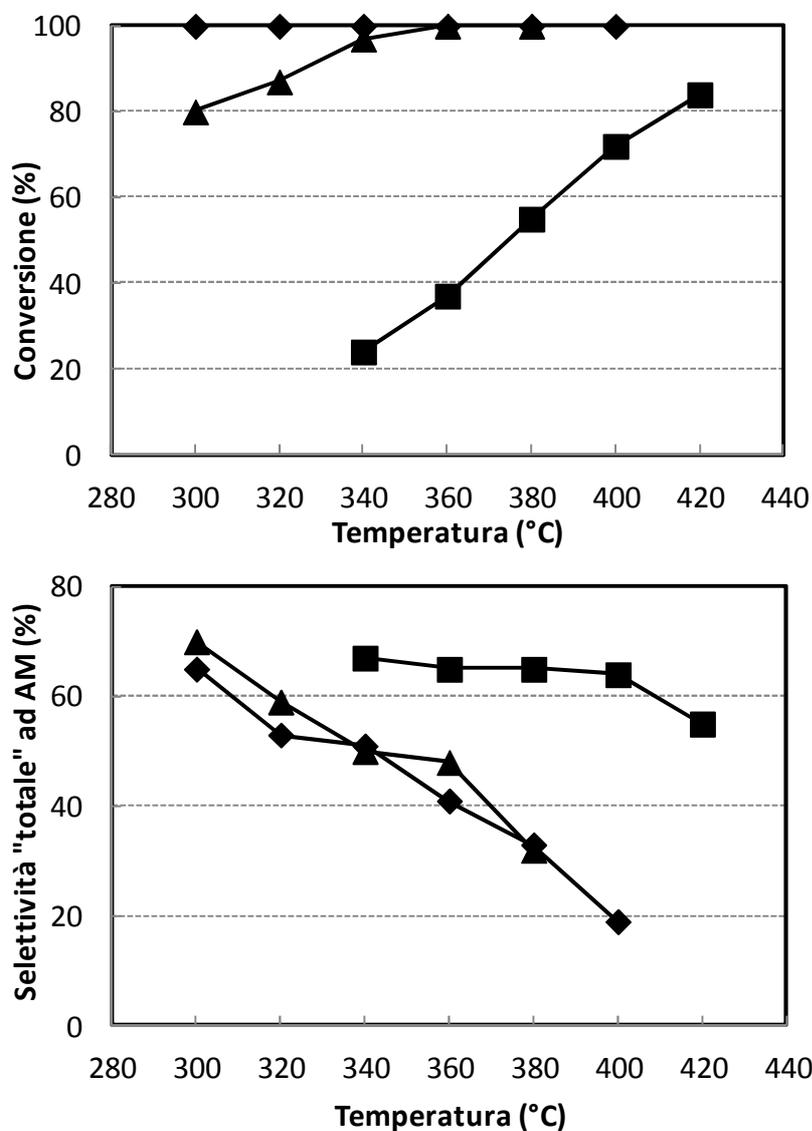


Figura 4.5 Conversione del reagente e selettività "totale" in AM in funzione della temperatura, per la ossidazione di *n*-butano (■), 1-butene (▲) e 1-butanolio (◆). Nota: nel caso dell'1-butene, le prove sono state condotte con steatite come riempimento inerte del reattore

Per quanto riguarda il *n*-butano non si osserva la formazione né di buteni né di anidride ftalica e la selettività in AM è nettamente superiore rispetto al valore ottenuto con gli altri reagenti; questo potrebbe essere però dovuto alla minor conversione dell'alcano. In effetti, nel caso dell'1-butene a 300°C, temperatura in corrispondenza della quale la conversione dell'olefina è pari all'80%, la selettività totale in AM è pari al 70%, valore

simile a quello ottenuto dall'alcano ad alta temperatura in corrispondenza della medesima conversione. Questo quindi costituisce una conferma del fatto che il meccanismo della trasformazione di *n*-butano coinvolge comunque l'olefina come primo intermedio della reazione; tuttavia, data la sua elevata reattività (come evidente dal grafico di confronto delle conversioni di figura 4.5), l'1-butene, non appena formato reagisce immediatamente per dare i prodotti di ossidazione successiva, fino ad anidride maleica.

Come verrà dimostrato in seguito dalle prove condotte in funzione del parametro "pressione parziale dell'ossigeno", questo implica una bassa concentrazione di olefine adsorbite ed un elevato rapporto V^{5+}/V^{4+} , in condizioni stazionarie. Conseguenza di ciò sono una elevata velocità di ossidazione dell'olefina (che non desorbe in fase gas e quindi non viene identificata tra i prodotti di reazione quando si alimenta *n*-butano), e una bassa formazione di prodotti ottenuti per reazione bimolecolare, come l'anidride ftalica.

In Figura 4.6 sono riportati i valori di conversione e di selettività nei diversi prodotti in funzione del tempo di contatto, per l'ossidazione di 1-butanolo. Le prove sono state condotte alla temperatura di 340°C, cioè in corrispondenza del valore massimo di selettività in AM; la variazione del tempo di contatto è stata imposta ad ogni prova cambiando la quantità di catalizzatore e mantenendo costante la portata gassosa di alimentazione. Solo utilizzando tempi di contatto estremamente bassi, si è riusciti ad ottenere una conversione del butanolo inferiore al 100%.

A bassi tempi di contatto si osservano principalmente elevate selettività in buteni insieme ad una piccola quantità di acidi carbossilici (acetico e acrilico), a conferma del fatto che sono effettivamente i prodotti primari della reazione. Per tutti gli altri prodotti si osserva una selettività iniziale praticamente nulla, ad indicare quindi che si tratta di prodotti di tipo secondario.

Tutti i prodotti, tranne i buteni, mostrano un aumento della selettività all'aumentare del tempo di contatto; in particolare, i dati indicano chiaramente la relazione cinetica esistente tra i buteni e AM: la selettività in AM aumenta al diminuire della selettività a buteni.

Come è possibile notare dagli andamenti delle selettività, entrambi i buteni diminuiscono; ciò sta ad indicare che entrambe le olefine vengono ossidate. Tuttavia, si nota che all'aumentare del tempo di contatto la selettività a 2-buteni diminuisce più rapidamente di quella ad 1-butene fino a raggiungere lo stesso valore ad un tempo di

contatto pari a 0,7 g s/mL: questo conferma l'ipotesi, formulata in precedenza, che il 2-butene viene ossidato preferenzialmente, e che la sua concentrazione viene solo in parte ripristinata per isomerizzazione dell'1-butene. La selettività a butadiene, compresa tra 0,1 e 0,5%, è indice dell'elevata velocità di ossidazione selettiva dei buteni ad AM.

