

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

Sviluppo di catalizzatori per la sintesi di anidride
maleica da *n*-butano

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Riccardo Bacchiocchi

RELATORE

Chiar.mo Prof. Fabrizio Cavani

CORRELATORE

Dott.ssa Laura Setti

Dott. Tommaso Tabanelli

Dott.ssa Silvia Luciani

Sessione II

Abstract

Il pirofosfato di vanadile $(VO)_2P_2O_7$ (VPP) è un sistema costituito da ossidi di vanadio e fosforo, particolarmente attivo nella ossidazione selettiva di *n*-butano ad anidride maleica (AM). Questo catalizzatore è stato studiato sotto diversi aspetti: metodo di sintesi, rapporto tra gli elementi nella struttura e loro stato di ossidazione, aggiunta di elementi dopanti e ruolo dei siti attivi nel meccanismo di reazione. In particolare, è stato studiato il trattamento termico che trasforma il precursore nel catalizzatore. Il precursore industriale, costituito da $(VO)HPO_4 \cdot 0,5H_2O$ (VHP), è stato sottoposto a trattamenti termici in differenti condizioni, al fine di studiare l'influenza che l'atmosfera di calcinazione ha sull'ottenimento del catalizzatore VPP. Il trattamento è stato eseguito su un impianto a letto fisso, monitorando i gas uscenti (CO_2 e H_2O formate, O_2 consumato) tramite un micro gas cromatografo. I campioni ottenuti sono stati caratterizzati mediante varie tecniche di analisi chimico-fisiche come diffrazione di raggi X (XRD), spettroscopia Raman e valutazione dell'area superficiale mediante il metodo BET. Inoltre, sono stati simulati trattamenti tramite analisi termogravimetriche (TGA) per valutare l'influenza di aria e azoto. Sono stati ottenuti tramite differenti trattamenti termici quattro catalizzatori a base di VPP, i quali sono stati testati nella sintesi di AM da *n*-butano attraverso uno studio riguardante l'effetto della temperatura sulle prestazioni catalitiche. Infine, i catalizzatori sintetizzati sono stati confrontati con il catalizzatore industriale.

Abstract

Maleic anhydride is mainly produced from the selective oxidation of *n*-butane, using a vanadium phosphorous oxide as a catalyst, namely the vanadyl pyrophosphate $(VO)_2P_2O_7$ (VPP). The synthesis of vanadyl phosphate, the relationship between elements in the structure and their oxidation state, the role of dopant metal to the catalyst and the roles of active sites in the reaction mechanism are aspects that has been studied for years. Especially, the transformation of precursor to give the final catalyst was investigated in this work. The industrial precursor, $(VO)HPO_4 \cdot 0,5H_2O$ (VHP), was treated in different conditions to study the influence of calcination atmosphere. The thermal treatment was carried out in fixed bed reactor; O_2 consumption, CO_2 and H_2O formations were monitored by micro-GC. The solids obtained were characterized using different techniques such as X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy and measuring of specific surface area by BET method. The precursor has been further characterized by thermogravimetric analysis (TGA) to evaluate the role of air and nitrogen in the calcination step. Using the same precursor, four VPP catalysts were obtained in different calcination atmospheres. After the synthesis and characterization, the four samples were tested in fixed bed reactor operating in gas phase for the synthesis of AM starting from *n*-butane, comparing the performances with an industrially-made catalyst.

Sommario

1	Scopo del lavoro.....	1
2	Introduzione	2
2.1	Anidride maleica	2
2.1.1	Caratteristiche chimico-fisiche	2
2.1.2	Tecnologie per la produzione di AM	3
2.1.2.1	Produzione industriale dell'anidride maleica	3
2.1.2.2	Reagenti alternativi per la produzione di anidride maleica	7
2.1.3	Principali utilizzi in campo industriale.....	10
2.2	Sistema catalitico.....	11
2.2.1	Sintesi catalizzatore.....	11
2.2.1.1	Sintesi precursore.....	11
2.2.1.2	Trasformazione di $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ a $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ e relativo meccanismo	13
2.2.1.3	“Equilibratura” del catalizzatore.....	17
2.2.2	Principali forme cristalline dei sistemi V/P/O	18
2.2.3	Parametri che influenzano le proprietà del VPP	19
2.2.3.1	Rapporto P/V	19
2.2.3.2	Stato di ossidazione del vanadio	20
2.2.3.3	Aggiunta di dopanti e sistemi supportati	20
2.2.4	Meccanismo di reazione	22
2.2.4.1	Schema di reazione.....	23
2.2.4.2	Natura dei siti attivi.....	24
3	Parte sperimentale	26
3.1	Preparazione del catalizzatore.....	26
3.1.1	Impianto di calcinazione.....	26
3.1.2	Sistema di monitoraggio.....	26
3.2	Prove di reattività	28
3.2.1	Impianto di reazione	28
3.2.2	Sistema di analisi.....	30
3.3	Elaborazione dati.....	31
3.4	Sistemi di caratterizzazione dei catalizzatori.....	32
3.4.1	Spettroscopia Raman	32

3.4.2	Diffrazione di raggi X (XRD)	32
3.4.3	Analisi termogravimetrica (TGA).....	33
3.4.4	Area superficiale specifica (SSA): metodo di Brauner, Emmet e Teller	33
4	Risultati e discussione	35
4.1	Prove di calcinazione.....	35
4.1.1	Trattamenti termici per la sintesi dei catalizzatori	35
4.1.2	Influenza di aria e azoto nel trattamento	40
4.2	Caratterizzazione campioni calcinati.....	44
4.2.1	Analisi XRD.....	44
4.2.2	Analisi Raman.....	46
4.3	Test catalitici.....	50
4.4	Caratterizzazione catalizzatori dopo reazione	55
4.4.1	Analisi XRD.....	55
4.4.2	Analisi Raman.....	56
5	Conclusioni	60
6	Bibliografia	61

1 Scopo del lavoro

Oggigiorno, la sintesi industriale di anidride maleica (AM) avviene principalmente attraverso la reazione di ossidazione selettiva a partire da *n*-butano, mediante l'utilizzo di pirofosfato di vanadile (VPP), un catalizzatore a base di ossidi misti di vanadio e fosforo con formula chimica $(VO)_2P_2O_7$. Lo studio condotto in questo lavoro di tesi ha l'obiettivo di ottenere, in laboratorio, informazioni utili al miglioramento dei processi industriali utilizzati nella produzione del catalizzatore.

Negli anni la ricerca accademica ha ricoperto un ruolo fondamentale nello sviluppo e nel perfezionamento di tecnologie per la produzione industriale di composti chimici. Questo lavoro di Tesi di Laurea Magistrale si inserisce nell'ambito di una collaborazione pluriennale fra POLYNT SpA e il Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari", che ha portato a numerose pubblicazioni su riviste internazionali e ad alcuni brevetti industriali. In particolare, l'attività sperimentale si è focalizzata nell'ottimizzazione dei parametri per la preparazione di un catalizzatore industriale quali temperatura, atmosfera e tempo del trattamento termico, individuandone le correlazioni con la struttura e la composizione del campione finale. Il lavoro di ricerca si è basato su un precursore del catalizzatore industriale messo a disposizione da POLYNT, al fine di conseguire risultati di più ampia validità, e correlando le proprietà dei campioni ottenuti con la loro attività catalitica. Inoltre, sono state confrontate le prestazioni catalitiche dei campioni ottenuti in laboratorio con il catalizzatore industriale reso disponibile da POLYNT.

Inizialmente, per studiare il processo di trasformazione del precursore industriale, è stato impiegato un impianto di laboratorio che opera in continuo e in fase gas. Sono stati quindi eseguiti trattamenti termici variando la rampa di riscaldamento e l'atmosfera di calcinazione, analizzando i gas uscenti (CO_2 e H_2O formata, O_2 consumato) tramite un micro gas cromatografo.

In un secondo momento è stata testata l'attività catalitica dei campioni ottenuti mediante la reazione di ossidazione selettiva di *n*-butano ad anidride maleica, in particolare cercando di valutare l'influenza di temperatura, ambiente di reazione e tempo di contatto sulla conversione di *n*-butano e la resa in anidride maleica. La reazione viene condotta sempre in fase gas tramite reattore a letto fisso in vetro, collegato on-line ad un gas cromatografo, per la quantificazione dei reagenti non convertiti e dei prodotti formati.

I catalizzatori sono stati caratterizzati prima e dopo reazione. Sono state effettuate analisi XRD per valutare la struttura del catalizzatore e, in relazione al ruolo chiave delle proprietà superficiali, è stato condotto uno studio di caratterizzazione approfondito della composizione superficiale mediante spettroscopia Raman.

2 Introduzione

2.1 Anidride maleica

L'anidride maleica è una sostanza prodotta e importata nell'Area Economica Europea con un mercato che supera le 100'000 tonnellate all'anno¹. La domanda a livello mondiale è in continua crescita, in particolare nel Medio Oriente e nel Sud dell'Asia (*Fig. 1*)². È un composto molto versatile che viene impiegato in svariati campi quali: additivi per oli lubrificanti, produzione di acidi carbossilici, resine poliestere insature e copolimeri.

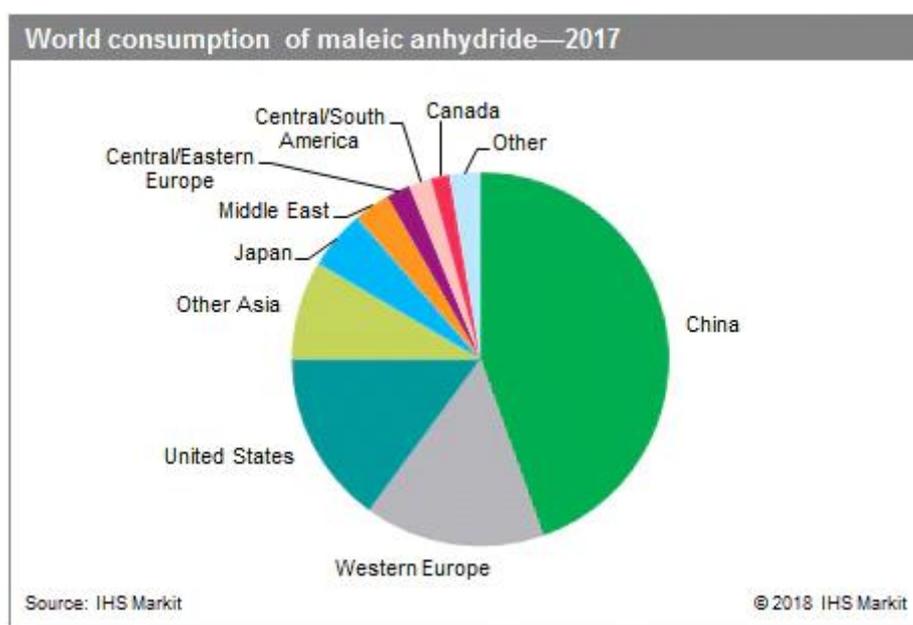


Fig. 1 Consumo mondiale di anidride maleica

2.1.1 Caratteristiche chimico-fisiche

L'anidride maleica (formula bruta $C_4H_2O_3$) è una molecola organica avente una struttura ciclica costituita da quattro atomi di carbonio e uno di ossigeno (*Fig. 2*).

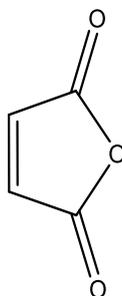


Fig. 2 Struttura dell'anidride maleica

A temperatura ambiente si presenta come solido bianco dall'odore acre, le sue principali caratteristiche chimico-fisiche sono riassunte in *Tabella 1*.

Tabella 1 Caratteristiche chimico-fisiche dell'anidride maleica³

Peso Molecolare (g/mol)	98,06
Temperatura di fusione (°C)	53
Temperatura di ebollizione (°C)	200
Temperatura di decomposizione (°C)	290
Punto di infiammabilità (°C)	103
Limiti di esplosività (% vol)	Inferiore: 1,4 Superiore: 7,1
Densità (g/cm ³ a 20 °C)	0,93
Solubilità in acqua (g/l a 20 °C)	400

2.1.2 Tecnologie per la produzione di AM

La produzione di AM viene attualmente condotta a partire da materie prime a basso costo derivanti da petrolio, benzene e *n*-butano, ma negli ultimi anni la ricerca si è orientata verso il possibile impiego di sostanze derivante da biomasse, ovvero 1-butanolo. I limiti delle reazioni di ossidazione selettiva di idrocarburi sono legati alla formazione dei prodotti di combustione totale, cineticamente e termodinamicamente favoriti quali CO, CO₂ e H₂O. Non è possibile spingersi a conversione totale poiché questo causerebbe una diminuzione della selettività del prodotto desiderato, e di conseguenze occorre considerare come il reagente non convertito debba essere trattato. Essendo reazioni esotermiche necessitano di sistemi per la rimozione del calore, per evitare fenomeni di *run-away*. Inoltre, in funzione della tecnologia utilizzata, occorre lavorare in condizioni tali da evitare di entrare all'interno della campana di infiammabilità.

2.1.2.1 Produzione industriale dell'anidride maleica

Storicamente il primo processo industriale è stato realizzato partendo da benzene, ma lentamente è stato soppiantato da sistemi che impiegano *n*-butano. Entrambi gli idrocarburi sono molecole di partenza ottimali per la produzione di AM, ma problematiche ambientali legati all'uso di benzene e vantaggi economici dati dall'impiego di *n*-butano hanno portato ad oggi all'uso predominante dell'alcano. Il *n*-butano ha una maggior disponibilità, viene ottenuto a partire dal gas naturale o dallo *steam cracking* del petrolio e ha un minor costo rispetto al benzene. Inoltre tecnologie che impiegano l'alcano hanno un sistema di separazione/purificazione meno dispendioso poiché non vengono a formarsi sottoprodotti pesanti come anidride ftalica e benzochinone come nel caso dell'aromatico. La

minor esotermicità della reazione che parte da *n*-butano permette di diminuire i costi relativi al sistema di rimozione del calore. I miglioramenti da un punto di vista dell'ambiente sono legati alla maggior efficienza atomica: l'AM ha quattro atomi di carbonio nella sua struttura, così come il *n*-butano, mentre per ogni molecola di benzene che reagisce per produrre AM si generano due molecole di CO₂. Infine il benzene è un agente cancerogeno riconosciuto, per cui sostituire benzene migliora il processo in termini di sicurezza e impatto ambientale.

La produzione a partire da benzene viene condotta in fase gas con catalizzatori a base di ossido misto di vanadio (V₂O₅) e molibdeno (MoO₃) supportato su materiale inerte che ne migliora la conducibilità termica, la reazione è esotermica per cui è importante che non si vengano a creare "hot spot" sulla superficie del catalizzatore che porterebbero a reazioni consecutive e/o parallele di combustione delle molecole organiche. Il benzene miscelato e pre-riscaldato con aria viene alimentato a un reattore multitubolare a letto fisso che opera a una temperatura compresa a 400-450 °C, inoltre per smaltire il calore sviluppato dalla reazione il sistema è raffreddato mediante l'impegno di sali fusi. L'anidride maleica viene recuperata attraverso operazioni unitarie di assorbimento in acqua e distillazione (vedi Fig. 3)⁴.

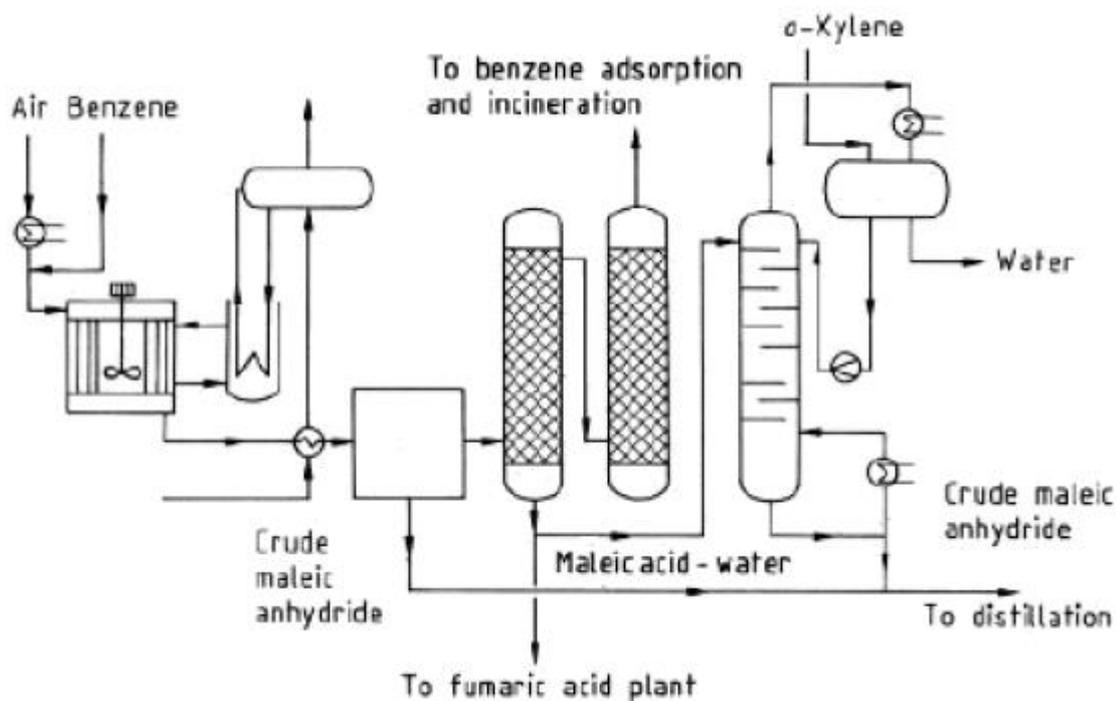


Fig. 3 Impianto per la produzione di AM a partire da benzene

La reazione di ossidazione selettiva che parte da benzene (Fig. 4) ha vantaggi legati alla elevata conversione in benzene (96%) e selettività in AM che raggiungono il 73%.

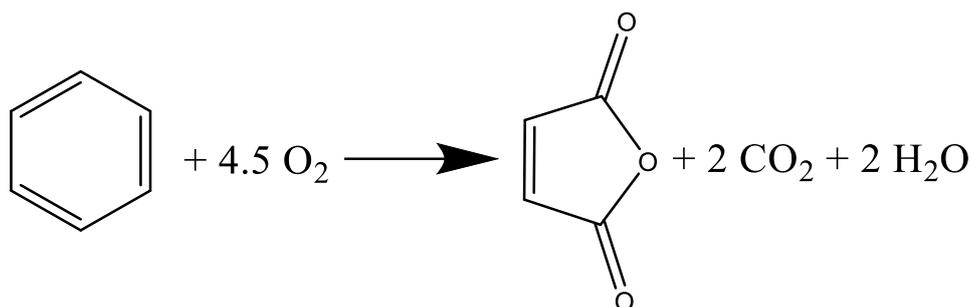


Fig. 4 Reazione di ossidazione selettiva di benzene a AM.

Il benzene non reagito deve essere recuperato in modo tale da rientrare nei limiti di legge che ne permettono l'emissione non oltre il $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$.⁵

Lo sviluppo di un catalizzatore selettivo nell'ossidazione di *n*-butano, pirofosfato di vanadile $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$, ha portato allo studio di tecnologie per la produzione di AM le quali impiegano reattori a letto fisso, trascinato e fluidizzato. I sistemi che tutt'oggi hanno rilevanza a livello industriale sono quelli con reattori a letto fisso e fluido⁶.

Il letto fisso ha caratteristiche simili al sistema che opera partendo da benzene: reattore multitubolare mantenuto a 400°C , con relativo sistema di smaltimento del calore, al quale viene alimentata una miscela di reazione avente una concentrazione di *n*-butano al di sotto del limite inferiore di infiammabilità. In seguito il prodotto può essere recuperato mediante assorbimento in fase acquosa oppure in fase organica ottenendo AM grezza, la quale viene purificata attraverso operazioni di distillazione (vedi Fig. 5).