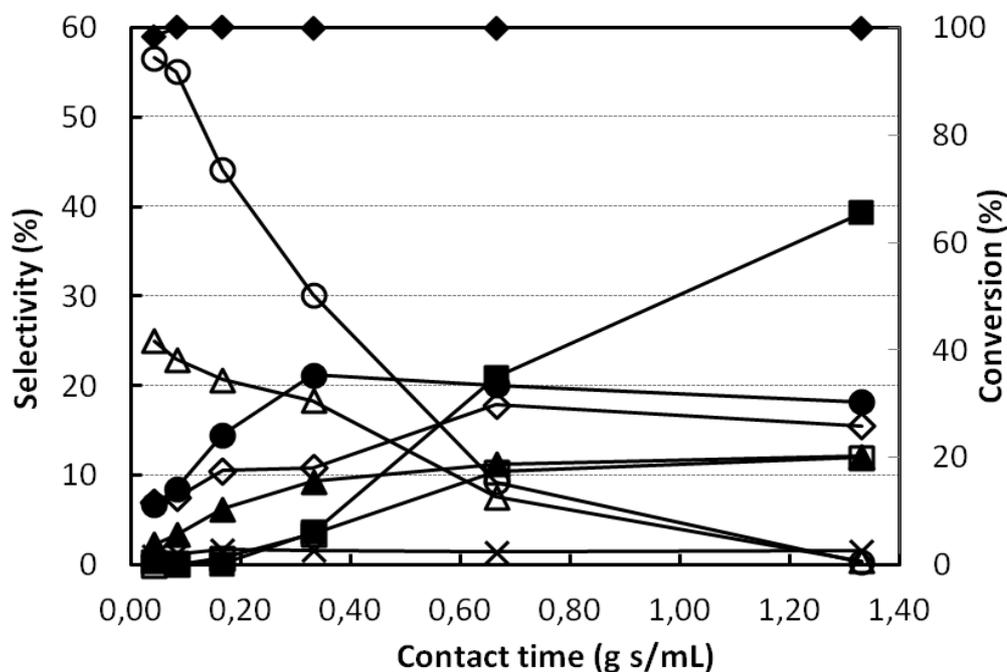


Figura 4.6 Effetto del “tempo di contatto” sulla conversione di 1-butanol e sulla selettività nei diversi prodotti. Temperatura 340°C. Simboli: Conversione di 1-butanol (◆). Selettività in AM (■), 1-butene (△), 2-buteni (○), acido acetico + acido acrilico (◇), CO (▲), CO₂ (●), anidride ftalica (□) e “leggeri” (×)

Si notano inoltre altri effetti interessanti: nella zona a tempi di contatto inferiori a 0,3, la diminuzione di selettività in buteni (soprattutto in 2-buteni) non porta tanto ad un aumento della selettività in AM, quanto piuttosto a CO e CO₂. La selettività a 1-butene, invece, diminuisce leggermente ed in corrispondenza si nota un analogo leggero incremento della selettività ad acidi. Da queste considerazioni è possibile desumere che, per tempi di contatto così bassi, le olefine una volta formatesi sulla superficie del catalizzatore, possono o desorbire in fase gas oppure subire reazione di combustione e scissione ossidativa (probabilmente per attacco diretto da parte dell'ossigeno in fase gas); queste ultime due reazioni avvengono quindi più velocemente della ossidazione selettiva da parte dei centri attivi (ioni V⁵⁺).

Per quanto riguarda invece valori di tempo di contatto superiori a 0,3 g s /mL, si ha un'ulteriore diminuzione della selettività in buteni, che però conducono esclusivamente

ad un aumento della selettività in AM ed in anidride ftalica, prodotto consecutivo dell'AM stessa; è possibile notare anche un incremento della selettività ad acidi, ma solo fino a tempo pari a 0,7 g s/mL. In queste condizioni, pertanto, si afferma che l'ossidazione selettiva dei buteni porta velocemente alla formazione di AM.

È anche probabile che il contributo relativo dei due percorsi di reazione, quello non selettivo a CO_x/acidi, e quello selettivo ad AM e anidride ftalica, sia funzione della reale disponibilità dei centri selettivi, cioè degli ioni V⁵⁺. In condizioni in cui la trasformazione consecutiva dei buteni ad AM è cineticamente sfavorita, probabilmente la superficie del catalizzatore è completamente coperta di olefine adsorbite, per cui la disponibilità di ioni metallici ossidanti V⁵⁺ è molto scarsa; invece, in condizioni in cui le olefine vengono convertite nei prodotti di ossidazione selettiva, la concentrazione di ioni attivi è maggiore.

È infatti necessario tenere conto del fatto che esiste sempre un equilibrio di adsorbimento con ripartizione delle olefine tra la fase gas e la fase adsorbita tale per cui, in condizioni di conversione totale del reagente, ad una elevata selettività in olefine corrisponde sempre una considerevole concentrazione di olefine allo stato adsorbito. Questi aspetti sono stati ulteriormente approfonditi grazie alle prove di reattività, condotte in funzione della pressione parziale di ossigeno in alimentazione e riportate in figura 4.7.

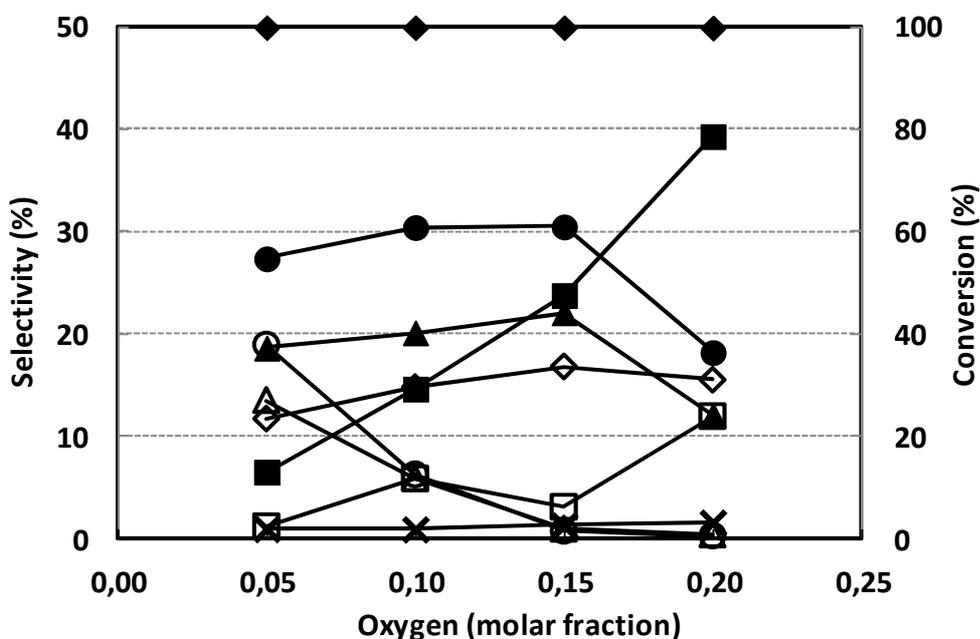


Figura 4.7 Effetto della concentrazione di ossigeno in alimentazione sulla conversione di 1-butanol e sulla distribuzione dei prodotti. Temperatura 340°C, tempo di contatto 1,3 g s/mL. Simboli. Conversione di 1-butanol (◆). Selettività a AM (■), 1-butene (△), 2-buteni (○), acido acetico + acido acrilico (◇), CO (▲), CO₂ (●), anidride ftalica (□) e "leggeri" (×)

Dagli andamenti illustrati nel grafico è possibile notare alcuni effetti sorprendenti: al crescere della concentrazione di ossigeno si osserva un netto aumento della selettività in AM, a scapito della selettività a buteni; questo sta ad indicare che la capacità ossidante del catalizzatore in queste condizioni è relativamente “modesta”.

In altre parole è indispensabile un largo eccesso di ossigeno, rispetto alla quantità stechiometrica necessaria per la ossidazione di 1-butanolo ad AM (il rapporto stechiometrico richiederebbe 3 moli di O₂ per ogni mole di 1-butanolo convertito ad AM), per potere avere la formazione del prodotto desiderato.

Nel caso della ossidazione di *n*-butano, invece si osserva un effetto della pressione parziale dell'ossigeno che è completamente diverso: la selettività ad AM diminuisce all'aumentare del rapporto O₂/*n*-butano¹²¹. Questo è dovuto al fatto che è sufficiente una pressione inferiore di ossigeno per ottenere un rapporto V⁵⁺/V⁴⁺ ottimale; al contrario, uno stato di ossidazione eccessivamente elevato porta alla combustione dell'AM prodotta.

Questa differenza tra i due tipi di reagenti (butano e 1-butanolo) deriva dal fatto che la reazione non avviene per ossidazione diretta del reagente da parte dell'ossigeno, ma attraverso un meccanismo redox di tipo Mars-van Krevelen che coinvolge il catalizzatore. La capacità ossidante del solido dipende dalla sua composizione intesa come rapporto tra ioni V⁵⁺ e ioni V⁴⁺, la quale determina la concentrazione effettiva di siti attivi ossidanti; a sua volta, questo rapporto non dipende soltanto dalla pressione parziale di ossigeno, ma anche dal rapporto tra la concentrazione dell'ossigeno e quella del substrato. Questo significa anche che l'identificazione del pirofosfato di vanadile (contenente solo V⁴⁺) come “fase attiva” non è corretta, perché in realtà in condizioni di reazione si ha la formazione, sulla superficie del pirofosfato stesso, di fasi ossidate (di formula VOPO₄) contenenti V⁵⁺³³.

Tuttavia, se così fosse, utilizzare *n*-butano o 1-butanolo come reagente non dovrebbe avere alcuna implicazione sul rapporto V⁵⁺/V⁴⁺, e quindi sulle proprietà ossidanti del catalizzatore, a parità di pressione parziale del reagente ossidante.

In realtà, la situazione è più complessa, perché le costanti cinetiche relative alla riduzione dello ione V⁵⁺ da parte del reagente e alla ossidazione dello ione V⁴⁺ da parte dell'ossigeno (all'interno del ciclo redox) incorporano anche le costanti di adsorbimento, che per ogni reagente presente (l'idrocarburo o l'alcool, e l'ossigeno) descrivono l'interazione chimica tra quella molecola e la superficie del solido, in corrispondenza dei centri attivi, cioè degli ioni metallici in grado di dare interazione con le molecole e

scambiare con essi elettroni. La costante di adsorbimento dipende a sua volta da diversi fattori, tra i quali la capacità del reagente di dare interazione chimica con il sito attivo; tale interazione è favorita, per esempio, dalla presenza di substrati elettrone-ricchi (olefine) e centri acidi di Lewis, oppure dalla presenza di gruppi funzionali in grado di dare legami specifici con i centri attivi superficiali. Nel caso di alcoli, ad esempio, la presenza del gruppo OH permette la condensazione con i gruppi P-OH del pirofosfato di vanadile (stadio preliminare alla reazione con gli ioni vanadio); di conseguenza, la differenza più importante tra il *n*-butano e l'1-butanololo è legata proprio al diverso grado di interazione che le due molecole possono dare con il catalizzatore. Nel caso dell'alcano, la costante di adsorbimento è molto bassa, a causa dell'assenza di gruppi funzionali in grado di dare interazione con il catalizzatore, per cui, in condizioni stazionarie, la concentrazione di molecole di specie riducente adsorbite ed in grado di dare interazione con gli ioni vanadio è molto bassa. In conseguenza di ciò, il rapporto V^{5+}/V^{4+} è molto elevato, perché il numero di elettroni trasferiti dal substrato al catalizzatore è relativamente basso, se confrontato con quanto avviene nel caso dell'1-butanololo. Il butanololo, infatti, è in grado di trasferire una quantità di elettroni maggiore rispetto al butano e, di conseguenza, rende la superficie del catalizzatore più ridotta (rapporto V^{5+}/V^{4+} minore). Per questo, per potere avere un "grado di ossidazione" elevato, è necessario un rapporto di alimentazione ossigeno/1-butanololo molto alto, se no in caso contrario, le molecole di butene formatesi per disidratazione di 1-butanololo non avrebbero a loro disposizione un numero di siti ossidanti sufficiente per subire la successiva trasformazione ad AM.

E' possibile fare ulteriori considerazioni:

- 1) A basso contenuto di ossigeno, si forma una quantità di 2-buteni più elevata rispetto all'1-butene e la selettività nelle due olefine diventa simile all'aumentare della frazione molare di ossigeno in alimentazione.

Si può ipotizzare che in condizioni in cui la ossidazione selettiva dei buteni è lenta (a causa della bassa disponibilità di centri ossidanti), la reazione di isomerizzazione abbia il tempo necessario per avvenire in modo significativo, pur non raggiungendo la concentrazione di equilibrio; quando però la disponibilità di centri ossidanti aumenta (e cioè all'aumentare del contenuto di ossigeno), il rapporto tra le due olefine si allontana dal valore di equilibrio; questo induce a ipotizzare che la velocità di trasformazione delle due olefine non sia tra loro

uguale, e che la miscela di olefine non raggiunga in queste condizioni la composizione di equilibrio.

- 2) La selettività a CO e CO₂ inizialmente aumenta leggermente all'aumentare del contenuto di ossigeno, ma poi sorprendentemente diminuisce e, in corrispondenza di tale diminuzione, si osserva un aumento della selettività ad anidride ftalica; inoltre, la diminuzione della selettività a CO e CO₂ avviene in coincidenza con la scomparsa dei buteni tra i prodotti di reazione.

La selettività ad anidride ftalica sembra aumentare in proporzione al contenuto di ossigeno, e questo dato non è sorprendente, se si considera che essa si forma per reazione tra butadiene e AM. In questo caso non si è osservata la formazione di butadiene, nemmeno in condizioni in cui la sua trasformazione ossidativa è sfavorita, cioè a bassa pressione parziale di ossigeno.

La diminuzione di selettività a CO e CO₂ è spiegabile, in modo del tutto speculativo, ipotizzando che, in condizioni in cui la disponibilità di centri ossidanti è bassa, la formazione di questi prodotti avvenga non più a causa di un contributo di combustione catalitica da parte dei centri ossidanti stessi (in effetti, non si capirebbe perché se vi è una concentrazione di ioni V⁵⁺ sufficienti a dare combustione, non si possa osservare anche la formazione di AM ed anidride ftalica), bensì per reazione diretta non selettiva, di attacco da parte dell'ossigeno molecolare presente in fase gas, con un meccanismo radicalico simile a quello osservato nelle reazioni di autossidazione. Questa ipotesi è supportata anche dal fatto che le olefine, quali i buteni, possono dare luogo facilmente a specie radicaliche, soprattutto ad alta temperatura, per scissione omolitica del legame C-H, e che questi radicali potrebbero essere attaccati da O₂ molecolare generando specie perossidiche (composti precursori degli ossidi di carbonio).

Infine, è importante ricordare che in catalisi eterogenea i meccanismi che coinvolgono specie adsorbite e specie in fase gas sono abbastanza comuni (meccanismo di tipo Rideal).

Nel momento in cui vi è maggiore disponibilità di ioni V⁵⁺, la reazione di ossidazione selettiva dei buteni a butadiene, e di questo ad AM e ad anidride ftalica diventa molto più veloce della combustione non selettiva appena descritta (nonostante anche questa sia probabilmente accelerata all'aumentare della pressione parziale di ossigeno), per cui si ottiene lo strano andamento osservato

per le selettività a CO e CO₂, derivante dalla combinazione di due diverse reazioni che dipendono in modo differente dalla concentrazione di ossigeno.

Se le considerazioni fatte sono valide, quando si aumenta la pressione parziale di 1-butanolo in alimentazione si dovrebbe osservare una diminuzione della selettività in AM, ed un aumento della selettività in olefine.

In figura 4.8 vengono riportati i risultati delle prove condotte alimentando una miscela al 2% molare di 1-butanolo in aria; tali risultati vanno confrontati con quelli ottenuti alimentando l'1% di 1-butanolo (fig. 4.4). All'aumentare della pressione parziale di 1-butanolo, si nota effettivamente una diminuzione della selettività ad AM rispetto alle prove condotte con l'1% di 1-butanolo in alimentazione. La selettività più bassa in AM corrisponde ad una maggiore formazione di buteni a bassa temperatura, e di CO e CO₂ per temperature superiori a 320°C.