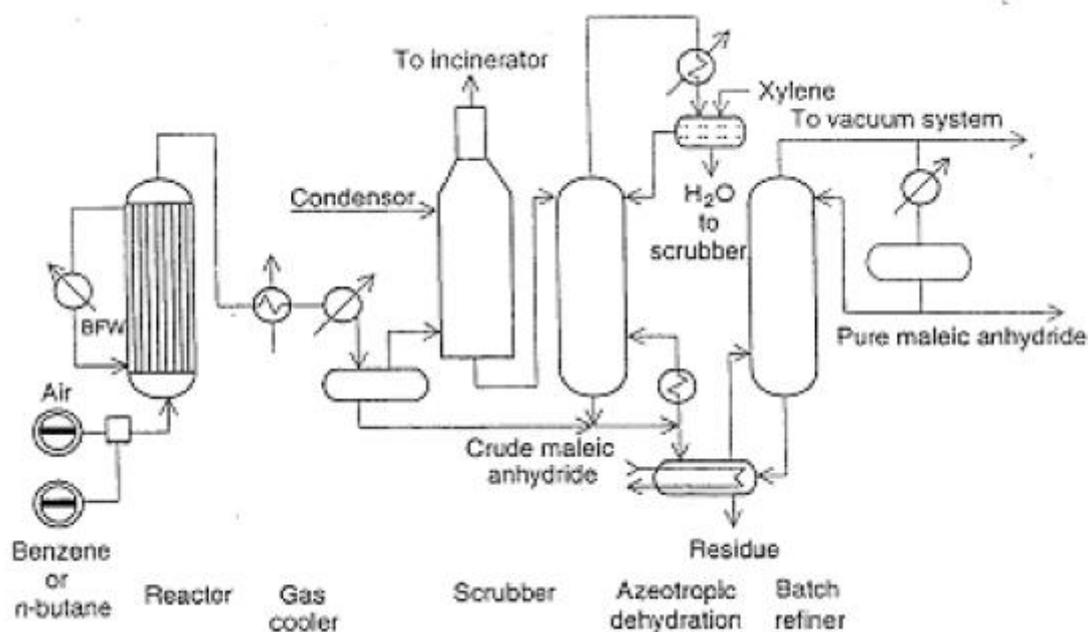


Fig. 5 Impianto a letto fisso per la produzione di AM a partire da *n*-butano

Il problema principale nell'utilizzo di questa tecnologia è legato alle difficoltà nello smaltimento di calore, possono generarsi "hot spot" localizzati che causano cadute di selettività in AM.

Per quanto riguarda sistemi a letto fluido i vantaggi sono relativi alla possibilità di operare a concentrazioni di *n*-butano comprese all'interno della campana di infiammabilità, il catalizzatore funge da frangifiamma e al tempo stesso l'efficiente capacità di rimozione del calore previene la formazione di "hot spot" (vedi Fig. 6).

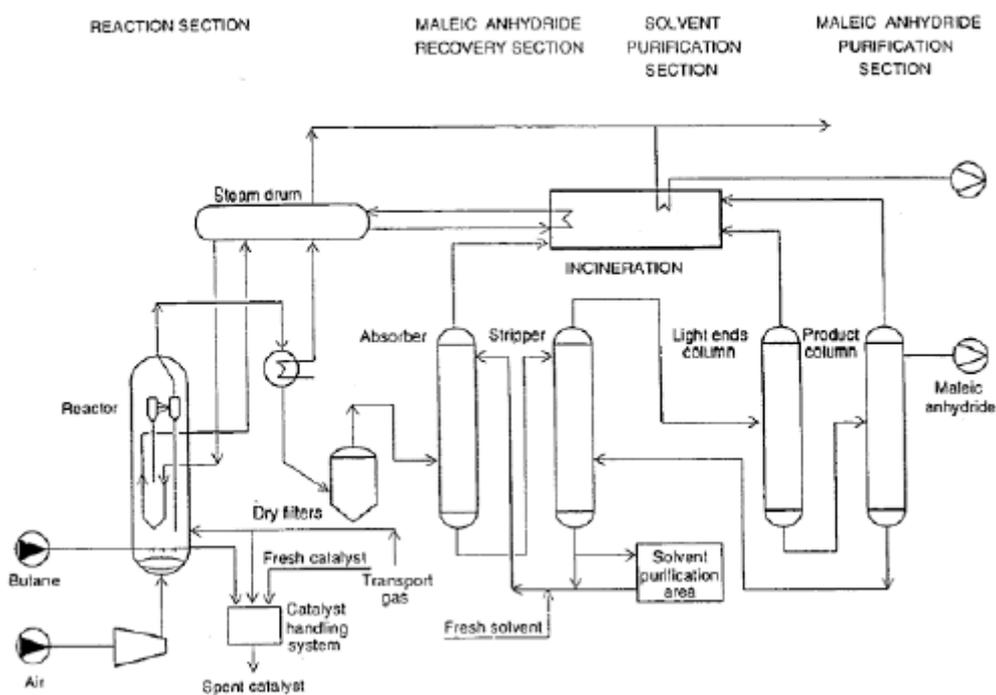


Fig. 6 Impianto a letto fluido per la produzione di AM a partire da *n*-butano

Gli svantaggi sono legati agli stress meccanici ai quali il catalizzatore, in continuo movimento all'interno del reattore, è soggetto e motivo per i quali si frammenta fino al limite di trascinamento. Inoltre i fenomeni di *back-mixing* che portano il prodotto a rimanere per un tempo elevato all'interno del reattore possono portare a una diminuzione di selettività causata da reazione consecutive di combustione.

La reazione di ossidazione selettiva che parte da *n*-butano (Fig. 7), in funzione della tecnologia applicata, raggiunge conversioni massime dell'85% con rese che vanno dal 53% al 65%⁷.

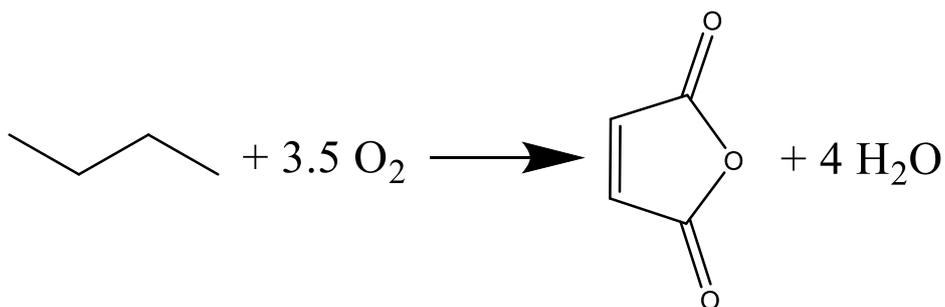


Fig. 7 Reazione di ossidazione selettiva di *n*-butano a AM

2.1.2.2 Reagenti alternativi per la produzione di anidride maleica

Il processo industriale di sintesi della AM è basato da anni sull'impiego di *n*-butano, ma attualmente vi è un notevole interesse per lo sviluppo di nuove vie sintetiche a partire da reagenti alternativi. Nell'ottica di ridurre l'utilizzo di derivati fossili, si colloca la produzione di AM a partire da reagenti ottenuti da materie prime rinnovabili, in particolar modo da biomasse.

Un reagente molto interessante per la sintesi di AM è rappresentato dal 1-butanolo, il più semplice alcol a 4 atomi di carbonio; questo può essere ottenuto facilmente per via fermentativa da biomasse e, grazie alla sua disponibilità e al prezzo competitivo con quello delle materie prime tradizionali, è un reagente alternativo nella produzione di *building blocks*. La produzione di 1-butanolo può essere ottenuta sia da fonti fossili, sia da fonti rinnovabili attraverso la fermentazione di biomasse. Si parla di "biobutanolo", ossia una miscela di 1-butanolo, 2-butanolo ed isobutanolo, quando esso viene ottenuto a partire da biomasse.

Diversi sono i processi di sintesi di 1-butanolo: idroformilazione (oxo-sintesi) di propilene a dare butanale e successiva idrogenazione; sintesi di Reppe (idrossicarbonilazione di propilene ad acido butanoico e successiva idrogenazione); sintesi di Guerbet (condensazione aldolica di acetaldeide ad acetaldolo in condizioni basiche, successiva disidratazione a crotonaldeide in presenza di un acido ed infine idrogenazione); sintesi diretta a partire dalla miscela CO/H₂ (*syngas*), con catalizzatori ed in condizioni diverse da quelle utilizzate per la sintesi di metanolo; processo ABE (Acetone, Butanolo, Etanolo), ovvero fermentazione anaerobica di amido di mais o di zucchero con microrganismi di tipo *Clostridium acetobutylicum*, condotta in batch, in cui acetone, butanolo ed etanolo vengono prodotti in rapporto 3/6/1. 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; in entrambi questi processi sono perciò necessarie operazioni di separazione finalizzate all'ottenimento del butanolo puro. Nel processo fermentativo (ABE) la separazione del butanolo dalle altre molecole sintetizzate, grazie alle loro caratteristiche molto diverse, risulta essere meno complessa ed onerosa rispetto al caso delle sintesi per via chimica.

L'ossidazione selettiva di AM a partire da 1-butanolo è uno schema molto complesso che prevede diversi stadi di disidratazione, isomerizzazione, deidrogenazione ossidativa, inserzione di ossigeno e ciclizzazione (*Fig. 8*).

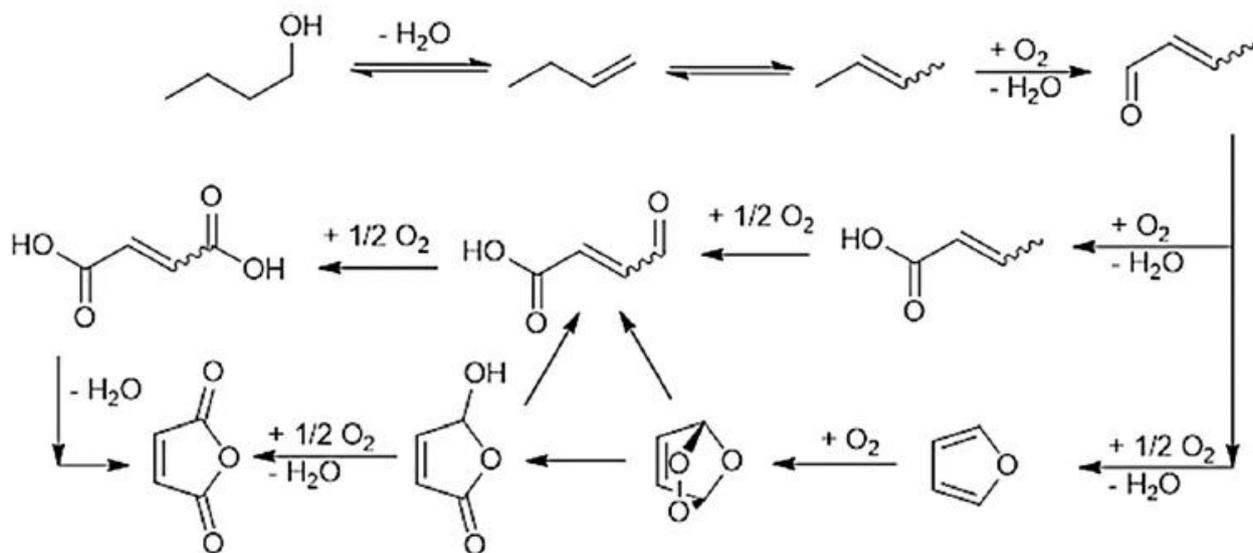


Fig. 8 Schema per la reazione di sintesi di 1-butanolo a AM⁸

Per quanto riguarda le possibili configurazioni reattoristiche per la produzione di anidride maleica a partire da 1-butanolo, si può considerare una reazione catalitica multistadio e ipotizzare tre diverse configurazioni del reattore (Fig. 9)⁹.

Sistema a due reattori in serie, ognuno dei quali dedicato nello specifico, alla disidratazione di 1-butanolo ed all'ossidazione selettiva del 1-butene. In questo modo la reazione può essere ottimizzata dal punto di vista della tipologia del reattore (ad esempio, la prima reazione è endotermica, mentre la seconda reazione è esotermica), del catalizzatore e delle condizioni di reazione. Dal punto di vista della selettività è sicuramente la configurazione migliore, in quanto permette di ottimizzare separatamente i due stadi di reazione. Inoltre, la purificazione e la separazione del 1-butene ottenuto dalla disidratazione di 1-butanolo nel primo stadio può essere condotta dopo il primo reattore, così da alimentare butene puro al secondo reattore; l'aria necessaria per l'ossidazione selettiva è alimentata solamente al secondo reattore, mentre l'alimentazione al primo reattore è costituita esclusivamente da 1-butanolo. Lo svantaggio di questa configurazione è rappresentato dai maggiori costi di investimento rispetto alle configurazioni alternative, sotto descritte.

Sistema a reattore unico caricato con due strati diversi di catalizzatore, il primo è costituito dal catalizzatore con funzionalità acide per la disidratazione di 1-butanolo, il secondo presenta il catalizzatore con funzionalità redox in grado di dare l'ossidazione selettiva del 1-butene. Questa è una configurazione meno flessibile rispetto alla precedente, in quanto non permette di avere condizioni diverse per i due stadi: infatti consente solo un eventuale controllo differenziato della temperatura in corrispondenza di ogni strato. Un ulteriore problema è rappresentato dalla compatibilità di ciascun strato catalitico, poiché si ha un'unica miscela di alimentazione al reattore, costituita da 1-butanolo e aria. È necessario che il catalizzatore con funzionalità acide sia in grado di esercitare la sua attività anche in presenza di ossigeno;

mentre il catalizzatore redox, che riceve la corrente contenente 1-butano non convertito, aria ed i prodotti della disidratazione (tra i quali i buteni), non deve dar luogo a reazioni indesiderate sul butano stesso e deve resistere all'eventuale avvelenamento dato dalla presenza di quantità rilevanti di acqua (co-prodotto della reazione di disidratazione di 1-butano). Il vantaggio principale di questa configurazione deriva dai minori costi di investimento, dovuti all'utilizzo di un solo reattore.

Unico reattore con unico catalizzatore bi-funzionale, il quale presenta sia siti acidi sia funzionalità redox; questo sistema catalitico è perciò in grado di catalizzare entrambi gli stadi di reazione. I limiti descritti per la configurazione precedente valgono a maggior ragione anche nel caso del sistema bi-funzionale. Il vantaggio invece deriva dalla semplicità gestionale e dai costi di investimento limitati. Come unico catalizzatore per la sintesi di AM a partire da 1-butano è necessario un sistema catalitico che presenti oltre alle caratteristiche redox necessarie per l'ossidazione selettiva del 1-butene, le proprietà di acidità superficiale in grado di effettuare la disidratazione di 1-butano.

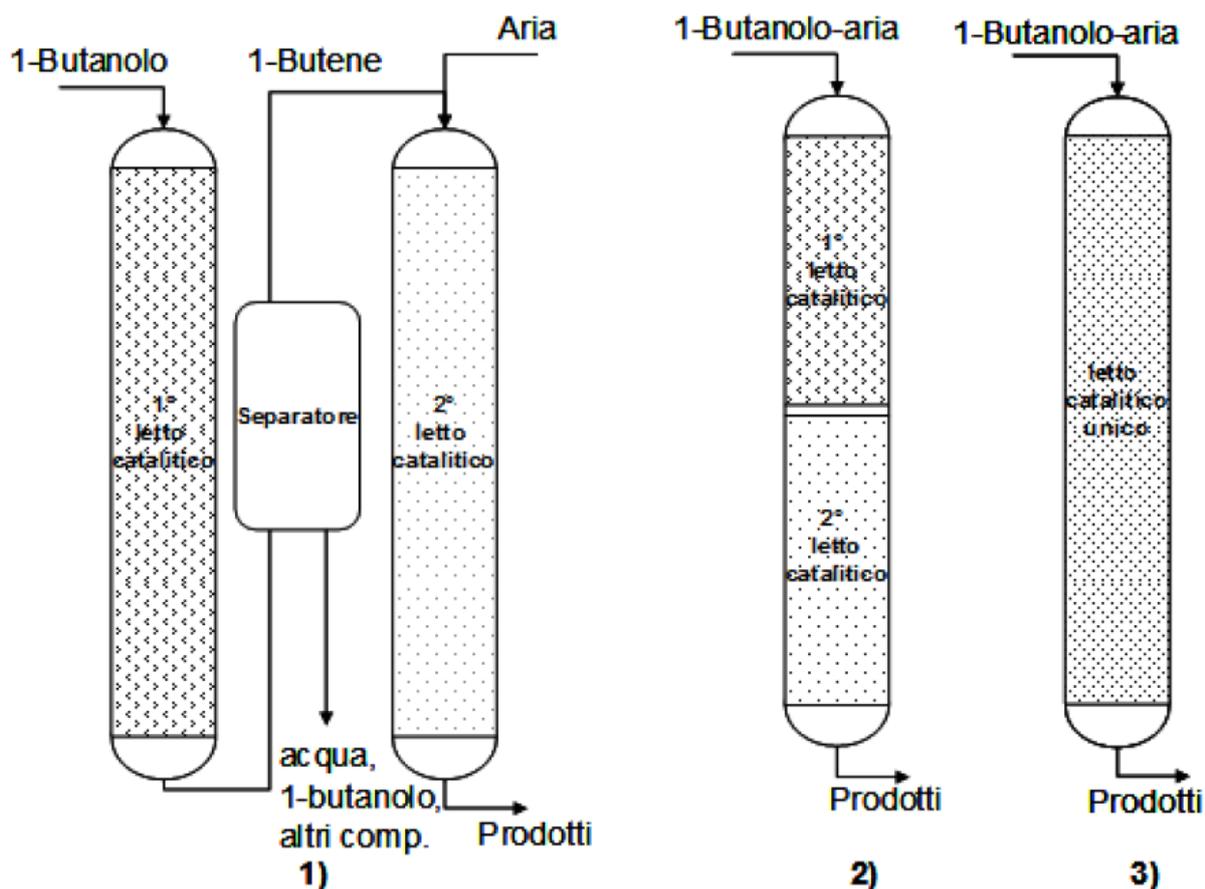


Fig. 9 Diverse configurazioni reattoristiche possibili per la sintesi di AM a partire da 1-butano: 1) Due reattori in serie; 2) Reattore unico a due letti catalitici; 3) Reattore unico a singolo letto catalitico

La reazione di ossidazione selettiva che parte da 1-butano (Fig. 10) è stato studiato che è in grado di raggiungere conversioni in 1-butano del 100% e rese in AM che possono raggiungere il 39%⁸.

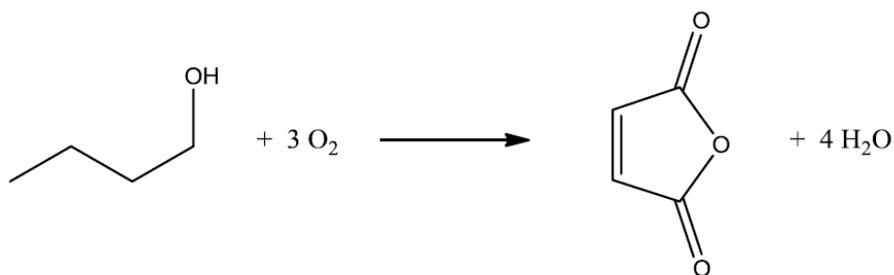


Fig. 10 Reazione di ossidazione selettiva di 1-butanolo a AM

2.1.3 Principali utilizzi in campo industriale

L'anidride maleica è caratterizzata da una grande versatilità legata alla struttura della molecola stessa, i due gruppi carbossilici e il doppio legame la rendono un monomero interessante nel campo dei polimeri per la produzione di resine poliestere insature usate per ottenere plastiche termoindurenti, e di resine alchidiche modificate, classe di leganti impiegata nell'industria delle vernici. Inoltre, è un importante intermedio dal quale, attraverso reazioni di idrolisi e idrogenazione, si possono ottenere molecole di interesse per l'industria chimica (Fig. 11).

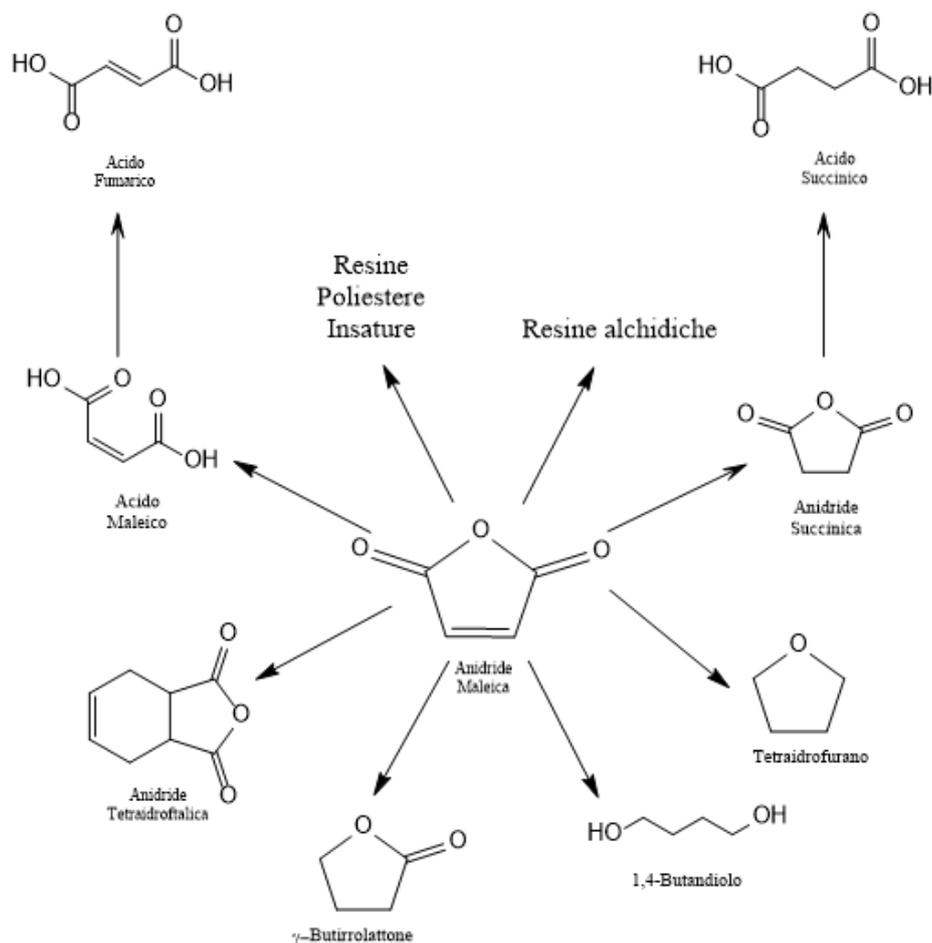


Fig. 11 Schema dei principali prodotti ottenuti da anidride maleica

2.2 Sistema catalitico

Ad oggi il sistema catalitico impiegato nella sintesi di anidride maleica a partire da *n*-butano è basato su ossidi di vanadio e fosforo (V/P/O)^{10,11,12}. Il pirofosfato di vanadile (VO)₂P₂O₇ (VPP) è un sistema V/P/O particolarmente attivo nella ossidazione selettiva di *n*-butano ad AM. Questo catalizzatore è stato studiato sotto diversi aspetti: metodo di sintesi, rapporto tra gli elementi nella struttura e loro stato di ossidazione, aggiunti di elementi dopanti e ruolo dei siti attivi nel meccanismo di reazione¹³.