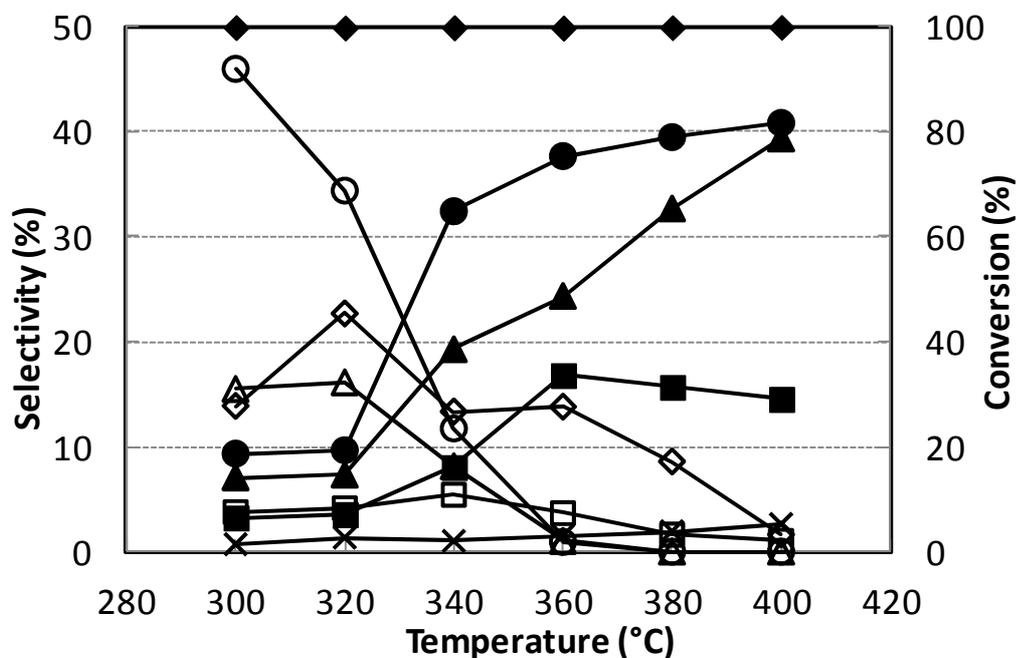


Figura 4.8 Effetto della temperatura sulla conversione di 1-butanolo e sulla distribuzione dei prodotti. Simboli. Conversione di 1-butanolo (◆). Selettività ad AM (■), 1-butene (△), 2-buteni (○), acido acetico + acido acrilico (◇), CO (▲), CO₂ (●), anidride ftalica (□) e "leggeri" (×). Alimentazione: 2% 1-butanolo in aria. Tempo di contatto 1,3 g s/mL

Si conferma quindi quanto già osservato: in generale, all'aumentare della pressione parziale di 1-butanolo il catalizzatore diventa meno efficace nella ossidazione selettiva dei buteni formati per disidratazione dell'alcool, e più efficace nella ossidazione non selettiva ad ossidi di carbonio. Questo ribadisce il fatto che all'aumentare della concentrazione di 1-butanolo aumenta la quantità di specie adsorbite sulla superficie del

catalizzatore, le quali agiscono da riducenti nei confronti dello ione V^{5+} ; a questo fenomeno corrisponde un minor rapporto V^{5+}/V^{4+} , e quindi una minor capacità ossidante, tradotta in una minor velocità di trasformazione dei buteni al prodotto di ossidazione selettiva. Ad una minor formazione di AM corrisponde, di conseguenza, una selettività inferiore ad anidride ftalica.

Dagli andamenti della conversione in funzione della temperatura (illustrati in fig. 4.5) è evidente che l'olefina è meno reattiva di 1-butanololo ma più reattiva del *n*-butano. Per confermare questa ipotesi si sono condotte prove alimentando al reattore 1% molare di 1-butene in aria, (a parità di catalizzatore e tempo di contatto) per studiare il la reattività catalitica in funzione della temperatura.

Osservando i risultati riportati in Figura 4.9, gli andamenti delle selettività nei diversi prodotti sono molto simili a quelli osservati nel caso di 1-butanololo: ad esempio è possibile notare un massimo nella selettività ad AM nell'intervallo di temperatura compreso tra 340 e 360°C, ed un andamento della selettività ad anidride ftalica identico a quello dell'AM.

Inoltre, si nota una elevata selettività a 2-buteni, che conferma l'elevata velocità della reazione di isomerizzazione di 1-butene a 2-buteni (in altre parole, alimentare 1-butene o 2-buteni porta probabilmente ai medesimi risultati).

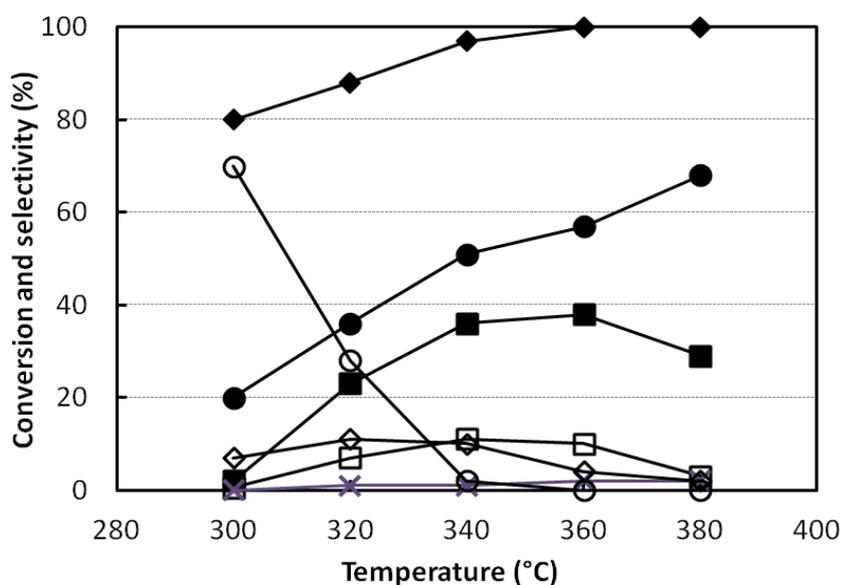


Figura 4.9 Effetto della temperatura sulla conversione di 1-butene e sulla distribuzione dei prodotti. Simboli. Conversione di 1-butene (◆). Selettività a. AM (■), 2-buteni (○), acido acetico + acido acrilico (◇), CO + CO₂ (●), anidride ftalica (□) e "leggeri" (×). Alimentazione: 1% 1-butene in aria. Tempo di contatto 1,3 g s/mL

In definitiva, è possibile affermare che le prestazioni nella ossidazione selettiva di 1-butanolo ad AM dipendono essenzialmente dallo stadio di ossidazione dell'intermedio olefinico. Nel caso invece della disidratazione del 1-butanolo la reazione è sufficientemente veloce per dare luogo esclusivamente alla formazione di butene, soprattutto nel momento in cui si riesce a minimizzare l'entità della reazione parallela di deidrogenazione dell'alcool a butirraldeide.

4.3.2 Prove di reattività condotte “in presenza di steatite a monte del catalizzatore”

Nelle prove preliminari relative allo studio del riempitivo inerte (vedi paragrafo 4.3) è stato messo in luce il diverso comportamento della steatite rispetto al corindone. I dati di figura 4.3 mettono in evidenza che in realtà la steatite non è effettivamente un componente inerte: infatti, ancor prima di attraversare il letto catalitico, l'alcool si converte completamente, con formazione di 1-butene, 2-buteni, CO, CO₂, ed acidi carbossilici. Successivamente il catalizzatore trasforma i buteni prevalentemente ad anidride maleica (la resa in AM è simile alla somma delle rese in buteni ottenute nella prova in assenza di catalizzatore), e decompone i leggeri e gli acidi carbossilici principalmente a CO. Pertanto il catalizzatore non gioca alcun ruolo nella disidratazione dell'alcool, ma solo nella trasformazione dei prodotti formatisi prima del letto catalitico stesso.

Per valutare l'effetto della steatite sulla reattività catalitica ed avere quindi un confronto con il comportamento del corindone, sono state effettuate prove di reattività utilizzando steatite come riempimento del reattore, nella sezione a monte del catalizzatore.

In figura 4.10 sono riportati i risultati delle prove di reattività effettuate variando la temperatura di reazione. Confrontando i dati con quelli ottenuti dalle prove riportate in figura 4.4 (condotte in assenza di inerte nella sezione a monte del catalizzatore), si nota una resa più bassa in AM, con il massimo a 370°C (invece che a 340°C), ed una più elevata resa in ossidi di carbonio, nell'intero intervallo di temperatura. Si conferma quindi quanto prevedibile dal confronto riportato in figura 4.3, in merito al ruolo della steatite.

Le prove realizzate in presenza di steatite, alla temperatura di 370°C e a differenti tempi di contatto (figura 4.11), evidenziano la presenza di una reazione parallela di formazione di CO_x, che era invece assente nel caso delle prove riportate in figura 4.6; la reazione parallela può essere dovuta al fatto che le prove sono state condotte a 370°C (invece che

a 340°C), ma molto probabilmente vi è anche il contributo della reazione di combustione catalizzata dalla steatite stessa.

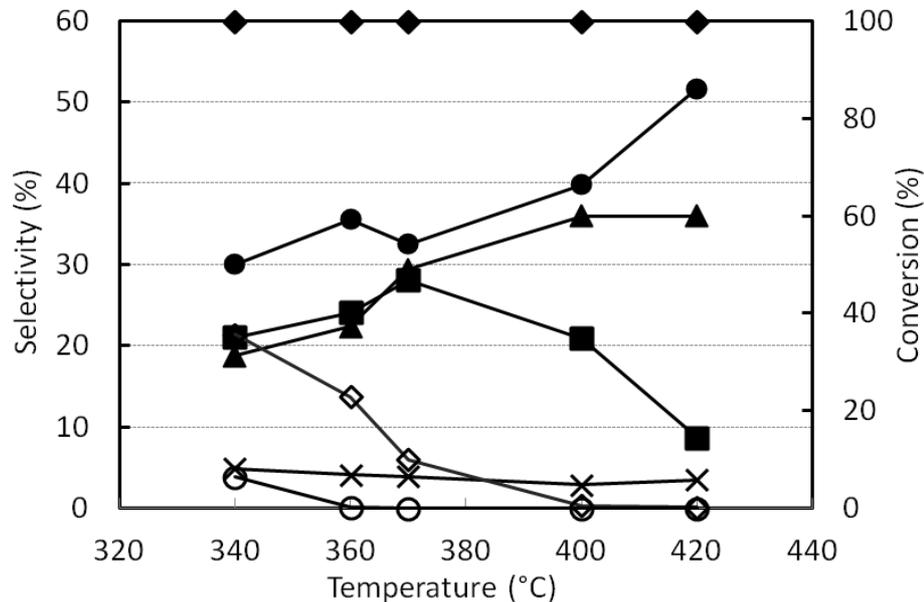


Figura 4.10 Effetto della temperatura sulla conversione di 1-butanol e sulla distribuzione dei prodotti; reattore riempito con steatite come materiale inerte. Simboli. Conversione di 1-butanol (◆). Selettività ad AM (■), buteni (○), acido acetico + acido acrilico (◇), CO (▲), CO₂ (●), e “leggeri” (×). Alimentazione: 1% 1-butanol in aria

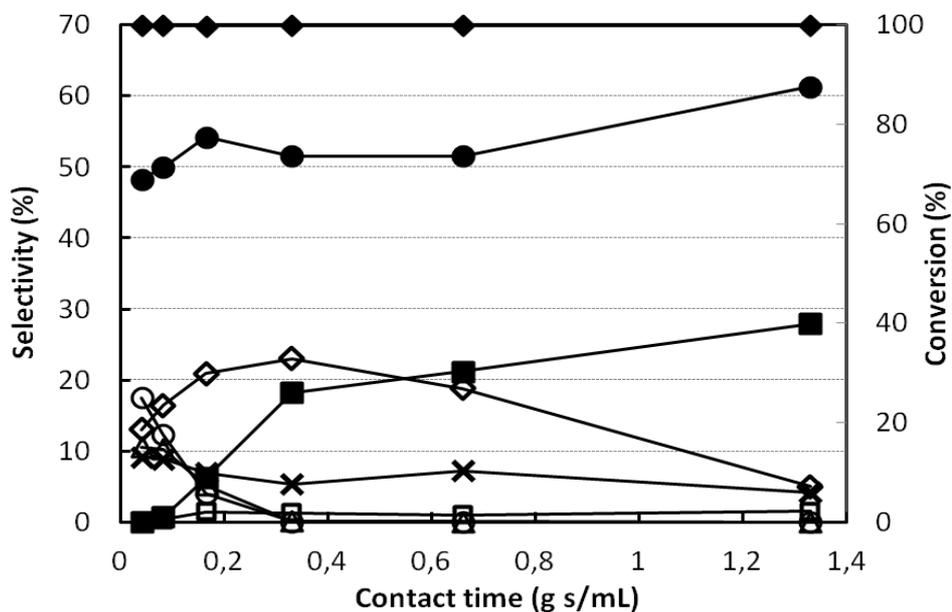


Figura 4.11 Effetto del “tempo di contatto” sulla conversione di 1-butanol e sulla distribuzione dei prodotti; reattore riempito con steatite come materiale inerte. Simboli. Conversione di 1-butanol (◆). Selettività ad AM (■), 1-butene (△), 2-butene (○), acido acetico + acido acrilico (◇), CO + CO₂ (●), anidride ftalica (□) e “leggeri” (×). Alimentazione: 1% 1-butanol in aria

Gli andamenti delle selettività per gli altri prodotti sono simili a quelli già discussi in relazione ai dati di figura 4.6: la formazione di AM è chiaramente consecutiva ai buteni; la selettività in CO_x sembra relativamente stabile per bassi tempi di contatto, ma presenta poi un aumento in corrispondenza della diminuzione di selettività ad acidi carbossilici. La selettività in questi ultimi prodotti mostra un massimo, che risulta più evidente rispetto alle prove di figura 4.6, probabilmente a causa della maggior temperatura di reazione.

Infine, si sono eseguite le prove variando la frazione molare di ossigeno in alimentazione, per studiare l'effetto dell'ossigeno nella reattività, alla temperatura di 370°C (temperatura in corrispondenza della quale si è osservata la massima selettività in AM). I dati riportati in figura 4.12 mostrano differenze più importanti rispetto alle analoghe prove condotte senza inerte (figura 4.7).

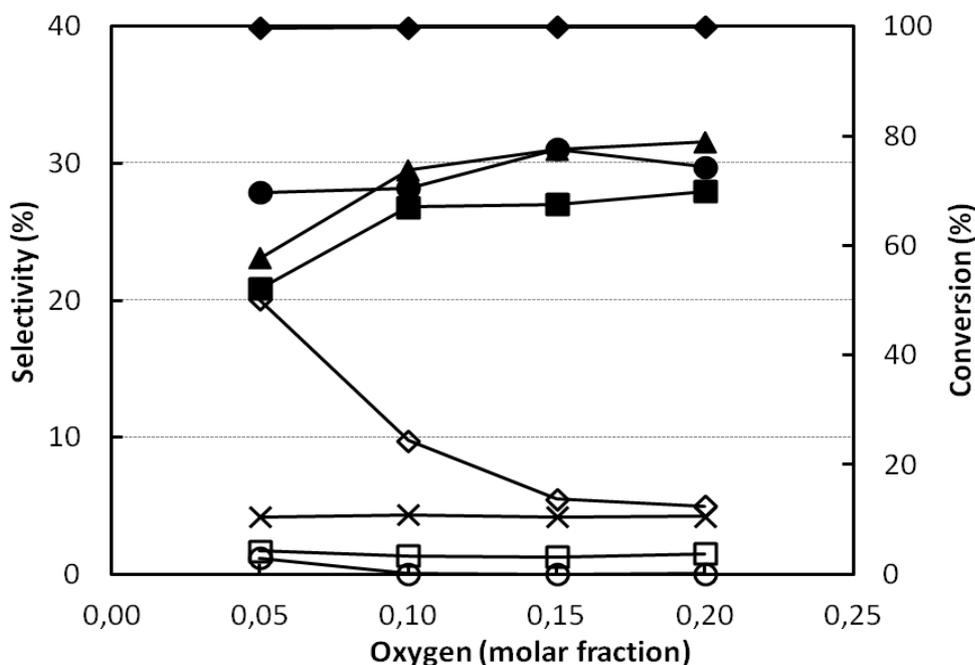


Figura 4.12 Effetto della frazione molare di ossigeno in alimentazione sulla conversione di 1-butanolo e sulla distribuzione dei prodotti; reattore riempito con steatite come materiale inerte. Temperatura 370°C . Simboli. Conversione di 1-butanolo (◆). Selettività ad AM (■), buteni (○), acido acetico + acido acrilico (◇), CO (▲), CO_2 (●), anidride ftalica (□) e "leggeri" (×). Alimentazione: 1% 1-butanolo in aria