2.2.1 Sintesi catalizzatore

Sono stati sviluppati svariati metodi per la sintesi del catalizzatore, lo schema che accomuna le preparazioni classiche prevede, innanzitutto, la sintesi del precursore. In seguito il trattamento termico del precursore permette la perdita parziale o totale dell'acqua di idratazione, fenomeni di ossidazione, formazione di nuove fasi ed eliminazione delle impurezze presenti sulla superficie del precursore (ioni cloruro e/o composti organici) e infine l'attivazione all'interno del reattore, fino ad ottenere prestazioni catalitiche ottimali e costanti; durante questa fase si manifestano trasformazioni morfologiche, ricristallizzazioni, creazione o eliminazione di difetti strutturali, eventuale avvelenamento selettivo da parte di composti alto bollenti¹⁴.

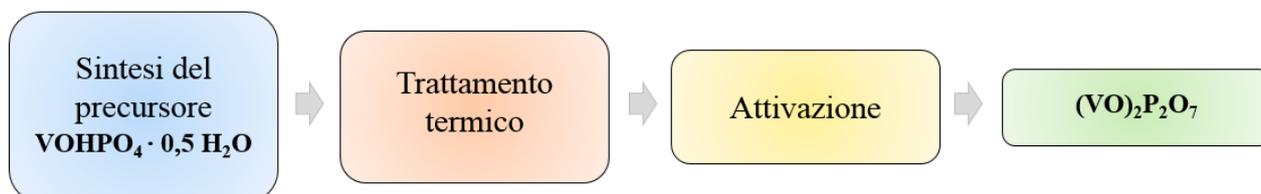


Fig. 12 Schema per la sintesi di (VO)₂P₂O₇

2.2.1.1 Sintesi precursore

Il precursore impiegato per generare il catalizzatore di ossidazione selettiva è l'ortofosfato acido di vanadile emiidrato, VOHPO₄·0,5H₂O (VHP). Esistono tre metodologie di sintesi standard del precursore, le quali si basano sull'impiego di composti a base di vanadio, composti a base di fosforo e un agente riducente.

Inizialmente $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ è stato preparato in un mezzo acquoso, nel quale l'acido cloridrico agisce da riducente^{12,14,15}. Questo metodo è chiamato VPA (*Fig. 13*) nel quale V_2O_5 è ridotto mediante HCl (o altri agenti solubili in acqua) ad una specie di V^{4+} solubile, successivamente avviene l'aggiunta di H_3PO_4 (non si ha precipitazione grazie alle forti condizioni acide). Si generano $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ e un'altra fase amorfa spuria in seguito all'evaporazione completa del solvente (acqua), il precursore viene fatto cristallizzare per aggiunta di acqua quando la soluzione è molto concentrata (viscosa) o per germinazione in condizioni idrotermali (alte temperature e pressioni di vapore).

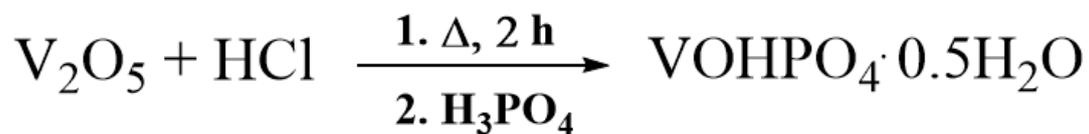


Fig. 13 Schema metodo VPA

Il metodo VPA porta a un precursore il quale presenta una morfologia a “lamelle” di un certo spessore, il che comporta bassi valori di area superficiale (3-5 m^2/g) e talvolta anche la presenza di una fase impura di fosfati acidi.

Successivamente sono stati sviluppati metodi che si basano sull'utilizzo di alcoli, i quali hanno una doppia funzione di solvente e riducente^{12,14,15}. Il seguente metodo è detto VPO (*Fig. 14*) e prevede la solubilizzazione di V_2O_5 in un alcol (generalmente isobutanolo o una miscela di alcoli) sotto forma di alcolati di vanadio o di VOCl_3 se si utilizza HCl come riducente. Si effettua la riduzione in fase liquida dell'alcolato a dare V_2O_4 solido, attraverso l'utilizzo di composti organici (l'alcol stesso usato come solvente o un altro alcol più reattivo come l'alcol benzilico, che si ossidano a dare chetoni o aldeidi), oppure utilizzando un riducente inorganico come HCl. Si aggiunge H_3PO_4 , che reagisce superficialmente con V_2O_4 formando il precursore $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ all'interfaccia liquido-solido. La separazione del precursore avviene mediante filtrazione, centrifugazione, decantazione ed evaporazione, o per estrazione del solvente con un solvente più volatile, seguita da distillazione sottovuoto. In alternativa, il precursore può essere lavato con acqua in modo da separare lo strato acquoso da quello organico, recuperando poi il precursore tramite essiccamento.

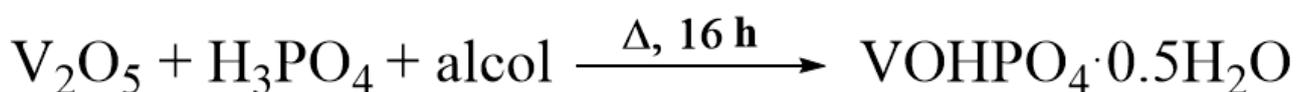


Fig. 14 Schema metodo VPO

Il VOHPO₄·0,5H₂O sintetizzato con il metodo VPO presenta, anche in questo caso, una morfologia a “lamelle”, ma caratterizzate da una spessore minore, il che porta ad avere valori di area superficiale più elevati (10 m²/g). Inoltre la presenza di molecole di alcol intrappolate tra gli strati del precursore rende difettiva la struttura del precursore, condizione necessaria per avere migliori prestazioni catalitiche.

Alternativamente, si può operare partendo da una forma ossidata di vanadio e fosforo e ridurlo in solvente organico^{12,14,16}. Tale metodo, detto VPD (*Fig. 15*), si basa sulla riduzione del fosfato di vanadile diidrato (VOPO₄·2H₂O) in mezzo organico: si forma VOPO₄·2H₂O per addizione di H₃PO₄ ad V₂O₅ in ambiente acquoso, in seguito, l'addizione di un riducente organico al fosfato di vanadile diidrato porta alla formazione del precursore.

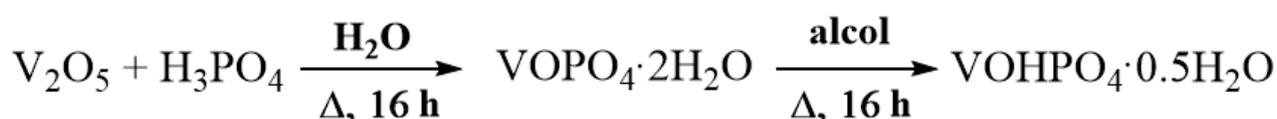
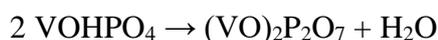


Fig. 15 Schema metodo VPD

Il precursore sintetizzato con il metodo VPD presenta una morfologia a “rosetta”, il che permette di incrementare notevolmente l’area superficiale rispetto a quelli descritti in precedenza (ca. 30 m²/g).

2.2.1.2 Trasformazione di VOHPO₄·0,5H₂O a (VO)₂P₂O₇ e relativo meccanismo

Una volta ottenuto il VOHPO₄·0,5H₂O è necessario trattarlo termicamente per ottenere la fase attiva (VO)₂P₂O₇. Il passaggio da precursore a catalizzatore comporta la perdita formale di due molecole d’acqua attraverso due stadi di disidratazione:



Una prima disidratazione è seguita dalla condensazione dell’ortofosfato acido a pirofosfato con conseguente perdite della seconda molecola d’acqua. Il grado di cristallinità del precursore sottoposto al trattamento termico determina in maniera significativa la temperatura alla quale avviene ciascuna trasformazione e la quantità di calore che deve essere fornita. Normalmente il trattamento termico prevede un procedimento multistadio in cui inizialmente è previsto uno step di essiccamento inferiore a temperature sotto i 300°C nel quale vengono eliminati gli eventuali residui organici o inorganici a seconda della sintesi, senza avere fenomeni di disidratazione strutturali.

In seguito si può procedere con differenti approcci per permettere la trasformazione del precursore a fase attiva. La disidratazione può essere effettuata all'interno del reattore partendo da temperature relativamente basse (280°C), con un flusso di miscela reagente (*n*-butano in aria) e bassi tempi di contatto. La temperatura e il tempo di contatto sono aumentati sino al raggiungimento delle condizioni di reazione standard, in generale l'intero processo richiede un giorno. Un altro processo sfrutta un'atmosfera priva di ossigeno fino a 400°C, oltre i quali, formatosi $(VO)_2P_2O_7$, si introduce la miscela reagente che può portare il catalizzatore a ossidarsi parzialmente generando fasi di V^{5+} ¹⁷. Un ulteriore metodo prevede l'utilizzo di aria fino a 400°C, al quale segue l'introduzione della miscela reagente¹⁸. In alternativa si può operare in condizioni idrotermali: primo trattamento a 275°C in aria e acqua seguito da una calcinazione in azoto a 390°C¹⁹.

In letteratura esistono ipotesi contrastanti in relazione alla trasformazione del precursore nella fase attiva; ciò dipende dai numerosi parametri che influenzano la natura delle diverse fasi coinvolte, quali: temperatura, durata ed atmosfera del trattamento termico, grado di cristallizzazione e morfologia del precursore, rapporto P/V, presenza di additivi o di difetti strutturali.

La struttura del VHP (*Fig. 16*) presenta un sistema a *layers*, nella quale una coppia di ottaedri VO_6 condivide una faccia e un atomo di ossigeno appartenente a una molecola di H_2O che lega a ponte i due atomi di vanadio e che è localizzato in *trans* rispetto all'atomo di ossigeno del gruppo vanadilico ($V=O$). I rimanenti quattro atomi di ossigeno di ciascun ottaedro sono condivisi ad angolo con la base del O_3POH tetraedrico. I tetraedri O_3POH , poiché i vari *layers* si sovrappongono direttamente gli uni sugli altri, si legano con ogni unità OH lungo la direzione dell'asse *c*, ossia puntano nella stessa direzione (direzione $-c$ o direzione $+c$)²⁰.

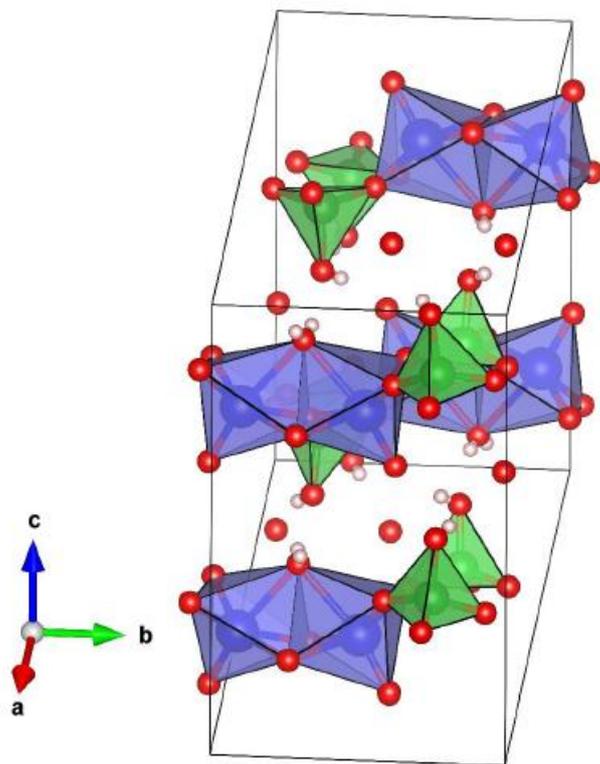


Fig. 16 Struttura cristallina del $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$: gruppo $[\text{VO}_6]$ rappresentato da ottaedri blu, gruppo $[\text{PO}_4]$ rappresentato da tetraedri verdi.

Lo studio condotto su un cristallo singolo di ortofosfato di vanadile emiidrato (Fig. 17 a), si riferisce ad un caso particolare, dove il precursore è preparato in mezzo acquoso e quindi altamente cristallino, i grandi cristalli di ortofosfato acido di vanadile emiidrato sono ottenuti in condizioni drastiche difficilmente applicabili nella realtà e la trasformazione avviene senza le interferenze causate dalle reazioni competitive di ossidazione, ma ha permesso di fornire una spiegazione plausibile del meccanismo di trasformazione topotattica dal precursore $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ alla fase attiva $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ ²¹. La perdita molecole di H_2O apicali porta alla formazione di gruppi VO_5 che condividono uno spigolo, con conseguente diminuzione nella spaziatura tra i vari strati (Fig. 17 b). La struttura subisce un riarrangiamento, in cui le coppie di VO_5 con lo spigolo condiviso si dispongono in modo tale che i legami $\text{V}=\text{O}$ siano approssimativamente paralleli con conseguente espansione dei *layers* nella direzione dell'asse a. Inoltre, supponendo il trasferimento di protoni tra i gruppi ortofosfato, si generano formalmente unità $[\text{O}_3\text{P}-\text{O}]^{3-}$ e $[\text{O}_3\text{P}-\text{OH}_2]^-$ (Fig. 17 c). La liberazione di molecole di H_2O con conseguente formazione di unità $[\text{O}_3\text{P}]^-$, permette ai *layers* di dare origine a una struttura tridimensionale, in cui le coppie di piramidi a base quadrata di VO_5 di un *layer* si collegano con quelle di un *layer* adiacente mediante la condivisione dell'ossigeno apicale, formando un'orientazione dei legami di tipo *up-down* (Fig. 17 d). Infine le unità $[\text{O}_3\text{P}]^-$, coordinativamente insature, danno facilmente inversione attraverso il movimento dell'atomo di fosforo centrale lungo la

direzione dell'asse c, in modo da legarsi alle unità $[O_3P-O]^{3-}$, localizzate alternativamente sopra o sotto il *layer* originale; questo porta alla formazione della struttura interconnessa finale del VPP (Fig. 17 e).

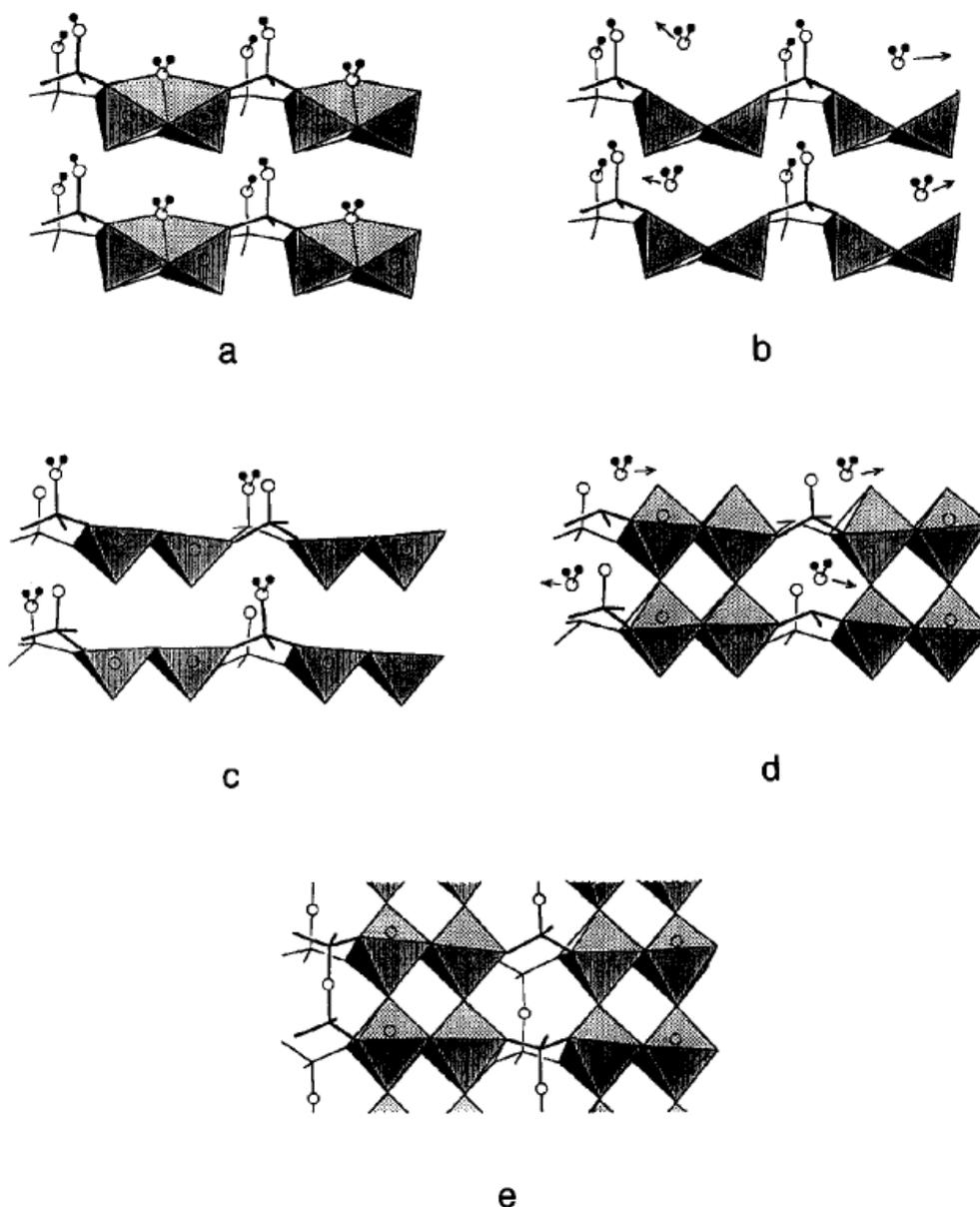


Fig. 17 Trasformazione di $VOHPO_4 \cdot 0,5H_2O$ a $(VO)_2P_2O_7$ ²¹

La fase attiva $(VO)_2P_2O_7$ presenta una coppia di ottaedri di VO_6 che condividono i vertici e che sono legati lungo l'asse c, in modo da formare doppie catene di ottaedri VO_6 che a loro volta condividono gli ossigeni opposti ai vertici. Lungo le catene si alternano legami tra il vanadio e l'ossigeno sia doppi ($V=O$) che singoli ($V-O$), lunghi rispettivamente 1.60 Å e 2.30 Å, orientati tra una catena e l'altra in un arrangiamento di tipo *up-down*. Queste doppie catene sono collegate attraverso gruppi pirofosfato²⁰.