In presenza di steatite, infatti, la selettività in AM è poco influenzata dall'ossigeno. Il dato che sorprende è la resa in AM, relativamente elevata per basse pressioni parziali di ossigeno; questo è però probabilmente dovuto al fatto che a 370°C i fenomeni di adsorbimento dei buteni sulla superficie del catalizzatore sono meno rilevanti, per cui il rapporto V^{5+}/V^{4+} è mediamente più alto rispetto a quello in assenza di steatite. A questo

si aggiunge anche il fatto che la quantità di buteni presenti è bassa, perché buona parte dell'alcool è stato convertito in prodotti di combustione.

Pertanto si può concludere che in presenza di una superficie più "libera", è sufficiente una bassa frazione molare di ossigeno per avere la concentrazione di ioni V^{5+} necessaria per garantire l'ossidazione selettiva dei buteni ad AM.

5

Conclusioni

Lo studio condotto ha messo in evidenza che è possibile ossidare selettivamente 1-butanolo ad anidride maleica utilizzando un catalizzatore a base di pirofosfato di vanadile, impiegato a livello industriale per l'ossidazione di *n*-butano.

Si è studiato l'effetto di vari parametri operativi sulla reattività catalitica: configurazione del reattore, temperatura, tempo di contatto e composizione della miscela di alimentazione. Questi parametri giocano un ruolo chiave in questo tipo di sintesi:

- i dati mostrano che gli andamenti delle selettività “totale” in AM da 1-butanolo e da 1-butene praticamente coincidono; questo conferma che la trasformazione di 1-butanolo ad AM coinvolge 1-butene come primo intermedio di reazione; una ulteriore conferma deriva, nel caso della sintesi a partire da 1-butanolo, dalla elevata selettività a buteni a tempi di contatto molto bassi (indice del fatto che si tratta di prodotti di reazione primari);
- la resa massima nel prodotto desiderato è pari a circa il 40% a 340 °C, mentre a temperature più elevate si ha la prevalenza di ossidi di carbonio;
- è necessario ottimizzare la configurazione del reattore (per esempio, senza utilizzare materiale inerte di riempimento nella sezione vuota del reattore), onde evitare reazioni indesiderate di 1-butanolo in fase omogenea;
- l'utilizzo di una pressione parziale relativamente elevata di 1-butanolo porta ad un effetto di saturazione della superficie da parte del reagente e delle olefine ottenute per disidratazione dell'alcool; in queste condizioni la capacità del catalizzatore di dare ossidazione dell'intermedio olefinico ad anidride maleica è scarsa, e prevalgono altre reazioni di ossidazione non selettiva;
- una pressione parziale di ossigeno relativamente alta in alimentazione gioca un ruolo importante nella capacità ossidante del catalizzatore perché, compensando la riduzione del rapporto V^{5+}/V^{4+} provocata dall'adsorbimento di 1-butanolo, contribuisce ad incrementare la velocità di ossidazione dei buteni ad AM.

6

Bibliografia

-
- ¹ www.chemical.ihs.com/WP/Public/Reports/ma.
- ² Ulmann's Chemical Encyclopedia, Vol A16, 54 (2011).
- ³ MSDS of Maleic Anhydride.
- ⁴ F. Cavani, F. Trifirò, Chem Tech, 24 (1994) 18.
- ⁵ P. Arpentier, F. Cavani, F. Trifirò, The technology of catalytic oxidation, Technip, 2001.
- ⁶ G. Centi, F. Cavani, F. Trifirò, Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis, Kluwer Academic, 2001.
- ⁷ G. Centi, F. Trifirò, J. R. Ebner and V. Franchetti, Chem. Rev., 88 (1988) 55.
- ⁸ F. Cavani and F. Trifirò, Appl. Catal., A :General, 88 (1992) 115.
- ⁹ R. M. Contractor and A. W. Sleight, Catal. Today, 3 (1988) 175.
- ¹⁰ Lombardo, E. A.; Sanchez, C. A.; Cornaglia, L. M. Catal. Today 1992, 15, 407.
- ¹¹ F. Cavani, A. Colombo, F. Giuntoli, F. Trifirò, P. Vazquez and P. Venturoli, "Advanced Catalysis and Nanostructured Materials", W.R.Moser (Ed.), Academic Press, (1996), p. 43.
- ¹² M. Meisel, G. U. Wolf and A. Bruckner, Proceed. DGMK Conference on "Selective Oxidations in Petrochemistry", M. Boerus and J. Wertkamp (Eds.), Tagungsbericht, 1992, p.27.
- ¹³ F. Cavani, F. Trifirò, 3rd World Congress on Oxidation Catalysis, R. K. Grasselli, S.T. Oyama, A. M. Gaffney and J. E. Lyons (Edt.), (1997) 19.
- ¹⁴ N. F. Dummer, J. K. Bartley, G. J. Hutchings, Adv. Catal. 54 (2011) 189.
- ¹⁵ J. W. Johnson, D. C. Johnston, A. J. Jacobson and J. F. Brody, J. Am. Chem. Soc., 106 (1984) 8123.
- ¹⁶ M. R. Thompson and J. R. Ebner in P. Ruyiz and B. Delmon (Eds.) "New Developments in Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis" Elsevier, Amsterdam, 1992, p. 353.
- ¹⁷ L. M. Cornaglia, C. Caspani and E. A. Lombardo, Appl. Catal., 15 (1991) 74.
- ¹⁸ R. M. Contractor, J. R. Ebner and M. J. Mummey in "New Developments in Selective

-
- Oxidations”, G. Centi and F. Trifirò (Eds.), Elsevier Science, Amsterdam, 1990, p.553.
- ¹⁹ F. Cavani and F. Trifirò, In preparation of catalysis VI, G. Poncelet et al. ed (1995).
- ²⁰ G. Mazzoni, G. Stefani, F. Cavani, US Patent 5,847,163 (1998) assigned to Lonza S.p.A..
- ²¹ G. Busca, F. Cavani, G. Centi and F. Trifirò, *J. Catal.*, 90 (1986) 400.
- ²² P. Amorós, R. Ibàñez, A. Beltràn, D. Beltràn, A. Fuertes, P. Gomez-Romero, E. Hernandez and J. Rodriguez-Carvajal, *Chem Mater.*, 3 (1991) 407.
- ²³ E. Bordes, P. Courtine and J. W. Johnson, *J. Solid State Chem.*, 55 (1984) 270.
- ²⁴ C. C. Torardi and J. C. Calabrese, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 1308.
- ²⁵ E. Bordes, *Catal. Today*, 16 (1993) 27.
- ²⁶ C. C. Torardi, Z. G. Li and H. S. Horowitz and W. Liang and M. H. Whangbo “Transformation of $\text{VOHPO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ to $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ ”.
- ²⁷ E. Bordes and P. Courtine, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1985) 294.
- ²⁸ E. Bordes and P. Courtine, *J. Catal.*, 57 (1979) 236.
- ²⁹ I. Mastuura and M. Yamazaki in G. Centi and F. Trifirò (Eds.) “New Developments in Selective Oxidation”, Elsevier, Amsterdam, 1990, p.563.
- ³⁰ J. R. Ebner and M. R. Thompson “Structure-Activity and Selectivity Relationships in Heterogeneous Catalysis”, R. K. Grasselli and A. W. Sleight (Eds.), Elsevier Science Publ., Amsterdam, p.31, (1991).
- ³¹ F. Cavani, S. Luciani, E. Degli Esposti, C. Cortelli, R. Leanza, *Chem. Eur. J.*, 16 (2010) 1646-1655.
- ³² F. Cavani, D. De Santi, S. Luciani, A. Lofberg, E. Bordes-Richard, C. Cortelli, R. Leanza, *Appl. Catal. A* 376 (2010) 66–75.
- ³³ K. Ait-Lachgar, M. Abon, J. C. Volta, *J. Catal.*, 171 (1997) 383-390.
- ³⁴ M. Bacchini, F. Cavani, F. Ghelfi, S. Ligi, S. Masetti, G. Mazzoni, F. Pierelli, F. Trifirò, *Atti del congresso “Icheap-5” Firenze 20-23/5/2001*, vol. I p. 117.
- ³⁵ U. Rodemerck, B. Kubias, H. W. Zanthoff, M. Baerns, *Appl. Catal.*, 153 (1997) 203.
- ³⁶ P. L. Gai, K. Kourtakis, *Science*, 267 (1995) 661.
- ³⁷ F. Cavani, S. Ligi, T. Monti, F. Pierelli, F. Trifirò, S. Albonetti, G. Mazzoni, *Catal. Today*, 61 (2000) 203.
- ³⁸ R. Mallada, S. Sajip, C. J. Kiely, M. Menéndez, J. Santamaría, *J. Catal.*, 196 (2000) 1.
- ³⁹ S. Mota, M. Abon, J. C. Volta, J. A. Dalmon, *J. Catal.*, 193 (2000) 308.