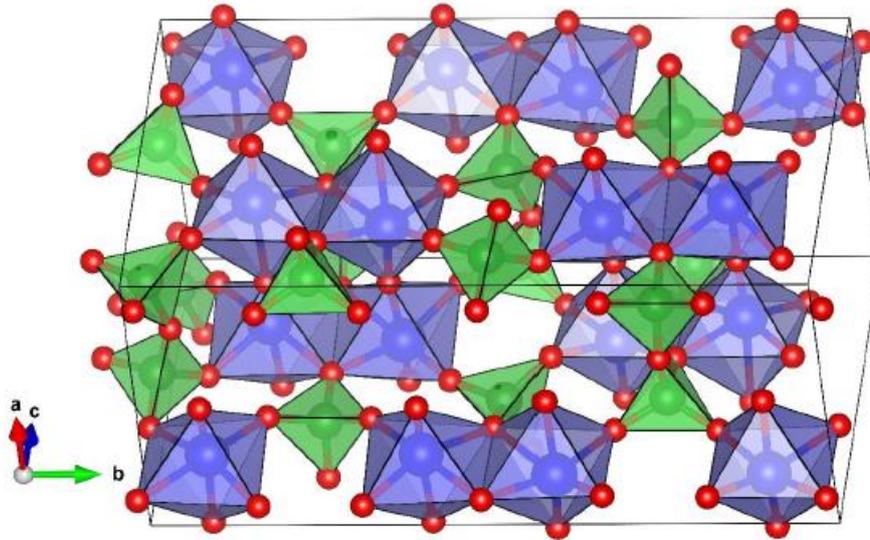


Fig. 18 Struttura cristallina del $(VO)_2P_2O_7$: gruppo $[VO_6]$ rappresentato da ottaedri blu, gruppo $[PO_4]$ rappresentato da tetraedri verdi

2.2.1.3 “Equilibratura” del catalizzatore

Il pirofosfato di vanadile ottenuto dopo trattamento termico non esibisce le migliori proprietà catalitiche. L'*equilibratura* o *attivazione* del catalizzatore è una operazione unitaria nella quale il VPP è mantenuto a 400°C in atmosfera di reazione, *n*-butano e aria, per svariate ore. Il campione raggiunge lo status di “equilibrato” una volta che manifesta performance catalitiche costanti. Il tempo necessario all'*equilibratura* è particolarmente influenzato dallo stato di ossidazione del vanadio, normalmente un catalizzatore composto principalmente da V^{4+} si equilibra più velocemente rispetto ad uno contenente una certa quantità di V^{5+} . Durante questo step il catalizzatore subisce delle trasformazioni che portano alla formazione di un complesso e stabile sistema V/P/O. In generale un campione equilibrato possiede uno stato di ossidazione medio compreso tra +4.00 e +4.05 e un rapporto P/V tra 1.05 e 1.10. Generalmente durante il processo di attivazione si verifica una diminuzione dell'attività catalitica e un aumento della resa in anidride maleica, con conseguente aumento in termini di selettività. La maggiore attività del catalizzatore non equilibrato è probabilmente dovuta alla facilità di ossidazione di V^{4+} a V^{5+} nella parte finale del letto catalitico dove il rapporto *n*-butano/aria diminuisce, e quindi si ha un eccesso di ossigeno. Se la procedura di attivazione è eseguita in condizioni idrotermali, descritta in precedenza, questa favorisce lo sviluppo di VPP ben cristallizzato riducendo inoltre la durata del trattamento²².

2.2.2 Principali forme cristalline dei sistemi V/P/O

I sistemi V/P/O possono presentarsi sotto differenti fasi in funzione del metodo di preparazione impiegato per formarli. Sono state individuate diverse forme di VOPO₄: α_I , α_{II} , β , δ , ε , γ , ω e fasi idrate VOPO₄·nH₂O, di queste non tutte sono attive e/o selettive nell'ossidazione selettiva di *n*-butano ad AM. Le prime strutture individuate dopo trattamento termico e dopo reazione furono δ e γ VOPO₄, ma solo successivamente furono descritte propriamente assieme ad altre fasi polimorfiche e idrate. Generalmente la struttura del VOPO₄ è costituita da ottaedri [VO₆] e tetraedri [PO₄] tenuti assieme da legami V-O, condividendo solamente vertici rispetto al VPP, il quale condivide spigoli. Le varie forme allotropiche differiscono per l'arrangiamento degli ottaedri e dei tetraedri all'interno della struttura. Per esempio, α_I -VOPO₄, α_{II} -VOPO₄, VOPO₄·2H₂O e δ -VOPO₄ presentano una struttura tetragonale, sebbene la fase δ , precedentemente descritta come ortorombica, è stata recentemente rivalutata. È stato ipotizzato che il legame V-O (3.1 Å) e l'angolo O=V—O (168°) caratteristici del δ -VOPO₄ siano la chiave dell'attività nel ciclo selettivo di produzione di AM.

Per quanto riguarda il pirofosfato di vanadile, esso può cristallizzare in diverse strutture; inizialmente furono individuate due forme cristalline, classificate come β e γ -(VO)₂P₂O₇, non interconvertibili tra loro²³. La forma γ si ottiene dalla trasformazione del precursore in fase attiva, effettuando la disidratazione con metodologia standard sia in aria sia in azoto; questa struttura presenta una morfologia stratificata, che dà origine ad alcune linee di diffrazione aggiuntive rispetto al diffrattogramma caratteristico del VPP²⁴. La forma β si ottiene dal ciclo di ossidazione/riduzione della fase γ -VOPO₄ che porta prima alla formazione della fase β -VOPO₄ e successivamente, in condizioni riducenti a temperature superiori a 700°C, al VPP con la forma cristallina indicata. Le migliori prestazioni catalitiche della forma γ sia in termini di attività che di selettività sono legate all'esposizione del piano (010) (la serie (hkl) nella notazione dei piani cristallografici secondo Miller) perché la coppia di ottaedri di vanadio presente sulla superficie, si suppone essere il sito attivo capace di attivare il *n*-butano (stadio limitante della reazione). Strutturalmente la forma β è caratterizzata da una minor esposizione del piano cristallografico (010) rispetto alla forma γ . Successivamente è stato possibile ottenere tre differenti forme cristalline del pirofosfato di vanadile, α , β , γ -(VO)₂P₂O₇, usando diverse procedure di preparazione²⁵. Queste tre fasi differiscono nell'intensità delle linee di diffrazione per il piano (200), corrispondente all'esposizione preferenziale del piano (010) secondo Bordes e Courtine²³. Secondo Matsuura e Yamazaki²⁵, la forma β -(VO)₂P₂O₇ presenta una debole riflessione relativa al piano (200), mentre le forme α e γ , che presentano un diffrattogramma molto simile, mostrano una riflessione più alta per lo stesso piano, più intensa anche di quella corrispondente al piano (024), e sono caratterizzate anche da una cosiddetta *thinner lamellar morphology* lungo il piano (200). Inoltre, le forme α e γ mostrano anche spettri IR molto simili, mentre quello della forma

β presenta uno sdoppiamento relativo alla banda dello stretching del legame V=O, causato dalla presenza di due vanadili aventi diversa forza di legame; si può supporre che questa differenza nei legami vanadilici dipenda da differenze nel riarrangiamento strutturale, dato che nella struttura del VPP i due strati sono collegati con un legame O-V=O²⁶. Dal punto di vista della reattività, Matsuura e Yamazaki hanno individuato la forma β come la più attiva (conversione dell'82% di n-butano a 360°C), mentre la forma α risulta essere la più selettiva e la meno attiva²⁵.

2.2.3 Parametri che influenzano le proprietà del VPP

2.2.3.1 Rapporto P/V

Uno dei parametri che maggiormente influenza l'attività catalitica del VPP è il rapporto tra gli atomi delle fonti di vanadio e fosforo impiegati nella preparazione del catalizzatore. In letteratura esistono vari studi che si focalizzano su questo argomento, un rapporto leggermente maggiore dell'unità permette di ottimizzare le performance del catalizzatore in termini di attività e selettività di AM^{27,28,29}. Il rapporto P/V inferiore a 1 conferisce al catalizzatore un'elevata attività a discapito di una perdita in termini di selettività, poiché l'ossidazione avviene più facilmente rispetto a un catalizzatore avente rapporto P/V maggiore di 1, dall'altra parte un rapporto compreso tra 1.0 e 1.2 rende il catalizzatore meno attivo ma più selettivo in AM, dal momento che viene limitata l'ossidazione di V⁴⁺ nel (VO)₂P₂O₇³⁰. Normalmente il rapporto P/V nella superficie è maggiore di quello che c'è nel *bulk* del catalizzatore³¹, la selettività in AM è considerata legata a questo arricchimento superficiale di atomi di fosforo rispetto agli atomi di vanadio, sebbene un rapporto troppo elevato porti alla formazione di una specie inattiva, VO(PO₃)₂¹¹.

In generale variare il rapporto P/V modifica le proprietà redox del VPP influenzando la capacità di ossidazione e riduzione di V⁴⁺. Le proprietà redox del catalizzatore sono condizionate dalla capacità riducente e ossidante della miscela di reazione: a basse conversioni di n-butano ($\leq 10\%$) l'atmosfera è più riducente e i catalizzatore in difetto e eccesso di fosforo hanno le stesse di performance, mentre ad alte conversioni di n-butano ($\geq 80\%$), quando l'atmosfera è più ossidante, il catalizzatore in difetto di fosforo è meno selettivo e forma preferenzialmente CO_x poiché V⁴⁺ si ossida più facilmente a V⁵⁺, al contrario quello in eccesso di fosforo mostra prestazioni più stabili a elevate conversioni evitando la caduta in termini di selettività in AM²⁷.

2.2.3.2 Stato di ossidazione del vanadio

L'ossidazione selettiva di *n*-butano ad anidride maleica è una reazione redox catalizzata nella quale il *n*-butano si ossida grazie all'interazione con il centro attivo a base di vanadio, che a sua volta è ossidato dall'ossigeno dell'aria, generando un ciclo di riduzione e ossidazione. In questo contesto risulta essere determinante lo stato di ossidazione del vanadio presente sulla superficie del catalizzatore. Per ottenere elevata selettività Volta et al suggeriscono che il rapporto superficiale ottimale tra V^{5+} e V^{4+} debba essere circa 0,25³². La presenza di alcune forme di V^{5+} in superficie implementa le prestazioni catalitiche in termini di selettività andando a migliorare la distribuzione dei siti responsabili dell'attivazione dell'idrocarburo e della inserzione di ossigeno, mentre la formazione di specie $VOPO_4$ nel bulk del catalizzatore risulta essere deleteria. Molti autori hanno supportato l'ipotesi del ruolo strategico del V^{5+} ^{33,34,35}, Bordes in particolare ha affermato che l'ossigeno associato alle specie V^{4+} è responsabile dell'attivazione del *n*-butano, mentre associato alla specie V^{5+} è l'inserzione di ossigeno nell'idrocarburo a formare anidride maleica³⁶.

Per quanto riguarda le specie di V^{3+} , la loro presenza in superficie risulta avere un contributo negativo alle performance catalitiche, ma la formazione di queste ultime come vacanze all'interno della struttura VPP gioca un ruolo positivo^{37,38}. Normalmente, le specie di vanadio ridotto presenti VPP sono generate durante il trattamento termico, nel quale le molecole organiche intrappolate nella struttura del precursore si ossidano, causando la riduzione del catalizzatore.

Le condizioni di reazione determinano lo stato di ossidazione superficiale del catalizzatore, Mallada et al hanno valutato lo stato di ossidazione in atmosfera riducente (miscela ricca di idrocarburo) e ossidante (miscela povera di idrocarburo)³⁹. In condizioni riducenti si ha la formazione di specie V^{3+} e deposito di *coke*, portando a un calo della selettività in AM. Volta et al sono giunti alle stesse conclusioni: la presenza di deposito di carbonio e di specie V^{3+} provoca la disattivazione del catalizzatore⁴⁰, la quale è rallentata grazie a trattamenti preliminari di ossidazione a temperatura controllata oppure attraverso l'impiego di promotori che generano composti specifici o mediano la ossidazione di V nel ciclo redox.

2.2.3.3 Aggiunta di dopanti e sistemi supportati

Il processo che da *n*-butano porta ad AM ha dei limiti legati a reazioni parallele/consecutive di combustione e degradazione ad acido acrilico e acetico, come detto nei paragrafi precedenti la conversione non può essere spinta sopra il 70-80% a causa della formazione di *hot-spot* dovuti all'accumulo di calore nel materiale poco conduttivo. Per sopperire a questi problemi e migliorare le

performance catalitiche, negli anni, sono stati studiati catalizzatori supportati in grado di smaltire meglio il calore sviluppato oppure sono stati aggiunti dopanti per aumentare la selettività del VPP. Normalmente i supporti sono caratterizzati da inerzia chimica, sia nei confronti della fase attiva sia verso la miscela di reazione, e buone proprietà meccaniche. In particolare, per quanto riguarda le reazioni di ossidazione, è importante che il supporto abbia un'ottima conducibilità termica per evitare generazione di *hot-spot*, e allo stesso tempo un'area superficiale relativamente bassa in modo tale da evitare di avere elevati tempi di residenza che conducono a combustione totale. Inizialmente sono stati studiati supporti ossidi come TiO₂, SiO₂ e Al₂O₃. I catalizzatori supportati su TiO₂ mostrano un peggioramento delle prestazioni rispetto a VPP commerciale⁴¹, questo comportamento è stato associato alla forte interazione che viene a crearsi tra fase attiva e supporto^{42,43}. Inoltre, il vanadio non mostra variazione dello stato di ossidazione durante l'equilibratura, suggerendo che non vi è coinvolgimento delle specie di ossigeno di VPP nella reazione⁴⁴. I sistemi supportati su SiO₂ mostrano una minore attività, probabilmente collegata alla inerzia del supporto, ma una selettività più elevata, poiché la fase attiva interagisce meno con il supporto di ossido di silicio rispetto a VPP supportato su ossido di titanio⁴³. Infine, per quanto riguarda i sistemi aventi Al₂O₃ come supporto, si osserva un calo dell'attività catalitica collegato alla forte interazione che vi è tra alluminio e fosforo, che limita la dispersione della fase attiva^{41,45}.

Sono stati studiati supporti caratterizzati da un'elevata conducibilità termica quali β -SiC (146-270 W·m⁻¹·K⁻¹), Si₃N₄ (6 W·m⁻¹·K⁻¹) e BN (31 W·m⁻¹·K⁻¹)⁴⁶. Grazie alla loro inerzia non inficiano le proprietà chimico-fisiche della fase attiva, per di più la loro relativamente elevata area superficiale conferisce un miglior controllo della temperatura superficiale, implementando in questo modo la produttività di anidride maleica⁴⁷. In particolare, i catalizzatori di VPO supportati da β -SiC (30% in peso di fase attiva) mostrano una selettività in AM superiore per alte conversioni di n-butano rispetto allo stesso catalizzatore non supportato. Operando con un'alimentazione ricca in n-butano, è stato possibile raggiungere a 485°C una conversione di n-butano del 72% e selettività a AM del 54%. Al fine di migliorare le capacità catalitiche del VPP sono stati impiegati e studiati diversi dopanti^{7,48}. La letteratura scientifica che Zr, Ce, La, Fe, Co, Cu, Nb, Ti, Mo, Ca, Si, W, Ni, Ge, K sono elementi in grado di generare difetti nella struttura del catalizzatore [(VO)_xM_{1-x}]₂P₂O₇ (dove M è il promotore), i quali agiscono come siti attivi nell'ossidazione del n-butano condizionare l'attività catalitica^{49,50}. Alcuni dei cationi che hanno permesso un miglioramento delle performance catalitiche sono riportati di seguito in *Tabella 2*.

Tabella 2 Riassunto dei migliori dopanti

DOPANTE	EFFETTO DEL DOPANTE
Zr	Formazione di siti acidi che prevengono il desorbimento di intermedi favorendo il desorbimento di anidride maleica ⁵¹
Co	Controllo ottimale del rapporto V ⁵⁺ / V ⁴⁺ e dell'acidità superficiale di Lewis ⁵²
Ce+Fe	Miglioramento delle proprietà redox ⁵³
Fe	Il Fe sostituisce V ⁴⁺ nel VPP aumentando la velocità di ri-ossidazione ⁵⁴
Ga	Aumento dell'area superficiale e incremento dell'attività intrinseca (effetto elettronico) ⁵⁵
Nb	Incremento dell'acidità superficiale che favorisce il desorbimento di MA, aumento dello stato di ossidazione e dei difetti superficiali ⁵⁶

In particolare il niobo è risultato essere un promotore particolarmente funzionale tanto che la ricerca accademica^{56,57,58} e industriale^{59,60} si è interessata a questo elemento nei catalizzatori a base di VPP. Per quanto riguarda il ruolo principale del Nb sono state suggerite varie ipotesi: formazione di difetti che aumentano l'acidità superficiale favorendo l'attivazione del legame C-H ^{61,62}; incorporazione strutturale all'interno del sistema V/P/O che migliora la selettività in MA ⁶³; azione di dopante di tipo *n* ⁵⁸; aumento di conduttività e proprietà di trasferimento di carica del catalizzatore ⁶⁴; controllo del rapporto V⁴⁺/V⁵ e modificazione delle proprietà redox del vanadio ⁶⁵.

2.2.4 Meccanismo di reazione

L'ossidazione selettiva di *n*-butano ad anidride maleica è una reazione che coinvolge lo scambio di 14 elettroni e 7 atomi di ossigeno sulla superficie del catalizzatore. Durante la reazione, il vanadio si riduce e il *n*-butano si ossida, con produzione di acqua. Il ciclo catalitico segue il meccanismo di Mars-Van Krevelen⁶⁶ sotto riportato (*Fig. 19*), se allo stato stazionario la velocità di riduzione eguaglia quella di ossidazione:

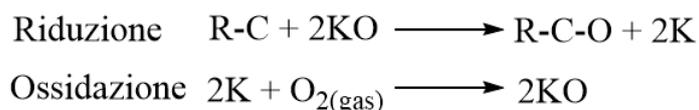


Fig. 19 Meccanismo di Mars-Van Krevelen

dove R-C e R-C-O sono rispettivamente il reagente ed il prodotto di reazione, mentre KO e K sono la forma ossidata e ridotta del catalizzatore. La selettività del catalizzatore è dettata dalla partecipazione di specie O^{2-} reticolare che viene consumato per produrre il composto di interesse. L'ossigeno alimentato è necessario per rimpiazzare le specie di consumate O^{2-} e chiudere il ciclo redox, ripristinando lo stato di ossidazione del vanadio. Le specie O_2 adsorbite sono estremamente elettrofile e si ritengono essere in parte responsabili della ossidazione totale.

2.2.4.1 Schema di reazione

Per quanto riguarda lo schema di reazione, sono stati proposti vari meccanismi che da *n*-butano portano alla formazione di anidride maleica (Fig. 20)^{30,67,68}. In particolare in Fig. 20 è messo in evidenza lo schema di reazione più accreditato, il quale prevede che la trasformazione di *n*-butano a AM avvenga secondo stadi successivi di deidrogenazione ossidativa e inserzione di ossigeno. Il meccanismo proposto è stato strutturato grazie a esperimenti volti a isolare gli intermedi di reazione e perciò sono stati condotti in particolari condizioni di reazioni, come elevato rapporto idrocarburo/ossigeno o bassi tempi di contatto^{33,69,70}.

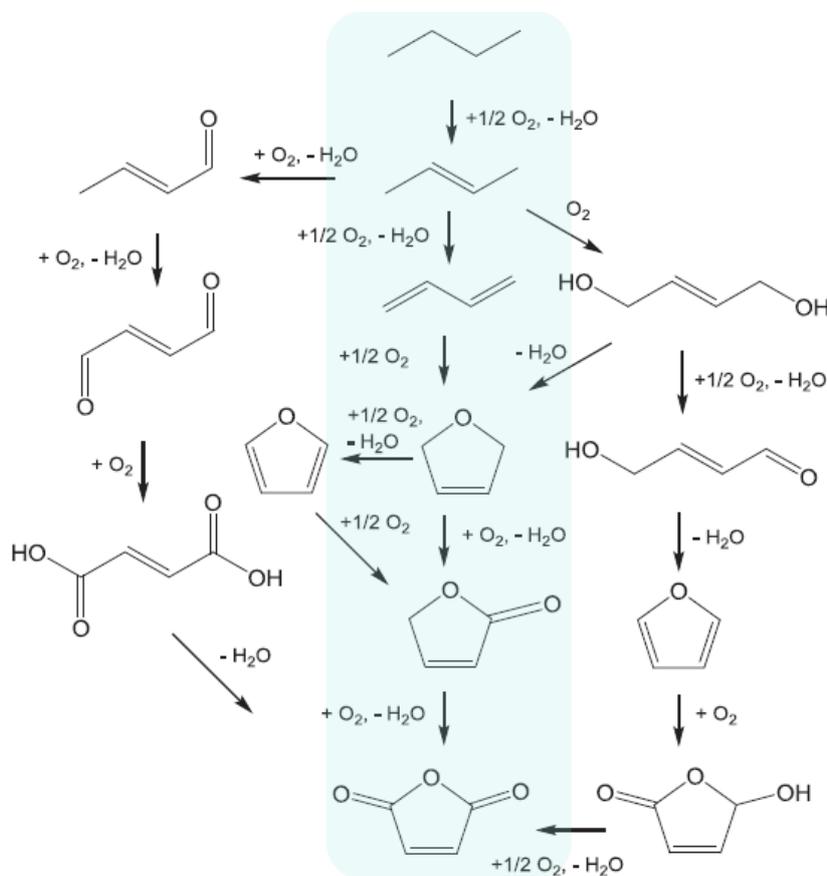


Fig. 20 Andamenti di reazione proposti in letteratura per l'ossidazione di *n*-butano a AM⁷¹

È opinione diffusa che lo stadio limitante del processo è l'attivazione dell'idrocarburo e la conseguente deidrogenazione ossidativa a buteni. Per avere un'elevata selettività in AM è importante che la reazione di deidrogenazione ossidativa sia più veloce della reazione di inserzione di ossigeno poiché i composti carbonilici, che possono formarsi nel caso in cui l'inserzione di ossigeno sia favorita, collassano più facilmente a CO_x rispetto alle olefine. Tuttavia, sono stati eseguiti studi computazionali che mostrano come 1-butene, primo intermedio nello schema di reazione, non è in grado di interagire con il catalizzatore VPP, per cui occorrerebbe rivalutare gli schemi proposti^{72,73}.

2.2.4.2 Natura dei siti attivi

In generale, nelle reazioni di ossidazione selettiva di alcani, per ottenere il prodotto desiderato, il catalizzatore deve essere in grado sia di attivare il legame C-H che di effettuare la successiva inserzione di ossigeno. La bassa reattività degli alcani necessita di condizioni di reazione drastiche e di catalizzatori in grado di promuovere un meccanismo di attivazione selettiva, inoltre il prodotto desiderato è più reattivo del reagente e di conseguenza la reazione procede fino alla formazione di CO_x ^{74,75}. Il VPP presenta sia siti acidi, necessari per attivare l'alcano e desorbire velocemente i prodotti acidi, che siti redox, i quali permettono il trasferimento di elettroni tra substrato e catalizzatore. L'ossidazione parziale dei reagenti avviene solamente se sono presenti centri ossidanti isolati, per cui è necessario avere un adeguato rapporto $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ che limita le reazioni di ossidazione consecutive degli intermedi e allo stesso tempo il loro desorbimento dalla superficie del catalizzatore. Il pirofosfato di vanadile è un sistema catalitico multifunzionale caratterizzato da diverse fasi e specie che vengono coinvolte nel processo catalitico, questo lo rende un catalizzatore attivo e selettivo non solo per la sintesi di AM, ma anche per altre reazioni di ossidazione selettiva che coinvolgono paraffine, olefine, aromatici. Sono state individuate diverse specie attive presenti sulla superficie del VPP, ognuna con una funzione principale:

- ✓ Siti acidi di Lewis - sono attribuiti alla presenza di ioni vanadio coordinativamente insaturi relativi alla famiglia di piani paralleli (100) del VPP e sono stati identificati mediante spettroscopia FT-IR grazie all'utilizzo di molecole sonda basiche. Il loro ruolo principale consiste nell'attivazione del legame C-H, in particolare permettono di effettuare l'estrazione di H dall'alcano³⁰.
- ✓ Siti acidi di Brønsted - sono stati attribuiti a gruppi P-OH superficiali appartenenti a legami P-O rotti in posizione terminale nei tetraedri di fosforo. Individuati attraverso spettroscopia FT-IR, essi agiscono facilitando la rimozione di H e favorendone lo spostamento verso i siti

di formazione e di desorbimento di H₂O; facilitano il desorbimento di AM, evitando reazioni consecutive di ossidazione totale e partecipano all'attivazione i legami C-H ⁷⁶.

- ✓ Specie V³⁺ - non è ancora stato chiarito il loro ruolo principale, ma la formazione di composti bulk V³⁺/P/O è deleteria per la selettività, mentre la generazione di piccole quantità di queste specie in superficie e delle relative vacanze anioniche può avere un ruolo positivo sull'attività catalitica. La quantità di specie V³⁺ presente è funzione del tipo di trattamento termico e della quantità di composti organici trattenuti dal precursore ^{77,78}.
- ✓ Specie V⁴⁺ - sono responsabili dell'attivazione di *n*-butano, mentre la specie (V=O)²⁺, presente in corrispondenza dei piani (100), è coinvolta nell'estrazione di idrogeno dall'alcano e nell'ossidazione allilica; alcuni autori suggeriscono che le specie V⁴⁺ partecipano alla reazione di inserzione di ossigeno sul butadiene, con formazione di specie cicliche a cinque elementi ⁷⁹.
- ✓ Specie V⁵⁺ - sono attive nell'inserzione di ossigeno nell'idrocarburo attivato producendo composti ossidati. Può essere presente in superficie in quantità compresa tra il 20 ed il 100% del vanadio totale superficiale, in funzione del metodo di preparazione del catalizzatore dei differenti drogaggi e delle condizioni di reazione, per ottenere le migliori prestazioni catalitiche il rapporto V⁵⁺/ V⁴⁺ deve essere di 0.25 ^{80,81}.
- ✓ Ossigeno a ponte V-O-P - sono coinvolte nella deidrogenazione ossidativa di *n*-butano attivato a butadiene, inoltre partecipa alla inserzione di ossigeno sulle specie cicliche a cinque elementi.
- ✓ Ossigeno molecolare adsorbito sulla superficie - è in grado di generare specie η¹-superossido o η²-perossido che portano alla sovra-ossidazione di *n*-butano. Interagendo con gruppi V=O adiacenti, possono probabilmente partecipare all'attivazione di *n*-butano ⁸².

3 Parte sperimentale

Questo lavoro di tesi si è focalizzato sullo studio dei parametri che influenzano la sintesi di pirofosfato di vanadile ($(VO)_2P_2O_7$), catalizzatore utilizzato per la sintesi di anidride maleica da *n*-butano, partendo dal suo precursore emiidrato, ortofosfato acido di vanadile ($VOHPO_4 \cdot 0,5 H_2O$).

La trasformazione del precursore, è noto da letteratura, che avviene tramite trattamento idrotermale, ma la velocità di riscaldamento, il tempo del trattamento e l'atmosfera impiegata sono tutti aspetti che incidono sulla formazione delle diverse fasi che può assumere il catalizzatore, le caratteristiche strutturali del catalizzatore e le sue prestazioni catalitiche.

3.1 Preparazione del catalizzatore

3.1.1 Impianto di calcinazione

Il trattamento termico per la formazione del catalizzatore (pirofosfato di vanadile) è effettuato su un precursore industriale fornito da Polynt Spa ed è costituito da $(VO)HPO_4 \cdot 0,5 H_2O$. Le prove di calcinazione sono state realizzate impiegando un reattore a letto fisso, progettato in modo tale da poter mantenere il sistema sotto diverse atmosfere di reazione. L'impianto è costituito per permettere l'alimentazione di due flussi gassosi diversi (aria e azoto) e di regolarne le loro percentuali tramite due *mass-flow meter*. I gas possono essere inviati direttamente al reattore oppure ad un flussimetro a bolle, utilizzato per misurare il flusso in ingresso. L'acqua, posta in un'apposita siringa, viene alimentata mediante una pompa opportunamente tarata per erogare la portata desiderata. L'acqua passando nelle linee in acciaio inossidabile, prima di arrivare all'interno del reattore, viene vaporizzata grazie all'ausilio di una fascia riscaldante impostata a 160°C. Il reattore tubolare in vetro è realizzato per operare a pressione atmosferica e inserito all'interno di un forno. Il precursore in polvere è caricato circa a metà altezza, nella zona isoterma (determinata attraverso il profilo termico del reattore) ed è posizionato su un setto poroso, il quale permette il passaggio dei gas ma non il trascinarsi delle particelle di campione caricate all'interno. Al centro del reattore è posto un porta-termocoppia, all'interno del quale è posizionata la termocoppia di controllo, che permette la lettura della temperatura effettiva di reazione al centro del letto catalitico. All'uscita del reattore si trova una fascia riscaldante che viene mantenuta, attraverso un altro termoregolatore, a 160°C, in modo da evitare la condensazione di H_2O .

3.1.2 Sistema di monitoraggio

I prodotti non condensabili, ottenuti dalla degradazione dei residui organici derivanti dalla sintesi, vengono analizzati online da un micro-GC Agilent 3000A costituito di tre colonne in parallelo

collegate ognuna ad un TCD: (a) colonna PlotQ, con He come gas di trasporto, (b) colonna OV1 con He come gas di trasporto e (c) colonna Molecular Sieve 5A che utilizza Ar come gas di trasporto. Le colonne permettono di separare e monitorare CO₂ e H₂O che vengono prodotti e O₂ consumato durante il trattamento.

3.2 Prove di reattività

3.2.1 Impianto di reazione

Le prove catalitiche sono state condotte utilizzando un reattore a letto fisso, costruito in modo tale da poter controllare e intervenire sui diversi parametri operativi quali: tempo di contatto (variando il flusso dei reagenti alimentati e la quantità di catalizzatore caricato), concentrazione dei singoli reagenti e temperatura di reazione all'interno del reattore.

L'impianto di laboratorio (Fig. 21) può essere suddiviso in tre zone principali:

- 1) Zona di alimentazione - all'impianto possono essere alimentati *n*-butano, aria ed elio provenienti da bombole poste all'interno di armadi di sicurezza. L'impianto è progettato in modo tale da permettere l'eventuale alimentazione di tre flussi gassosi diversi e di regolarne le loro percentuali tramite tre *mass-flow meter*. I gas possono essere inviati, attraverso una valvola a tre vie, direttamente al reattore oppure a un flussimetro a bolle, utilizzato per misurare il flusso in ingresso. Successivamente alla valvola a tre vie è posto un commutatore a quattro vie, attraverso il quale è possibile inviare la miscela di alimentazione (*n*-butano ed aria) al reattore o al gas-cromatografo dove, tramite campionatore online, si determinano le moli alimentate di *n*-butano mediante analisi al FID. Inoltre, grazie al commutatore, è possibile alimentare elio al reattore e, contemporaneamente, la miscela di reazione al gascromatografo.
- 2) Zona di reazione - il reattore è di tipo tubolare, costituito da un tubo di vetro lungo 43 cm e di diametro pari a 0,8 cm, realizzato per operare a pressione atmosferica. Sulla testa del reattore è presente un setto in gomma, mediante il quale è possibile campionare i gas alimentati utilizzando un'opportuna siringa per gas. Il catalizzatore viene caricato circa a metà altezza, nella zona isoterma, determinata attraverso il profilo termico del reattore, 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, il quale permette il passaggio dei gas ma non il trascinarsi delle particelle catalitiche, in forma di *pellets*, caricate all'interno. Al centro del reattore è sistemato un porta termocoppia, piccolo tubo del diametro di 0,3 cm, all'interno del quale è posizionata la termocoppia di controllo, che permette la lettura della temperatura effettiva di reazione al centro del letto catalitico. Il forno (modello Lenton: LTF 12/25/250) del reattore 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). 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.

- 3) Zona di analisi - dopo la fascia riscaldante posta in uscita al reattore, è posizionato uno *splitting* dei gas effluenti: una parte dei gas viene inviata al gas-cromatografo e, grazie ad una valvola campionatrice è possibile effettuare direttamente l'analisi dei prodotti organici di reazioni e del reagente non convertito (*n*-butano) inviati alla colonna del FID; la seconda parte del gas in uscita del reattore viene convogliata in un cristallizzatore, 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 240°C a temperatura ambiente e il passaggio della corrente gassosa da un tubo di piccole dimensioni ad un contenitore di diametro molto superiore. Il cristallizzatore è costituito da due uscite: da una parte è presente una linea collegata ad una valvola campionatrice, che a sua volta è accoppiata alla colonna del TCD per analizzare i prodotti incondensabili, CO, CO₂, O₂ e N₂, mentre nell'altra è posizionato un gorgogliatore in vetro contenete acqua, il quale funge da guardia idraulica permettendo di avere nelle linee legate al gas-cromatografo dei flussi costanti.

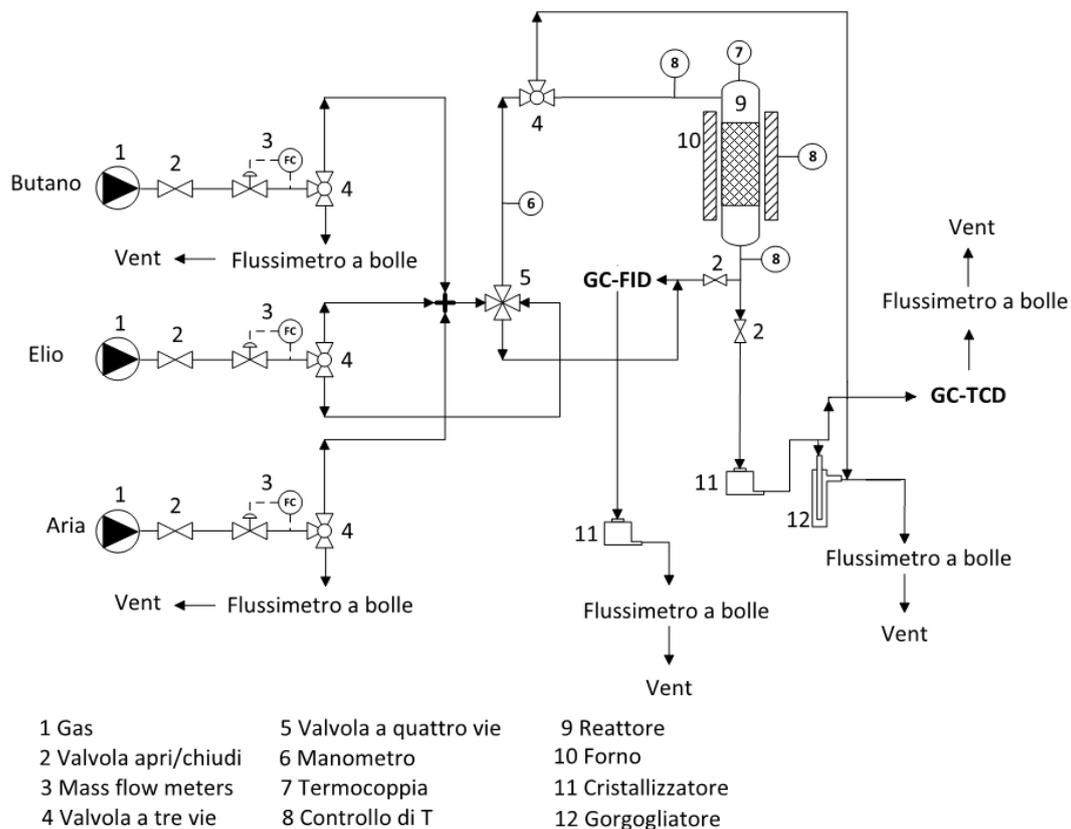


Fig. 21 Impianto di laboratorio

3.2.2 *Sistema di analisi*

La miscela di alimentazione e i gas in uscita da reattore vengono analizzati mediante un gascromatografo Agilent 6890A sul quale sono state montate due colonne, una semicapillare CP-sil 5CB, lunga 30 m e avente diametro interno di 0,53 cm, la cui fase stazionaria è costituita da dimetilpolisilossano dallo spessore di 3,00 μm , che opera in un range di temperatura compreso tra 0 e 375°C e una impaccata Carbosieve SII lunga 2 m, la cui fase stazionaria è costituita da setacci di carbone attivo (mesh 80-100). La colonna capillare permette di separare AM, reagente entrante e uscente dal reattore e gli eventuali sottoprodotti (acido acetico, acido acrilico), i quali vengono rilevati grazie a un detector a ionizzazione di fiamma (FID). La colonna impaccata, collegata ad un detector a termococonducibilità (TCD), separa CO, CO₂, O₂ e N₂ sulla base delle dimensioni molecolari.

3.3 Elaborazione dati

L'analisi cromatografica permette di valutare quantitativamente i reagenti e i prodotti che entrano ed escono dall'impianto. Attraverso l'impiego di rette di tarature le aree dei composti visibili nel cromatogramma sono convertite in moli:

$$mol_i = \frac{Area_i}{F_i}$$

dove F_i è il fattore di risposta ottenuto dalla pendenza delle rette di calibrazione di ogni composto.

Una volta convertito tutto in termini molari è possibile risalire ai parametri che caratterizzano l'attività catalitica dei catalizzatori.

La conversione di n -butano (X_{but}) è definita come:

$$X_{but} = \frac{mol_{but}^{in} - mol_{but}^{out}}{mol_{but}^{in}} \cdot 100$$

La resa di una specie i -esima (Y_i) è espressa come:

$$Y_i = \frac{n_{c,i} \cdot mol_i^{out}}{n_{c,but} \cdot mol_{but}^{in}} \cdot 100$$

La selettività di una specie i -esima (Φ_i) viene definita come:

$$\Phi_i = \frac{n_{c,i} \cdot mol_i^{out}}{n_{c,but} \cdot (mol_{but}^{in} - mol_{but}^{out})} \cdot 100$$

dove $n_{c,i}$ e $n_{c,but}$ sono rispettivamente gli atomi di carbonio contenuti nel prodotto i e nel n -butano.

Possono formarsi prodotti, i quali si generano in quantità troppo piccole per essere rilevate dal detector oppure non vengono eluiti in maniera ottimale dalla colonna cromatografica. Tutti questi composti vengono raggruppati all'interno del bilancio al carbonio che serve ad esprimere la percentuale di carbonio convertito in prodotti che vengono rilevati. È un parametro utile per valutare l'efficienza delle analisi eseguite e viene quantificato come:

$$Bilancio\ al\ C\ (\%) = \frac{\sum Y_i}{X_{but}} \cdot 100$$

3.4 Sistemi di caratterizzazione dei catalizzatori

I catalizzatori sono stati caratterizzati prima e dopo reazione per mezzo di diffrattometria di raggi X (XRD), utile per valutare la cristallinità e la fase del catalizzatore formatasi, e di spettroscopia Raman per studiare la superficie gli strati superficiali. Inoltre è stato utilizzato l'assorbimento di N₂ sfruttando il metodo basato sulla teoria di Brunauer–Emmet–Teller (BET) per misurare l'area superficiale dei catalizzatori calcinati e l'analisi termogravimetrica (TGA) per valutare quantitativamente e qualitativamente i trattamenti per la preparazione del catalizzatore.

3.4.1 Spettroscopia Raman

La spettroscopia Raman è stata impiegata per valutare il ruolo sostanziale delle specie superficiali presenti sul catalizzatore. In questo lavoro la tecnica è utilizzata esclusivamente come analisi qualitativa dei catalizzatori dopo trattamento termico e successivamente alla reazione. Per ottenere informazioni sul campione viene impiegato un'intensa radiazione monocromatica proveniente da una sorgente laser, la quale, interagendo con il composto, provoca fenomeni di diffusione elastica (componente Rayleigh, la radiazione diffusa ha la stessa energia della radiazione incidente) e anelastica (componenti Stokes e anti-Stokes, radiazioni diffuse hanno rispettivamente energia minore e maggiore della radiazione incidente). Le radiazioni diffuse permettono di studiare i livelli energetici vibrazioni caratteristici della struttura. È un'analisi non distruttiva, la quale può essere effettuata sul catalizzatore finemente macinato.

I campioni sono stati analizzati mediante uno strumento Renishaw System RM1000, dotato di un microscopio confocale Leica DMLM con obiettivi 5x, 20x e 50x, videocamera a colori CCD, Il sistema permette di ottenere una risoluzione spaziale massima di 0,5 μm e con una risoluzione spettrale è di 1 cm⁻¹ laser a ioni Argon 514 nm (verde) potenza 25mW. I campioni vengono studiati in posizioni differenti attraverso analisi puntuali *ex-situ* con l'obiettivo 50x. La potenza del laser viene scelta in modo tale da evitare che il campione si degradi, ma permettendo allo stesso tempo di ottenere una buona risoluzione dello spettro. Gli spettri vengono registrati nell'intervallo 2000-200 cm⁻¹.

3.4.2 Diffrattometria di raggi X (XRD)

È una tecnica di caratterizzazione non distruttiva impiegata per ottenere informazioni riguardanti le proprietà di un composto cristallino solido. L'analisi XRD è basata sulla diffrazione, un effetto combinato di scattering ed interferenza. La diffrazione è causata dall'interazione tra la radiazione a

raggi X e i piani reticolari del cristallo ed avviene solo a determinati angoli d'incidenza, quelli a cui si ha interferenza costruttiva.

La legge di Bragg mette in relazione la lunghezza d'onda con la distanza tra i piani reticolari e l'angolo di incidenza:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

n = ordine di diffrazione

λ = lunghezza d'onda del raggio incidente

d = distanza tra i piani reticolari

θ = angolo di incidenza del raggio incidente

La diffrattometria di raggi X è stata utilizzata per determinare sia la struttura dei solidi dopo trattamento termico che di quelli dopo reazione. I diffrattogrammi sono stati ottenuti mediante un diffrattometro Philip's X'Pert PRO, utilizzando come fonte di raggi X un anodo al rame ($K\alpha, \lambda = 0,15418$ nm) e confrontati con quelli registrati con gli standard JCPDS.

Le analisi sono state eseguite sui solidi finemente macinati e le acquisizioni sono state effettuate nell'intervallo 2θ compreso tra 10° e 60° .

3.4.3 *Analisi termogravimetrica (TGA)*

È una tecnica di analisi nella quale vengono studiate le variazioni di massa che possono verificarsi all'aumentare della temperatura, le quali possono essere causate da fenomeni di desorbimento o degradazione di sostanze presenti sul composto indagato. Il campione viene posto su un supporto in allumina all'interno di un forno termostato nel quale viene fatto fluire del gas (aria o azoto). Si effettuano scansioni aumentando la temperatura a velocità costante e misurando le perdite in peso in ambiente inerti o non. Lo strumento di analisi è un DST Q 600 TA Instruments.