-
- ⁴⁰ F. Cavani, C. Cortelli, F. Pierelli, F. Trifirò, C. Fumagalli, G. Mazzoni, DGMK Tagungsbericht, 2004-3 (2004) 273.
- ⁴¹ M.J. Ledoux, C. Crouzet, C. Pham-Huu, V. Turines, K. Kourtakis, P. Mills, J.J. Lerou, *J. Catal.*, 203 (2001) 495.
- ⁴² N. Hiyoshi, N. Yamamoto, N. Ryumon, Y. Kamiya, T. Okuhara, *J. Catal.*, 221 (2004) 225.
- ⁴³ H. Bluhm, M. Hävecker, E. Kleimenov, A. Knop-Gericke, A. Liskowski, R. Schlögl, D.S. Su, *Topics Catal.*, 23, 99 (2003).
- ⁴⁴ M. Hävecker, R.W. Mayer, A. Knop-Gericke, H. Bluhm, E. Kleimenov, A. Liskowski, D.S. Su, R. Follath, F.G. Requejo, D.F. Ogletree, M. Salmeron, J.A. Lopez-Sanchez, J.K. Bartley, G.J. Hutchings, R. Schlögl, *J. Phys. Chem. B*, 107, 4587 (2003).
- ⁴⁵ V.V. Guliants, S.A. Holmes, J.B. Benziger, P. Heaney, D. Yates, I.E. Wachs, *J. Mol. Catal.*, 172, 265 (2001).
- ⁴⁶ A. Bertola, S. Cassarino, V. Nsunda, US Patent 6,174,833 (2001) assigned to Pantochim..
- ⁴⁷ M. Abon, J.M. Herrmann, J.C. Volta, *Catal. Today*, 71 (2001) 121.
- ⁴⁸ S. Sajip, J.K. Bartley, A. Burrows, M.T. Sananes-Schulz, A. Tuel, J.C. Volta, C.J. Kiely, G.J. Hutchings, *New J. Chem.*, 25 (2001) 125.
- ⁴⁹ S. Sajip, J.K. Bartley, A. Burrows, C. Rhodes, J.C. Volta, C.J. Kiely, G.J. Hutchings, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3 (2001) 2143.
- ⁵⁰ L. Cornaglia, S. Irusta, E.A. Lombardo, M.C. Durupty, J.C. Volta, *Catal. Today*, 78 (2003) 291.
- ⁵¹ L.M. Cornaglia, C.R. Carrara, J.O. Petunchi, E.A. Lombardo, *Catal. Today*, 57 (2000) 313.
- ⁵² L. Cornaglia, C. Carrara, J. Petunchi, E. Lombardo, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 130 (2000) 1727.
- ⁵³ V.V. Guliants, J.B. Benziger, S. Sundaresan, I.E. Wachs, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 130 (2000) 1721.
- ⁵⁴ A.M. Duarte de Farias, W. De A. Gonzalez, P.G. Pris de Oliveira, J.G. Eon, J.M. Herrmann, M. Aouine, S. Loridant, J.C. Volta, *J. Catal.*, 208 (2002) 238.
- ⁵⁵ P.G. Pries de Oliveira, J.G. Eon, M. Chavant, A.S. Riché, V. Martin, S. Caldarelli, J.C. Volta, *Catal. Today*, 57 (2000) 177.

-
- ⁵⁶ C. Bouchy, M.J. Ledoux, C. Crouzet, H. Baudouin, K. Kourtakis, J.J. Lerou, *WO* 62,925 (2000).
- ⁵⁷ M.J. Ledoux, C. Crouzet, C. Pham-Huu, V. Turines, K. Kourtakis, P. Mills, J.J. Lerou, *J. Catal.*, 203 (2001) 495.
- ⁵⁸ M.J. Ledoux, S. Hantzer, C. Pham-Huu, J. Guille, M.P. Desanoux, *J. Catal.*, 114 (1998) 176.
- ⁵⁹ R.A. Overbeek, P.A. Warringa, M.J.D. Crombag, L.M. Visser, A.J. van Dillen, J.W. Geus, *Appl. Catal. A*, 135 (1996) 209.
- ⁶⁰ M. Alonso, M.J. Lorences, M.P. Pina, G.S. Patience, *Catal. Today*, 67 (2001) 151.
- ⁶¹ Mallada, R.; Pedernera, M.; Menendez, M.; Santamaria, J. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000, 39,620.
- ⁶² Pedernera, M.; Mallada, R.; Menendez, M.; Santamaria, J. *AIChE J.* 2000, 46, 2489.
- ⁶³ M. Trchova, P. Capkova, P. Matejka, K. Melanova, L. Benes, E. Uhlirova *J. of Solid State Chemistry* 148 (1999) 197-204.
- ⁶⁴ F. Folco, "Ruolo del supporto in catalizzatori a base V/P/O per l'ossidazione di n-butano ad anidride maleica", Tesi di laurea in Chimica Industriale, Università degli Studi di Bologna, A.A. 2008-2009.
- ⁶⁵ F. Girgsdies, M. Schneider, A. Brückner, T. Ressler, R. Schlögl, *Solid State Sciences*, 11 (2009) 1258-1264.
- ⁶⁶ F. Pierelli "Catalizzatori per ossidazione di n-butano e n-pentano ad anidride maleica e ftalica". Tesi di dottorato in Chimica Industriale, Università degli studi di Bologna.
- ⁶⁷ N. Duvauchelle, E. Bordes et al., *J. Solid State Chem.*, 137 (1998) 311-324.
- ⁶⁸ V.V.Guliants, *Catal. Today*, 51 (1999) 255.
- ⁶⁹ D.J. Thompson, I.M. Ciobîca, B.K. Hodnett, R.A. van Santen, M.O. Fanning, *Surface Science*, 547 (2003) 438.
- ⁷⁰ D.J. Thompson, M.O. Fanning, B.K. Hodnett, *J. Molec. Catal A*, 198 (2003) 125.
- ⁷¹ D.J. Thompson, M.O. Fanning, B.K. Hodnett, *J. Molec. Catal A*, 206 (2003) 435.
- ⁷² D.J. Thompson, I.M. Ciobîca, B.K. Hodnett, R.A. van Santen, M.O. Fanning, *Catal. Today*, 91 (2004) 177.
- ⁷³ H. S. Horowitz, C. M. Blackstone, A. W. Sleight and G. Tenfer, *Appl. Catal.*, 38 (1988) 193.
- ⁷⁴ F. Cavani, F. Trifirò, *Appl. Catal.*, 157 (1997) 195.
- ⁷⁵ G. Busca, E. Finocchio, G. Ramis and G. Ricchiaroli, *Catal. Today*, 32 (1996) 1330.