3.4.4 *Area superficiale specifica (SSA): metodo di Brauner, Emmet e Teller*

L'area superficiale dei campioni è stata analizzata tramite l'assorbimento fisico di un gas sulla superficie del solido. Il modello di Brauner, Emmet e Teller (BET) si basa su diverse assunzioni riguardanti l'interazione solido-gas: il calore di adsorbimento del gas è costante su tutta la superficie, l'interazione molecola-molecola è trascurabile, è possibile la formazione di un multistrato, il calore di adsorbimento degli strati successivi al primo è uguale al calore di condensazione.

Se queste ipotesi sono considerate valide per il sistema è possibile applicare il modello BET basato sulla seguente equazione:

$$\frac{P}{V(P - P_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{P(C - 1)}{V_m C P_0}$$

V = volume totale adsorbito

V_m = volume di saturazione con un monostrato di molecole

P = pressione del gas assorbito

P_0 = pressione di saturazione del gas (p^*)

C = costante di BET, legata alla forza di interazione tra il primo strato e la superficie

Da questa equazione, conoscendo i parametri necessari, si ricava il valore del volume di monostrato del gas (V_m), dal quale si estrapola la misura dell'area superficiale per grammo di campione (S_{BET}):

$$S_{BET} = \frac{\frac{V_m}{V_0} \cdot N_A \cdot A_{N_2}}{m}$$

V_0 = volume molare di gas

N_A = numero di Avogadro

A_{N_2} = sezione della molecola di N_2 (0,162 nm)

m = massa del campione analizzato

La tecnica BET è stata utilizzata per determinare l'area superficiale dei campioni freschi, utilizzando un SORPTY 1750.

4 Risultati e discussione

Il lavoro di tesi si è focalizzato su due attività principali. Inizialmente, sono stati eseguiti trattamenti termici variando l'atmosfera di calcinazione mediante un impianto di laboratorio che opera in continuo e in fase gas, analizzando i gas derivanti dalla combustione dei residui carboniosi attraverso un micro gas cromatografo. Per quanto riguarda le analisi termogravimetriche, esse sono state condotte in modo tale da approfondire il ruolo dell'aria e dell'azoto nel trattamento termico. In seguito è stata testata l'attività catalitica dei campioni ottenuti mediante la reazione di ossidazione selettiva di *n*-butano ad anidride maleica, in particolare cercando di valutare l'influenza di temperatura sulla conversione di *n*-butano e la resa in anidride maleica. La reazione è stata condotta in fase gas tramite reattore a letto fisso in vetro, collegato on-line ad un gas cromatografo, per la quantificazione dei reagenti non convertiti e dei prodotti formati. I catalizzatori sono stati caratterizzati prima e dopo reazione. Sono state effettuate analisi XRD per valutare la struttura del catalizzatore e, in relazione al ruolo chiave delle proprietà superficiali, è stato condotto uno studio di caratterizzazione approfondito della composizione superficiale mediante spettroscopia Raman.

4.1 Prove di calcinazione

4.1.1 Trattamenti termici per la sintesi dei catalizzatori

Il precursore industriale, costituito da $(VO)HPO_4 \cdot 0,5H_2O$, è stato sottoposto a trattamenti termici in differenti condizioni, al fine di studiare l'influenza che l'atmosfera di calcinazione ha sull'ottenimento del catalizzatore pirofosfato vanadile (VPP).

I campioni sono stati soggetti alla stessa rampa di temperatura: partendo da temperatura ambiente si è riscaldato il sistema a $2^\circ C/min$ fino a $425^\circ C$, isoterma a $425^\circ C$ per 2 ore, in atmosfera di aria; alla fine dell'isoterma il trattamento termico prosegue in atmosfera inerte (azoto) riscaldando sempre a $2^\circ C/min$ fino a $500^\circ C$ e si mantiene il campione in isoterma a $500^\circ C$ per ulteriori 2 ore; infine si raffredda sotto un flusso di azoto. In *Fig. 22* sono riassunte le condizioni con cui sono stati ottenuti i catalizzatori, chiamati C1, C2, C3 e C4, dei quali si sono testate le proprietà catalitiche.

Il precursore industriale, fornito da POLYNT SpA, viene sintetizzato attraverso il metodo VPO (*Fig. 14*), in questa maniera è possibile che rimangano intrappolati residui organici all'interno del campione. Nella trasformazione del precursore a catalizzatore avvengono fenomeni di disidratazione interni alla struttura che portano $(VO)HPO_4 \cdot 0,5H_2O$ a generare $(VO)_2P_2O_7$, oltre a ciò, la struttura cede ossigeno reticolare per ossidare i residui carboniosi che possono essere presenti, influenzando in questo modo lo stato di ossidazione finale del catalizzatore.

È stato pertanto deciso di valutare come il precursore si trasforma utilizzando varie atmosfere operative nel periodo del trattamento compreso tra i 180°C e la fine dell'isoterma a 425°C, mantenendo costante lo step finale in azoto:

- C1 - alimentazione esclusiva di aria per valutare la trasformazione del precursore in assenza di acqua e capire quindi il ruolo del trattamento idrotermale nella sintesi del catalizzatore VPP;
- C2 - alimentazione di 10% mol/mol di vapore acqueo in atmosfera ossidante (aria) per vedere come una percentuale di acqua relativamente bassa influenza la trasformazione del precursore;
- C3 – alimentazione di 70% mol/mol di acqua (il restante 30% è aria), per valutare le differenze del trattamento eseguito con una percentuale relativamente elevata di vapore acqueo rispetto ai campioni citati precedentemente;
- C4 - alimentazione di 70% mol/mol di azoto (il rimanente 30% è aria) per valutare come l'effetto della diluizione di ossigeno con un diverso inerte rispetto all'acqua contribuisca nella formazione del catalizzatore.

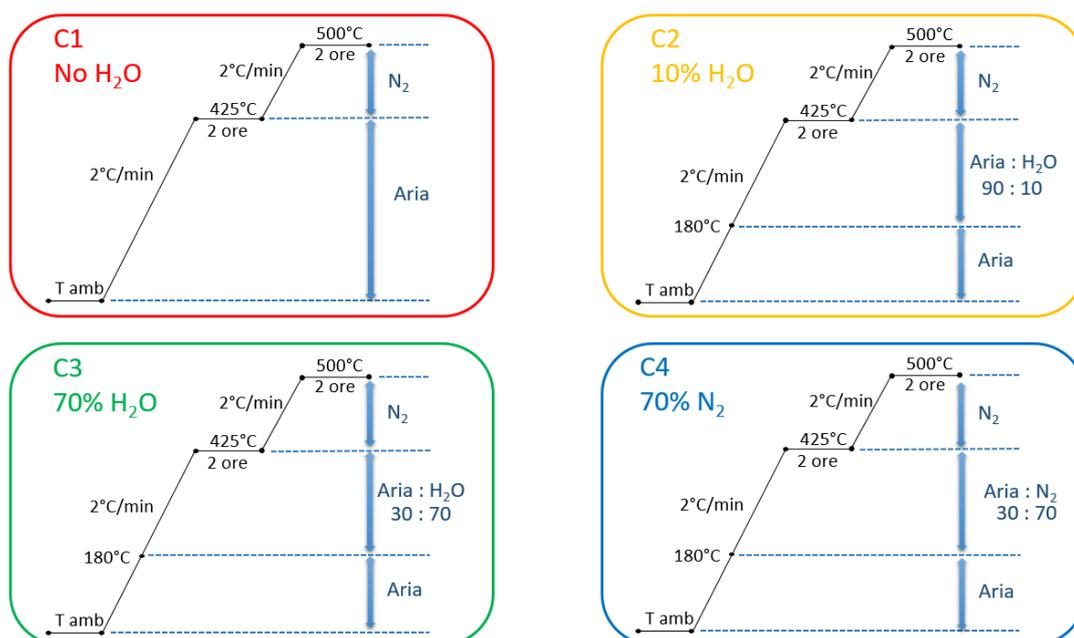


Fig. 22 Trattamento termico dei campioni C1, C2, C3 e C4

Il catalizzatore C1 è stato ottenuto mantenendo il precursore sotto un flusso di aria fino alla fine dell'isoterma a 425°C, l'andamento del consumo di O_2 e di produzione di CO_2 e H_2O è riportato in Fig. 23. Dopo circa un'ora l'ossigeno comincia a diminuire leggermente, inizia a prodursi una piccola quantità di CO_2 e si ha una netta liberazione di acqua. Si può supporre che stia iniziando la combustione dei residui organici derivanti dalla sintesi presenti sul catalizzatore, ma il fenomeno che principalmente avviene è il desorbimento di acqua fisisorbita su quest'ultimo. Raggiunta l'isoterma

a 425°C si ha un minimo nell'andamento di O₂ e corrispondenti massimi per H₂O e CO₂, a testimonianza della avvenuta combustione dei residui organici. Una ulteriore liberazione di CO₂, senza contemporanea rilevazione di H₂O, avviene durante lo step finale in azoto a circa 500°C. Questo fenomeno è probabilmente imputabile al fatto che, dopo la completa combustione a 425°C, l'anidride carbonica in queste condizioni operative non sia in grado di uscire dalla struttura, ma solo raggiungendo temperature più elevate viene desorbita dal catalizzatore, mentre l'acqua coprodotta è ipotizzabile che rimanga all'interno del sistema generando fasi idrate. Alternativamente una seconda combustione avviene a 500°C con liberazione di CO₂ e ritenzione di H₂O.

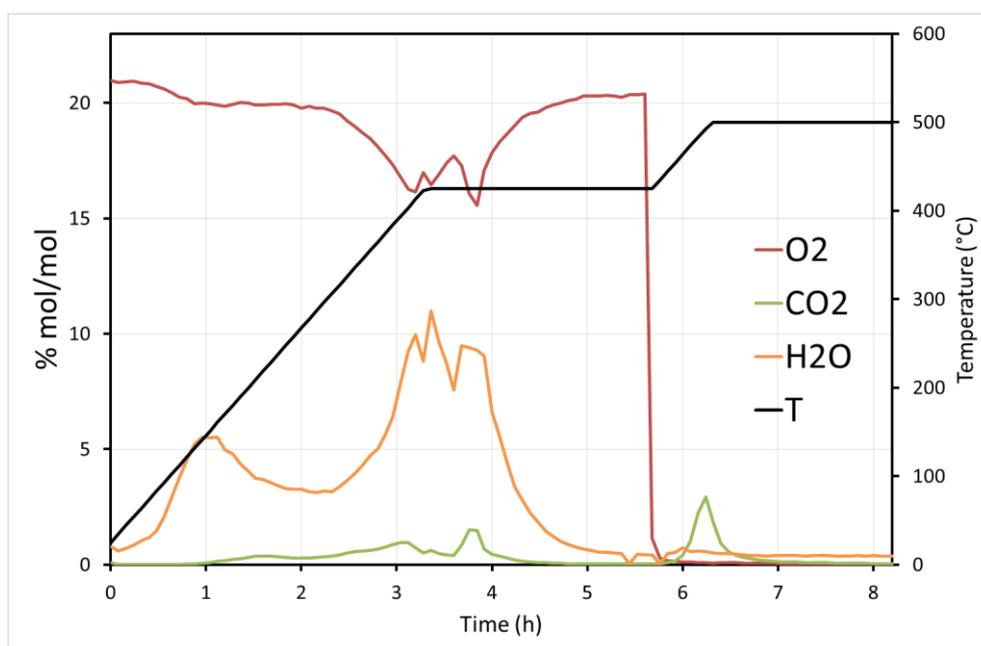


Fig. 23 Consumo di O₂ e formazione di H₂O e CO₂ durante la calcinazione di C1

Per quanto riguarda i catalizzatori prodotti nei trattamenti in presenza di acqua, ovvero C2 e C3, l'andamento della liberazione di H₂O non è stato monitorato per evitare il danneggiamento delle colonne di separazione dovuto all'entrata di elevate quantità della stessa. È stato inserito un sistema di assorbimento di H₂O tra l'uscita del reattore e l'entrata del micro-GC.

In Fig. 24 e Fig. 25 sono riportati gli andamenti di O₂ e CO₂ per i campioni C2 e C3, ottenuti rispettivamente utilizzando il 10 e il 70% di H₂O. Il consumo di O₂ e la produzione di CO₂ sono praticamente gli stessi per entrambi i catalizzatori: lieve consumo di ossigeno dopo un'ora a cui corrisponde una piccola formazione di anidride carbonica, raggiunti 425°C si ha una consistente produzione di CO₂ e complementare calo di O₂. Gli andamenti differiscono da quello del trattamento per la formazione di C1 solo nell'ultimo step in N₂, nei due casi considerati non si ha liberazione di CO₂ a 500°C.

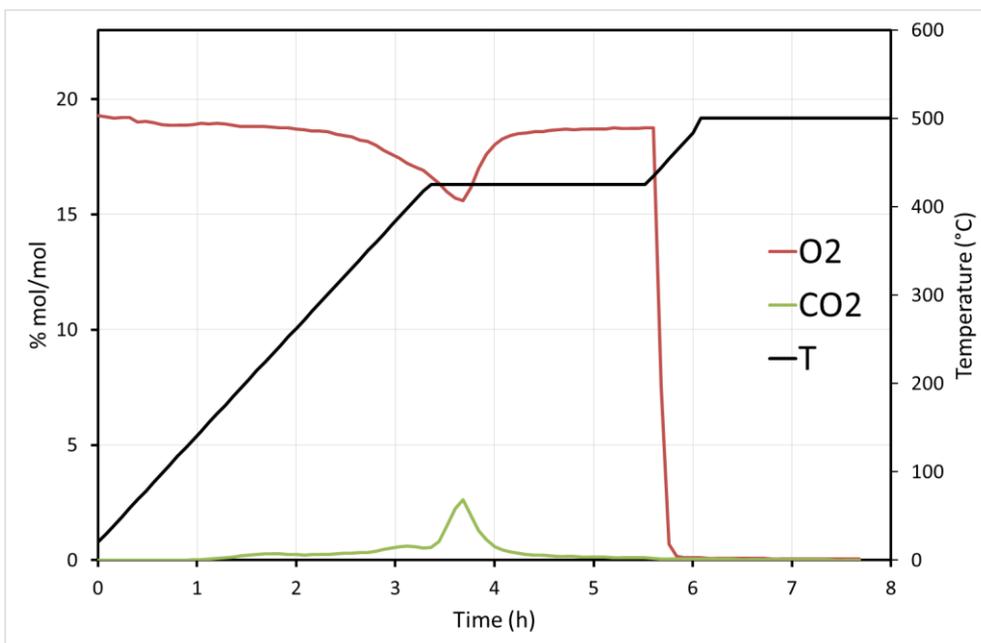


Fig. 24 Consumo di O₂ e formazione di CO₂ durante la calcinazione di C2

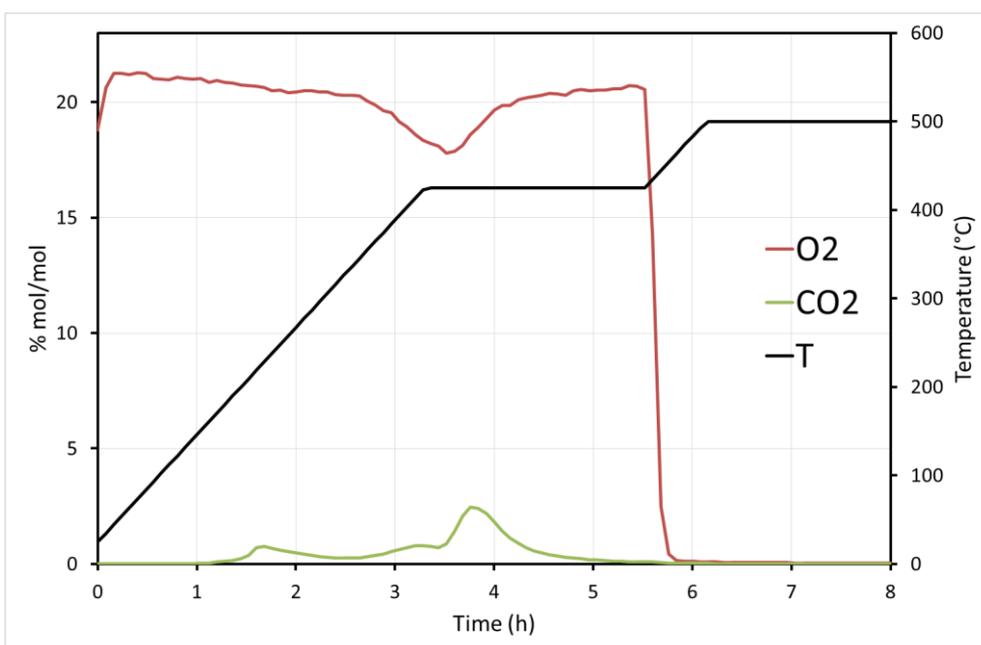


Fig. 25 Consumo di O₂ e formazione di CO₂ durante la calcinazione di C3

Gli andamenti ottenuti durante il trattamento per la formazione del catalizzatore C4, ottenuto alimentando una miscela aria:azoto in rapporto 30:70 (Fig. 26), mostrano lo stesso trend del catalizzatore C1, in cui avviene un'iniziale liberazione di acqua fisisorbita e inizio della combustione dei residui organici, combustione a 425°C e desorbimento finale di CO₂ in azoto a 500 °C.

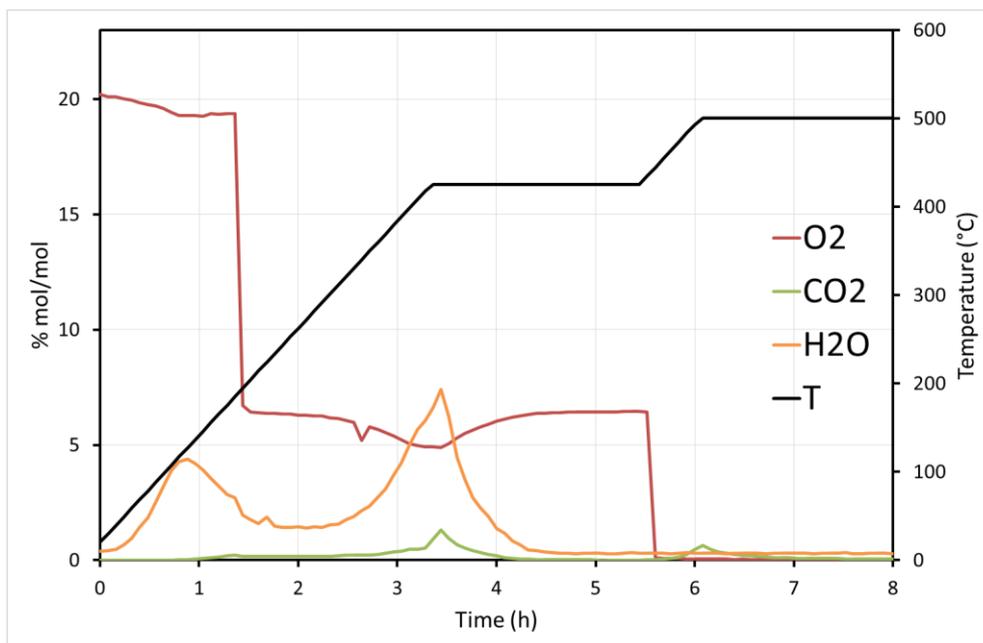


Fig. 26 Consumo di O_2 e formazione di H_2O e CO_2 durante la calcinazione di C4

In Fig. 27 sono riassunti gli andamenti di CO_2 per i quattro catalizzatori testati. Qualitativamente i pattern si equivalgono nella prima parte del trattamento, fino alla fine dell'isoterma a $425^\circ C$. La differenza principale si osserva durante la fase finale in azoto: nel caso delle calcinazioni effettuate in assenza di vapore avviene uno sviluppo di CO_2 , ma in presenza di acqua tale fenomeno non si osserva. Si può ipotizzare che la presenza di acqua in atmosfera di calcinazione faciliti la combustione di residui organici e la conseguente liberazione di CO_2 .

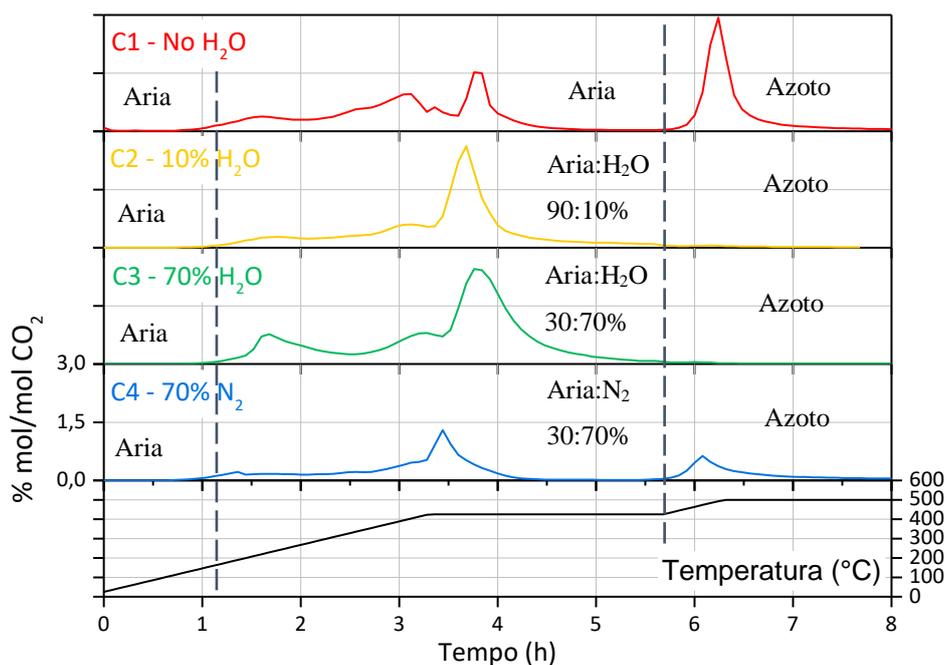


Fig. 27 Formazione di CO_2 durante le prove di calcinazione per i campioni C1, C2, C3, C4

4.1.2 Influenza di aria e azoto nel trattamento

Per avere ulteriori delucidazioni sull'influenza dell'atmosfera di calcinazione e sul meccanismo di trasformazione del precursore a VPP, sono state condotte calcinazioni con la stessa rampa di temperatura, in un caso alimentando esclusivamente azoto e nell'altro alimentando esclusivamente aria per tutta la durata del trattamento. Queste prove sono state eseguite sia nel reattore tubolare in vetro, seguendo la formazione di CO_2 e H_2O e il consumo di O_2 tramite micro-GC, sia utilizzando uno strumento per analisi termogravimetriche (TG) per analizzare l'andamento delle perdite in peso durante il tempo del trattamento.

In Fig. 28 è mostrato il termogramma relativo al trattamento termico per la formazione del catalizzatore C1, dal quale si possono osservare quattro flessi per un totale di perdita in peso percentuale pari a 12,29%. In Fig. 29 sono invece mostrati gli andamenti H_2O e CO_2 monitorati dal micro-GC assieme alla derivata del termogramma (DTG), registrato alle stesse condizioni, dove si può osservare una perfetta corrispondenza tra la perdita di peso e la liberazione di H_2O e CO_2 durante tutto il trattamento termico: liberazione di acqua dopo un'ora a circa 100°C , combustione dei residui organici a 425°C e liberazione finale di anidride carbonica a 500°C .

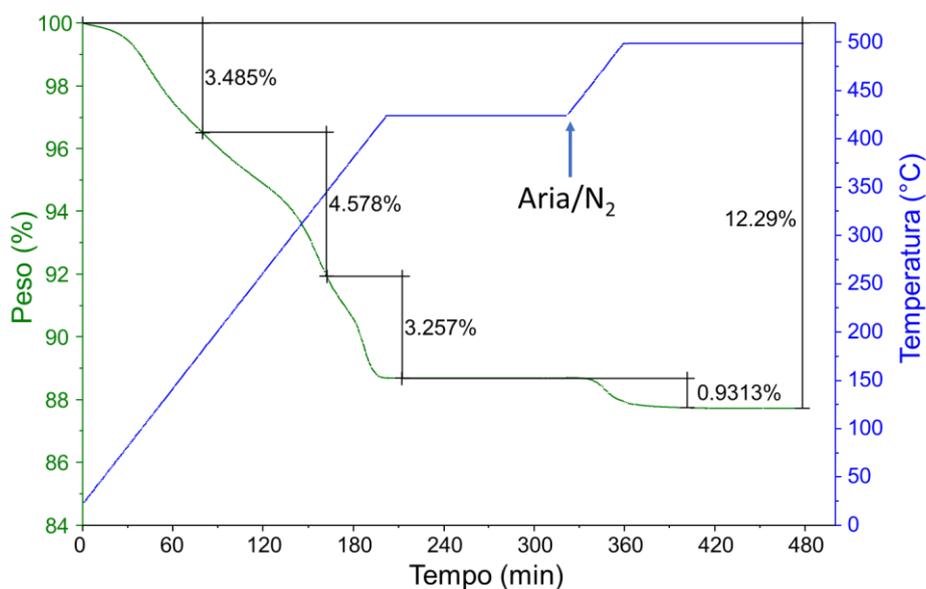


Fig. 28 Termogramma calcinazione C1

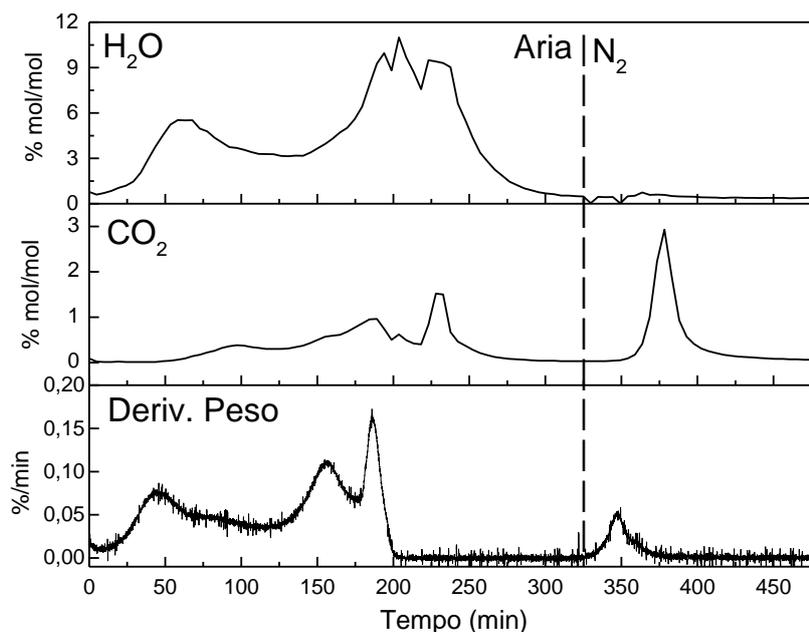


Fig. 29 Andamenti di H_2O , CO_2 e DTG del trattamento di C1

Per quanto riguarda la calcinazione condotta impiegando esclusivamente azoto il termogramma (Fig. 30) mostra tre perdite in peso per un totale pari 14,50%. Analizzando gli andamenti H_2O e CO_2 rilevati al micro-GC e il corrispondente DTG (Fig. 31), valgono in parte le stesse considerazioni fatte per il trattamento relativo a C1: iniziale liberazione di acqua e graduale combustione di organici con massimo a 425°C, mentre in questo caso alla liberazione di CO_2 a 500°C si ha una corrispondente formazione di H_2O .

Questa analisi conferma che la presenza di ossigeno non è necessaria per permettere la combustione dei composti organici presenti nel precursore. Si può supporre che sia il campione stesso ad agire da ossidante utilizzando ossigeno reticolare per ossidare i residui carboniosi rimasti dalla sintesi in ambiente organico a CO_2 e H_2O . Per quanto concerne la formazione finale di acqua e anidride carbonica essa può essere attribuita o ad un secondo fenomeno di combustione oppure in queste condizioni di calcinazione, in assenza sia di ossigeno che di vapore, il catalizzatore tende ad assorbire nella sua struttura sia acqua che anidride carbonica per poi rilasciarle in un secondo momento a temperature più elevate.

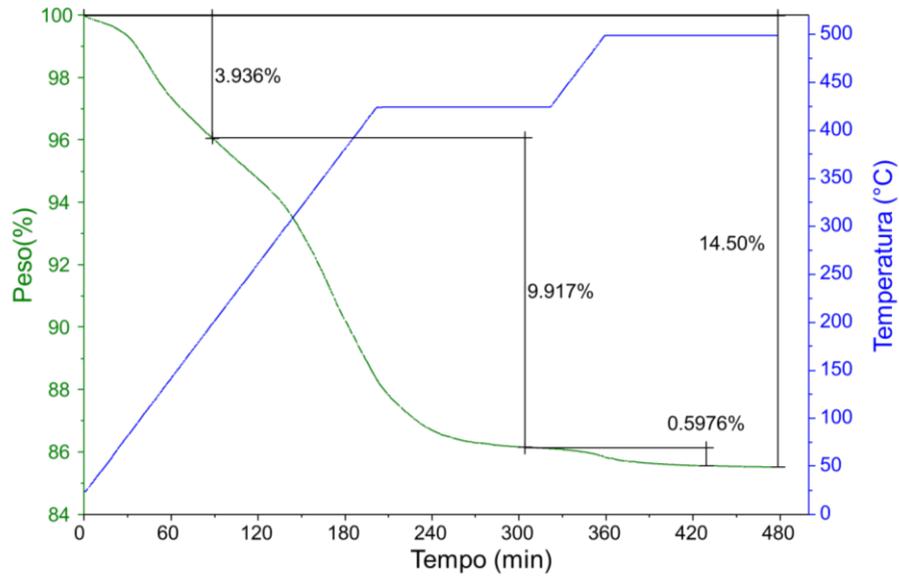


Fig. 30 Termogramma calcinazione in azoto

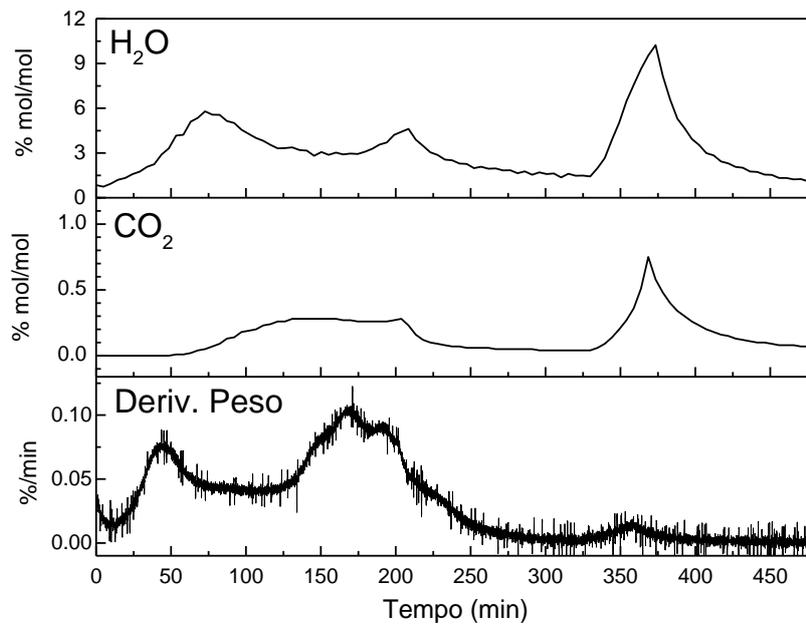


Fig. 31 Andamenti di H_2O , CO_2 e DTG del trattamento in azoto

Infine il trattamento eseguito interamente in presenza di aria mostra un termogramma (Fig. 32) e andamenti di CO_2 e H_2O formati (Fig. 33) equivalenti al trattamento relativo al catalizzatore C1. Si hanno sempre quattro variazioni in massa per un totale di 11,46% di perdita di peso complessiva, e nuovamente vi sono tre fenomeni principali dati dal desorbimento di H_2O , combustione di organici e liberazione di CO_2 .

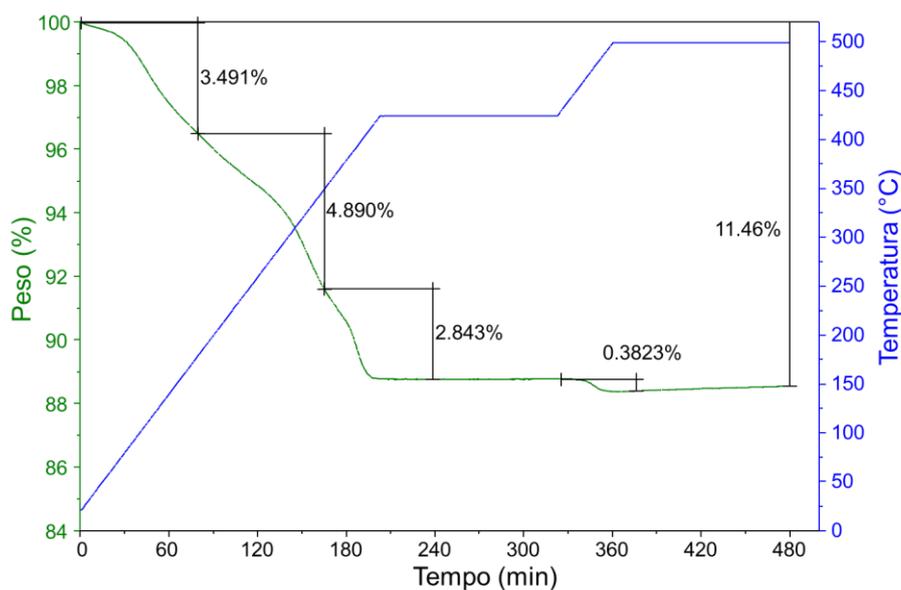


Fig. 32 Termogramma calcinazione in aria

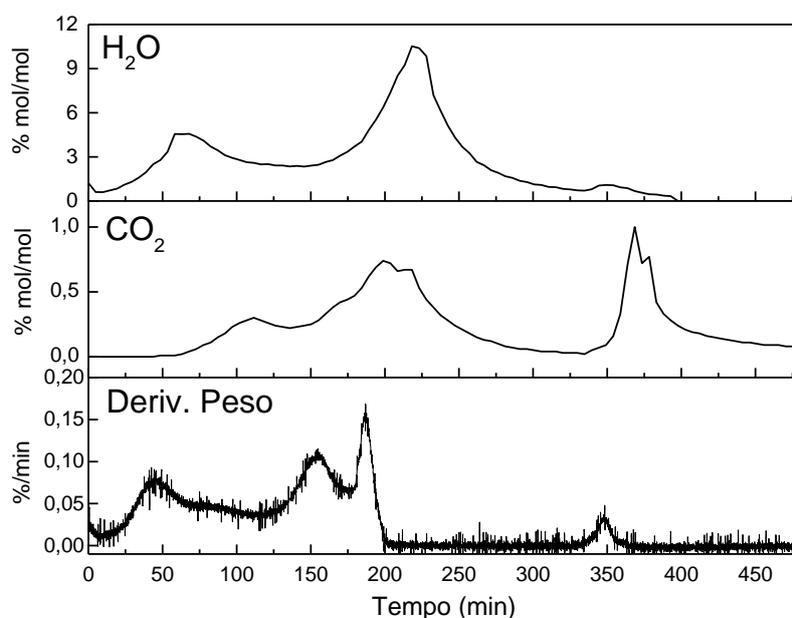


Fig. 33 Andamenti di H_2O , CO_2 e DTG del trattamento in aria

L'analisi termogravimetrica condotta totalmente sotto flusso di azoto è quella che complessivamente perde più peso (14,50%), come precedentemente detto si può ipotizzare che l'ossigeno di struttura ossidi i composti organici, e mentre nei casi in cui alimentiamo aria, l'ossigeno è reintegrato in struttura, in assenza di esso questo fenomeno non avviene. Sulla base di ciò che è stato ipotizzato, alimentare aria per tutta la durata del trattamento permette un maggior reintegro di ossigeno nella struttura a cui corrisponde una minor perdita in termini di peso (11,46%), allo stesso modo il campione trattato alle condizioni di C1 ha una perdita in peso intermedia (12,29%) che si può dedurre essere dovuta all'utilizzo di aria inizialmente e dopo di azoto.

4.2 Caratterizzazione campioni calcinati

I catalizzatori ottenuti dopo il trattamento di calcinazione sono stati caratterizzati mediante spettroscopia Raman per valutare le fasi superficiali formatesi e diffrazione di raggi X per valutare quale fase *bulk* si è generata in seguito ai trattamenti termici nelle differenti condizioni. In *Tabella 3* Tabella 3 Area superficiale specifica dei campioni testati sono riportati i risultati di area superficiale specifica BET eseguiti sui campioni in polvere. Il catalizzatore industriale fornito da POLYNT, caratterizzato da un codice identificativo A, è stato analizzato e testato per avere un riferimento rispetto ai dati di caratterizzazione e catalitici dei campioni di laboratorio.

Tabella 3 Area superficiale specifica dei campioni testati

CATALIZZATORE	SSA (m ² /g)
C1 no H ₂ O	9
C2 10% H ₂ O	12
C3 70% H ₂ O	17
C4 70% N ₂	12
A	18

4.2.1 Analisi XRD

Sono state effettuate analisi XRD sul precursore, sui quattro campioni calcinati e sul catalizzatore industriale. Il diffrattogramma del precursore industriale, riportato in *Fig. 34*, mostra che (VO)HPO₄·0,5H₂O, in cui il vanadio è presente come V⁴⁺, risulta essere l'unica fase cristallina presente, inoltre la larghezza dei riflessi lascia ipotizzare che il solido sia altamente cristallino.

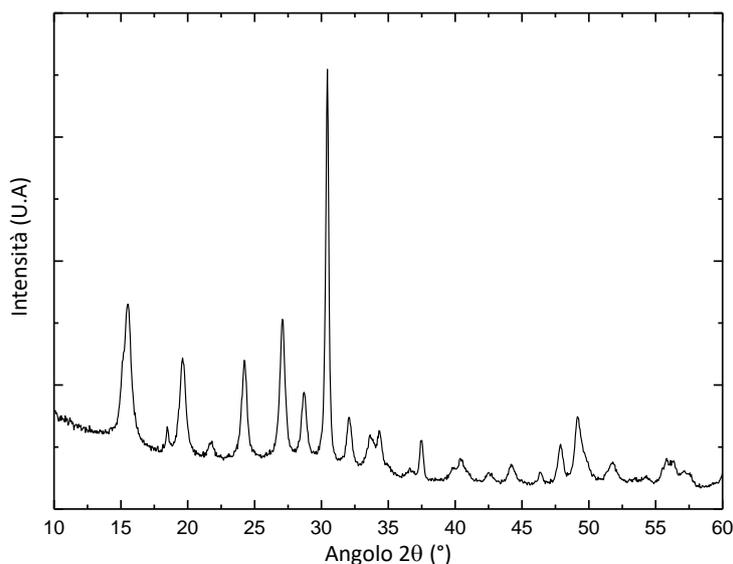


Fig. 34 Diffrattogramma precursore (VO)HPO₄·0,5H₂O

In Fig. 35 sono mostrati i diffrattogrammi dei catalizzatori ottenuti dopo trattamento termico (C1, C2, C3, C4) e del catalizzatore industriale. Si può osservare che i catalizzatori sono composti principalmente da due fasi: una identificata dalla sfera piena (fase di V^{5+}) e l'altra dall'asterisco (fase di V^{4+}). Il catalizzatore calcinato senza l'impiego di acqua e quello ottenuto impiegando il 10% di H_2O in atmosfera, ovvero C1 e C2, mostrano principalmente riflessi caratteristici di una fase ossidata di V^{5+} , ovvero $VOPO_4$, e riflessi meno intensi del VPP (V^{4+}). È plausibile che in queste condizioni di trasformazione, l'atmosfera sia particolarmente ossidante e, mentre i composti organici tendono a ridurre lo stato di ossidazione del vanadio, l'elevata quantità di ossigeno in ambiente di reazione ne provoca la sovra-ossidazione generando delle fasi di V^{5+} . In generale, un elevato stato di ossidazione è deleterio per le prestazioni catalitiche del catalizzatore nella trasformazione di *n*-butano ad anidride maleica (AM). I catalizzatori C3 e C4, rispettivamente ottenuti alimentando il 70% di acqua e azoto con il restante 30% costituito da aria, e il catalizzatore industriale A mostrano principalmente i riflessi caratteristici del VPP. Il catalizzatore industriale A mostra picchi più stretti e intensi rispetto a C3 e C4, che indica una cristallinità relativamente più elevata. Inoltre, osservando il diffrattogramma del catalizzatore C3 si può osservare la presenza della fase V^{5+} precedentemente identificata. Si può supporre che i catalizzatori C3, C4 e A avranno prestazioni catalitiche simili tra loro, avendo delle fasi *bulk* assimilabili. Infine, si può apprezzare come i catalizzatori trattati in condizioni idrotermali, ovvero C2 e C3, presentino riflessi più intensi e quindi una struttura più cristallina rispetto agli altri catalizzatori preparati in laboratorio. Prendendo in considerazione i campioni C1, C2 e C3, è ipotizzabile che la presenza di vapore provochi un rallentamento nella liberazione di H_2O durante la trasformazione del precursore VHP nel catalizzatore VPP. Maggiore è la quantità di acqua in atmosfera e più è rallentato il fenomeno, questo favorisce la crescita dei piani reticolari evitando un collasso della struttura in modo che il campione abbia una cristallinità e un'area superficiale più elevati.