-
- ⁷⁶ G. Calestani, F. Cavani, A. Duran, G. Mazzoni, G. Stefani, F. Trifirò and P. Venturoli in “Science and Technology in Catalysis 1994” Kodansha, 1995, p.179.
- ⁷⁷ F. Cavani, A. Colombo, F. Giuntoli, E. Gobbi, F. Trifirò and P. Vazquez, *Catal. Today*, 32 (1996) 125.
- ⁷⁸ V. A. Zazhigalov, J. Haber, J. Stoch and V. M. Belousov, *Appl. Catal.*, 96 (1993) 135.
- ⁷⁹ G.J. Hutchings, A. Desmartin-Chomel, R. Olier, J.C. Volta, *Nature*, 368 (1994) 41.
- ⁸⁰ M. Abon, K. Béré, A. Tuel, P. Delichere, *J. Catal.*, 156 (1995) 28.
- ⁸¹ K. Ait-Lachgar, M. Abon, J.C. Volta, *J. Catal.*, 171 (1997) 383.
- ⁸² K. Ait-Lachgar, A. Tuel, M. Brun, J.M. Herrmann, J.M. Krafft, J.R. Martin, J.C. Volta, *J. Catal.*, 177 (1998) 224.
- ⁸³ G.J. Hutchings, C.J. Kiely, M.T. Sananes-Schulz, A. Burrows, J.C. Volta, *Catal. Today*, 40 (1998) 273.
- ⁸⁴ P.L. Gai, K. Kourtakis, *Science*, 267 (1995) 661.
- ⁸⁵ P.L. Gai, K. Kortakis, D.R. Coulson, G.C. Sonnichsen, *J. Phys. Chem. B*, 101 (1997) 9916.
- ⁸⁶ P.L. Gai, *Topics Catal.*, 8 (1999) 97.
- ⁸⁷ F. Cavani, S. Ligi, T. Monti, F. Pierelli, F. Trifirò, S. Albonetti, G. Mazzoni, *Catal. Today*, 61 (2000) 203.
- ⁸⁸ P. A. Agaskar, L. De Caul and R. K. Grasselli, *Catal. Lett.*, 23 (1994) 339.
- ⁸⁹ F. Trifirò, *Catal. Today*, 16 (1993) 91.
- ⁹⁰ G. Centi, G. Fornasari and F. Trifirò, *J. Catal.*, 89 (1984) 44.
- ⁹¹ S. Albonetti, F. Cavani and F. Trifirò, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, (1996) 413.
- ⁹² G. Centi and F. Trifirò, *Catal. Today*, 3 (1988) 151.
- ⁹³ Z.Y. Xue, G.L. Schrader, *J. Catal.*, 184 (1999) 87.
- ⁹⁴ M. Bacchini, “Ruolo dello stato di valenza del vanadio in ossidi misti di vanadio e fosforo, catalizzatori per l’ossidazione selettiva di n-butano e n-pentano”, Tesi di laurea in Chimica Industriale, Università degli Studi di Bologna, A.A. 1999/2000.
- ⁹⁵ Z. Du, J. Ma, F. Wang, J. Liu, J. Xu, *Green Chem.* 13 (2011) 554.
- ⁹⁶ H. Guo, G. Yin, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 17516–17522.
- ⁹⁷ N. Alonso-Fagùndez, M. Lopez Granados, R. Mariscal, M. Ojeda, *ChemSusChem* 5 (2012) 1984-1990.
- ⁹⁸ Kirk – Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, fourth edition, vol 4, 691, (1992).

-
- ⁹⁹ F. Trifirò, *La Chimica & l'Industria* (Giugno 2010) 96-101.
- ¹⁰⁰ A. Caldarelli, *Tesi di Dottorato in Chimica Industriale, XXV Ciclo*.
- ¹⁰¹ B.G. Harvey, H.A. Meylemans, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 86 (2011) 2.
- ¹⁰² N. Qureshi, T. C. Ezeji, *Biofuels, Bioprod. Bioref.* 2 (2008) 319.
- ¹⁰³ R. Horyń, R. Klimkiewicz, *Appl. Catal. A* 351 (2008) 184.
- ¹⁰⁴ R. Horyń, R. Klimkiewicz, *Appl. Catal. A* 370 (2009) 72.
- ¹⁰⁵ C. Cobzaru, S. Oprea, E. Dumitriu, V. Hulea, *Appl. Catal. A* 351 (2008) 253.
- ¹⁰⁶ A. Ungureanu, S. Royer, T.V. Hoang, D. Trong On, E. Dumitriu, S. Kaliaguine, *Micropor. Mesopor. Mater.* 84 (2005) 283.
- ¹⁰⁷ H. Hattori, *Appl. Catal. A* 222 (2001) 247.
- ¹⁰⁸ Kh.M. Minachev, O.K. Atal'yan, M.A. Markov, *Russ. Chem. Bull.* 27 (1978) 2437.
- ¹⁰⁹ H. Idriss, C. Diagne, J.P. Hindermann, A. Kiennemann, M.A. Barteau, *J. Catal.* 155 (1995) 219.
- ¹¹⁰ J. Raskó, J. Kiss, *Appl. Catal. A* 287 (2005) 252.
- ¹¹¹ J. Raskó, T. Kecskés, J. Kiss, *Appl. Catal. A* 287 (2005) 244.
- ¹¹² R.A. Hernandez, U.S. Ozkan, *Ind. Eng. Chem. Res.* 29 (1990) 1454; U.S. Ozkan, G.L. Schrader, *J. Catal.* 95 (1985) 137.
- ¹¹³ F. Trifirò, G. Caputo, P. Forzatti, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 14 (1975) 22.
- ¹¹⁴ F. Cavani, G. Centi, F. Trifirò, *Ind. & Eng. Chem., Product R&D*, 22 (1983) 570-577.
- ¹¹⁵ F. Cavani, G. Centi, I. Manenti, F. Trifirò, *Ind. & Eng. Chem., Product R&D*, 24 (1985) 221-226.
- ¹¹⁶ A. Bruggink, R. Schoevaart, T. Kieboom, *Org. Process Res. Dev.* 7 (2003) 622-640.
- ¹¹⁷ W. Hoelderich, *Appl Catal A* 194-195 (2000) 487-496.
- ¹¹⁸ F. Cavani, F. Trifirò, *Appl. Catal. A* 157 (1997) 195-221.
- ¹¹⁹ V.V. Guliants, J.B. Benziger, S. Sundaresan, I.E. Wachs, J.M. Jehng, J.E. Roberts, *Catal. Today* 28 (1996) 275-295.
- ¹²⁰ D.M. Golden, K.W. Egger, S.W. Benson, *J. Amer. Chem. Soc.* 86 (1964) 5416.
- ¹²¹ F. Cavani, G. Centi, A. Riva, F. Trifirò, *Catal. Today* 1 (1987) 17.

Ringraziamenti

La ricerca che ha portato ai risultati qui illustrati è stata finanziata dal VII programma Quadro dell'Unione Europea (FP7/2007-2013), contratto n° 241718 EuroBioRef.

Per il supporto professionale, sento di dovere un ringraziamento particolare al mio relatore, prof. Fabrizio Cavani, ed alla dott.ssa Giulia Pavarelli, che hanno contribuito a creare le condizioni indispensabili per portare a termine questo lavoro di Tesi.

Un doveroso ringraziamento ai miei Genitori ed ai miei Fratelli per il supporto morale ed economico che mi hanno donato in questo importante periodo della mia esistenza.

Infine, un sentito ringraziamento agli Amici, compagni di vita, che non mi hanno mai abbandonato, ed a tutti coloro che NON hanno creduto in me, perché è grazie a loro che ho trovato la grinta per superare le avversità.