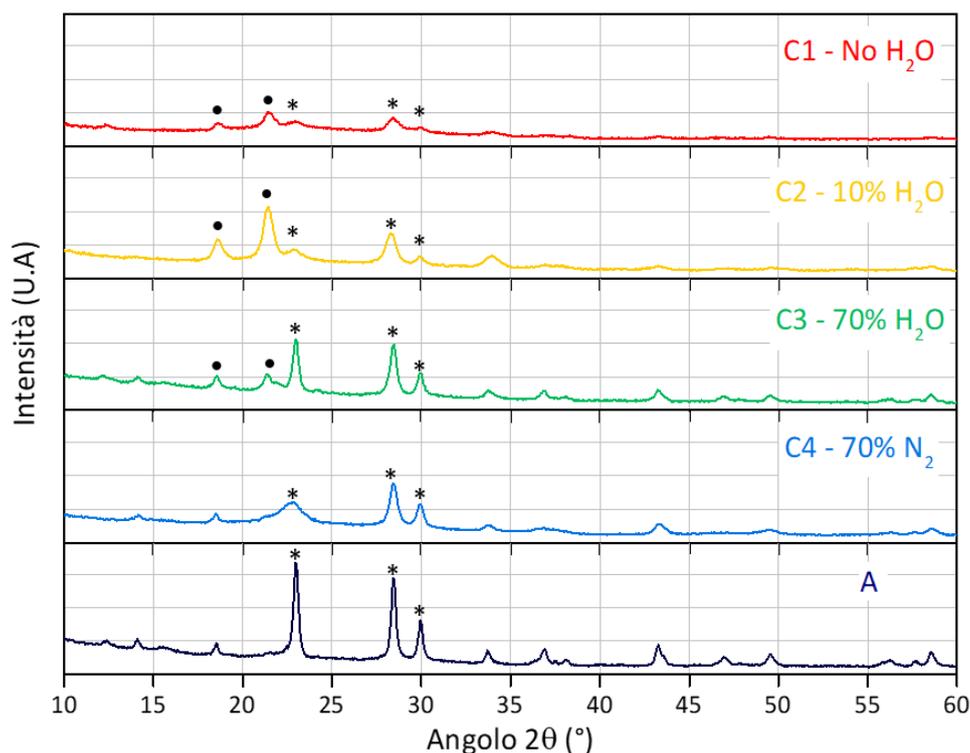


Fig. 35 Diffratogrammi dei catalizzatori C1, C2, C3, C4 e A. Fasi identificate * = VPP; • = VOPO₄

4.2.2 Analisi Raman

In letteratura sono presenti diversi lavori che si focalizzano sulle analisi di caratterizzazione Raman per studiare il catalizzatore per la sintesi di AM a partire da *n*-butano, ovvero VPP. La spettroscopia Raman, non solo dà la possibilità di studiare gli strati più superficiali della struttura, ma per questi campioni permette di distinguere maggiormente le varie fasi che possono essere assunte dal catalizzatore.

Nella valutazione degli spettri Raman non sono state individuate bande caratteristiche nella zona tra i 2000 e 1400 cm⁻¹, per cui non osservando bande utili all'identificazione delle fasi analizzate gli spettri sono stati tagliati in questo intervallo di numeri d'onda.

In Fig. 36 sono mostrati gli spettri ottenuti eseguendo analisi puntuali sulle particelle del campione C1, ottenuto senza l'alimentazione di acqua. Il catalizzatore è principalmente formato da fasi ossidate V⁵⁺, in particolare sono state identificate la fase α_T-VOPO₄ (1036, 929, 576 cm⁻¹), la fase δ-VOPO₄ (1086, 1017, 590 cm⁻¹), la fase idrata VOPO₄·2H₂O (1036, 988, 941, 542 cm⁻¹) e VPP (1185, 1135, 920 cm⁻¹). Le fasi maggioritarie superficiali sono la fase VOPO₄·2H₂O e la fase α_T-VOPO₄, le quali sono tra loro convertibili in funzione dell'ambiente e della temperatura di reazione⁸³. Nonostante l'assenza di acqua nel trattamento, il catalizzatore finale presenta una notevole presenza di fase diidrata; osservando però gli andamenti di acqua e CO₂ liberate durante il trattamento termico era

stato osservato che nello step in azoto a 500°C si osserva una liberazione di anidride carbonica, senza corrispettiva formazione di acqua, come riportato in Fig. 23. È ipotizzabile quindi che l'acqua generata nella combustione dei residui organici presenti sul catalizzatore, venga trattenuta dalla struttura formando la fase ossidata diidrata di vanadio, $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

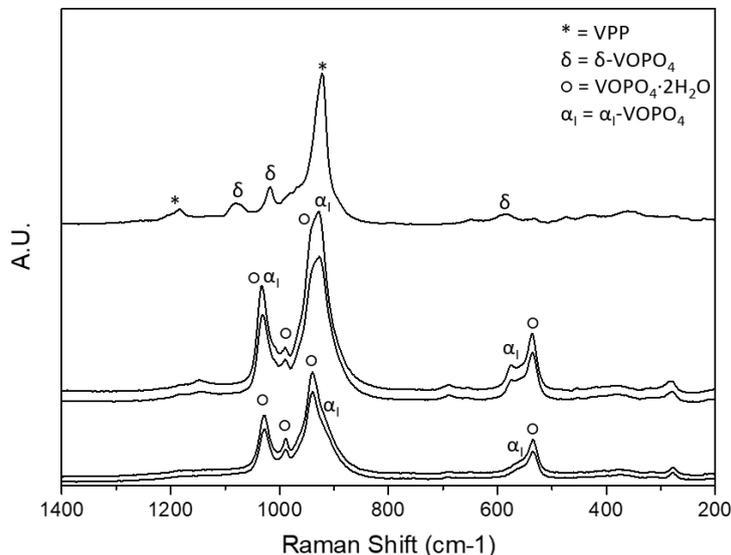


Fig. 36 Spettri Raman del campione calcinato C1

In Fig. 37 sono riportati gli spettri Raman del catalizzatore C2, ottenuto in atmosfera contenente il 10% di vapore. La fase principalmente rilevata è la $\delta\text{-VOPO}_4$ ($1200, 1086, 1017, 590 \text{ cm}^{-1}$), inoltre è presente la fase diidrata $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($1036, 988, 542 \text{ cm}^{-1}$) e VPP ($1185, 920 \text{ cm}^{-1}$). La fase δ risulta essere quella maggioritaria e studi presenti in letteratura hanno dimostrato che, tra le fasi di V^{5+} risulta essere quella selettiva per la trasformazione di *n*-butano in AM^{84} , inoltre può reversibilmente convertirsi nella fase diidrata⁸³.

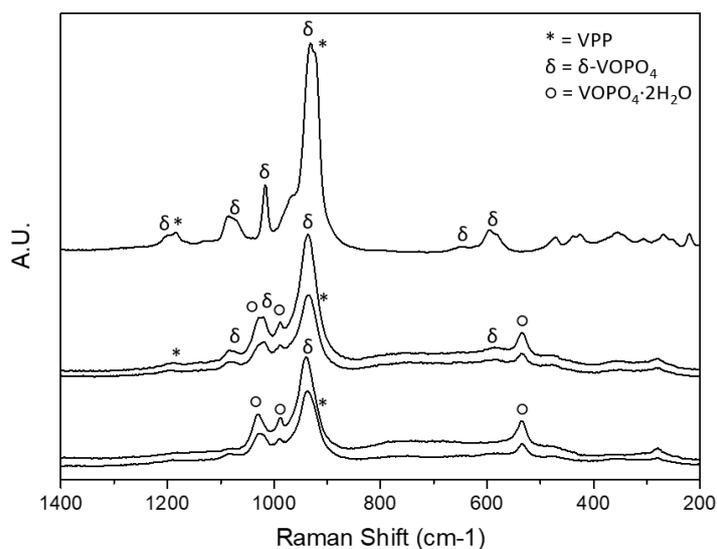


Fig. 37 Spettri Raman del campione calcinato C2

Il catalizzatore C3, ottenuto utilizzando il 70% di vapore in atmosfera, mostra fasi superficiali equivalenti al catalizzatore C2, ma in questo caso la fase principale è costituita da VPP, come riportato in Fig. 38. Tutti i punti analizzati presentano quantità significative di VPP (1185, 920 cm^{-1}), e come per il campione precedente si può notare la presenza di fasi ossidate di V^{5+} , la δ -VOPO₄ (1200,1086, 1017, 590 cm^{-1}), e idrate VOPO₄·2H₂O (1036, 988, 542 cm^{-1}). Anche il diffrattogramma in Fig. 35 del campione C3, costituito prevalentemente da VPP lascia pensare che il catalizzatore mantenga uno stato di ossidazione più basso rispetto ai catalizzatori C1 e C2, costituiti prevalentemente da fasi di V^{5+} . Si può quindi osservare il ruolo chiave della pressione parziale di O₂ nel trattamento del campione C3: poiché il 70% dell'atmosfera è costituito da vapore, questo rende l'ambiente meno ossidante e può contribuire ad avere un catalizzatore con stato di ossidazione più basso, rispetto ai casi in cui non viene alimentata acqua (C1) e nel quale viene alimentata al 10% (C2). Si può supporre che il catalizzatore così sintetizzato potrà avere performance catalitiche migliori rispetto ai catalizzatori precedentemente citati.

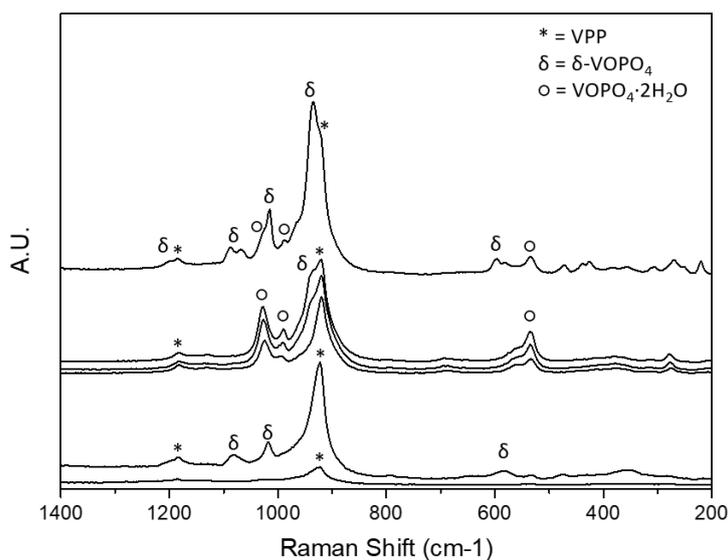


Fig. 38 Spettri Raman del campione calcinato C3

Le valutazioni fatte per il catalizzatore C3 possono considerarsi valide anche per il catalizzatore C4. In Fig. 39 sono riportati gli spettri del campione C4, ottenuto alimentando il 70% di azoto in miscela, i quali mostrano come principale fase VPP (1185, 920 cm^{-1}), assieme a fasi ossidate, quali δ -VOPO₄ (1200,1086, 1017, 590 cm^{-1}), e idrate VOPO₄·2H₂O (1036, 988, 542 cm^{-1}).

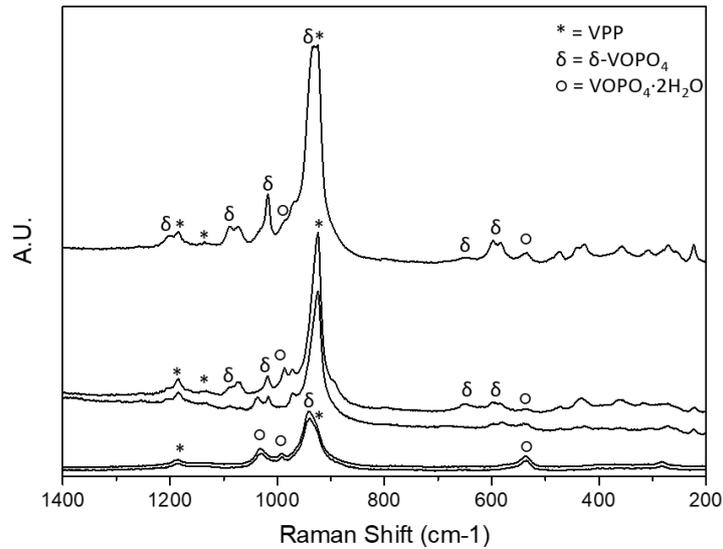


Fig. 39 Spettri Raman del campione calcinato C4

Si può ipotizzare che il campione sia meno ossidato rispetto a C3, le bande delle fasi ossidate (δ -VOPO₄ e VOPO₄·2H₂O) sono in questo caso meno intense, questa osservazione è in linea con il diffrattogramma del catalizzatore C4 presente in Fig. 35, nel quale non è stata rilevata la presenza di fase di V⁵⁺.

Il catalizzatore industriale A è principalmente costituito da VPP, sia nel *bulk* che negli strati più superficiali. Gli spettri Raman del catalizzatore A in Fig. 40 mostrano come il catalizzatore industriale sia prevalentemente costituito da (VO)₂P₂O₇ (1185, 1135, 920 cm⁻¹), e vi sia qualche traccia δ -VOPO₄ (1200, 1086, 1017, 590 cm⁻¹). Si può supporre che la presenza significativa di VPP porti ad avere prestazioni catalitiche relativamente migliori rispetto ai catalizzatori sintetizzati in laboratorio.

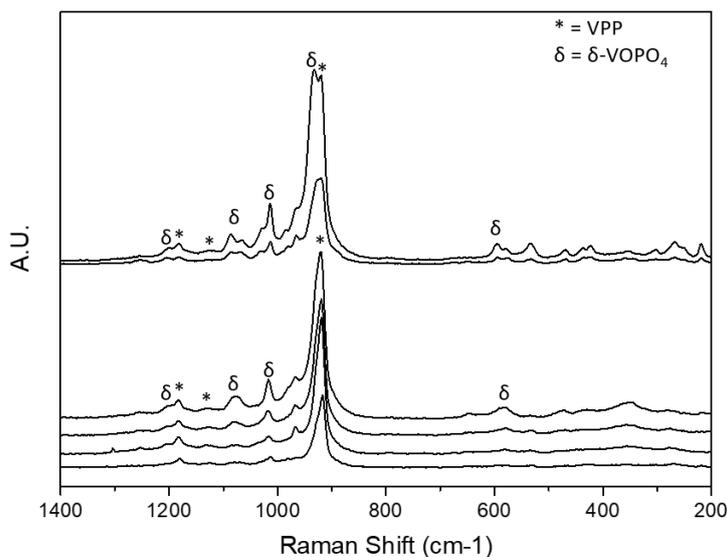


Fig. 40 Spettri Raman del catalizzatore industriale A

4.3 Test catalitici

I catalizzatori C1, C2, C3 e C4, ottenuti tramite differenti trattamenti termici, sono stati testati nell'ossidazione di *n*-butano ad anidride maleica. Al fine di valutare e confrontare l'attività dei quattro catalizzatori considerati, è stato effettuato uno studio riguardante l'effetto della temperatura sulle prestazioni catalitiche. Inoltre, come confronto per i catalizzatori sintetizzati, sono riportati i dati di caratterizzazione e catalitici del catalizzatore industriale A.

Per queste prove sono stati impostati i flussi di aria e *n*-butano in modo tale da operare al 1,7% mol/mol di idrocarburo e 17% mol/mol di ossigeno per rimanere al di fuori della campana di infiammabilità. Il rapporto tra massa di catalizzatore (g) e portata volumetrica totale ($\text{ml}\cdot\text{s}^{-1}$), definito come rapporto W/F , è stato impostato a $1,33 \text{ g s ml}^{-1}$ in tutte le prove. Il catalizzatore è inserito all'interno del reattore sotto forma di *pellets* selezionate mediante due setacci a 30 e 40 mesh.

Per valutare le capacità catalitiche, i catalizzatori sono dapprima "equilibrati", cioè mantenuti in ambiente di reazione a 400°C per un tempo sufficiente all'ottenimento di conversione di *n*-butano e resa in AM costanti. Successivamente sono state testate le loro prestazioni a 420 e 440°C .

Le performance catalitiche del catalizzatore C1, ottenuto senza alimentare acqua, sono mostrate in Fig. 41 in termini di conversione di *n*-butano e selettività dei principali prodotti di reazione, AM e CO_x (somma di CO e CO_2). Il catalizzatore è poco attivo, la conversione aumenta linearmente con la temperatura e a 440°C raggiunge un valore pari a 22%. Inoltre mostra un'elevata selettività in CO_x , maggiore del 65%, la quale diminuisce leggermente all'aumentare della temperatura, mentre la selettività in AM aumenta parallelamente con la conversione, passando da 19 a 30%. Si osserva che al crescere della temperatura le prestazioni del campione C1 migliorano: aumento in termini di attività del catalizzatore e selettività in AM. Si può ipotizzare che all'aumentare della temperatura, oltre ad aumentare la cinetica di reazione, per cui il catalizzatore è in grado di convertire maggiormente a parità di tempo di contatto, migliora anche la capacità dello stesso di generare e desorbire il prodotto, ovvero anidride maleica. Questo ragionamento suggerisce che la selettività in AM aumenta con la temperatura, ma si può supporre che oltre un certo valore di temperatura le reazioni parassite di combustione prevalgono sul desorbimento del prodotto di interesse. Dalle analisi effettuate sul catalizzatore risulta che esso è principalmente costituito da fasi ossidate VOPO_4 , le quali non sono tutte attive e/o selettive⁸⁴. È ipotizzabile che alle condizioni di reazione alle quali è sottoposto il catalizzatore, esso generi all'aumentare della temperatura fasi più selettive in AM, per cui la selettività in anidride maleica migliora con l'aumento di conversione. Non necessariamente a temperatura ambiente e al di fuori dell'ambiente di reazione il catalizzatore mostra la stessa fase che si genera nelle condizioni di reazione.

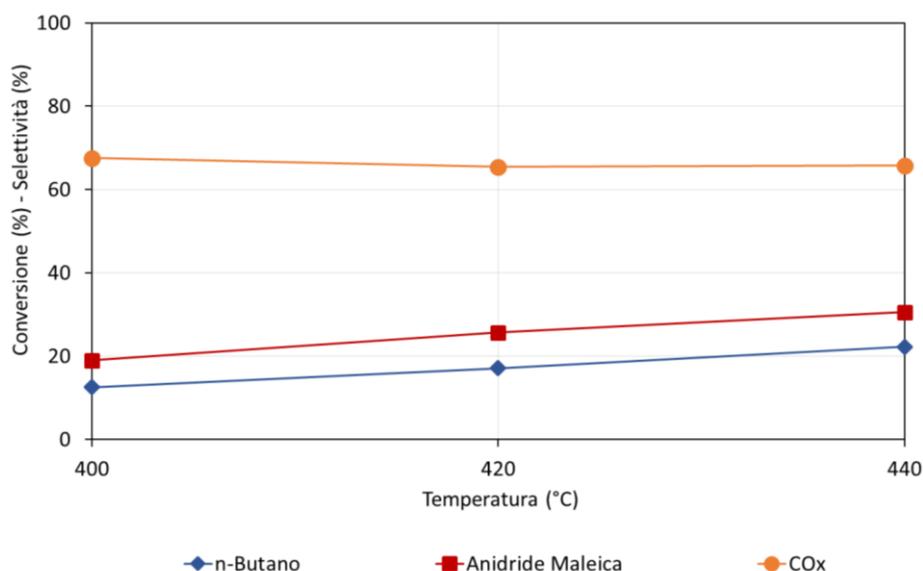


Fig. 41 Andamenti di selettività in AM e CO_x e conversione di n-butano in funzione della temperatura per il catalizzatore C1. Condizioni operative n-butano:ossigeno:inerte 1,7:17:rimanente % mol/mol; W/F 1,33 g s ml⁻¹.

In Fig. 42 sono mostrate le prestazioni in termini di selettività e conversione del catalizzatore C2, ottenuto impiegando il 10% di vapore. Gli andamenti sono assimilabili a quelli del catalizzatore C1, l'attività del catalizzatore aumenta all'aumentare della temperatura sino a raggiungere il massimo a 440°C pari a 23%. Per quanto riguarda la selettività in AM, il catalizzatore mostra performance migliori: a 400°C è pari a 35%, all'aumentare della temperatura migliora nuovamente raggiungendo il 41% a 440 °C. In questo caso l'incremento di selettività in AM con la temperatura è minore, inoltre la selettività in CO_x mostra un andamento costante pari a 52%. Osservando questi andamenti, che rispecchiano le prestazioni del catalizzatore precedentemente analizzato (C1), si può giungere alle stesse considerazioni: in funzione della temperatura la resa in AM aumenta più di quanto aumenti la conversione di n-butano, mentre la formazione di CO_x cresce parallelamente con la conversione, per cui la selettività in AM aumenta e quella di CO_x rimane costante. Probabilmente nei campioni C1 e C2 si genera una fase equivalente; inoltre, nel catalizzatore C2 è presente una fase minoritaria ossidata, ovvero δ-VOPO₄, che è più selettiva in anidride maleica, quindi la selettività di questo catalizzatore risulta essere più elevata a parità di temperatura⁸³. Infine, il catalizzatore C2 ha un'area superficiale specifica più elevata rispetto al catalizzatore C1, rispettivamente 12 e 9 m²/g, ma mostra la stessa attività. Si può supporre che questo sia dovuto alle fasi ossidate che costituiscono i due catalizzatori, nel caso di C2, il catalizzatore è caratterizzato da una specie più selettiva e meno attiva, per C1, la specie che si forma è meno selettiva ma più attiva, per cui la minore area superficiale è compensata dalla maggiore attività del catalizzatore.

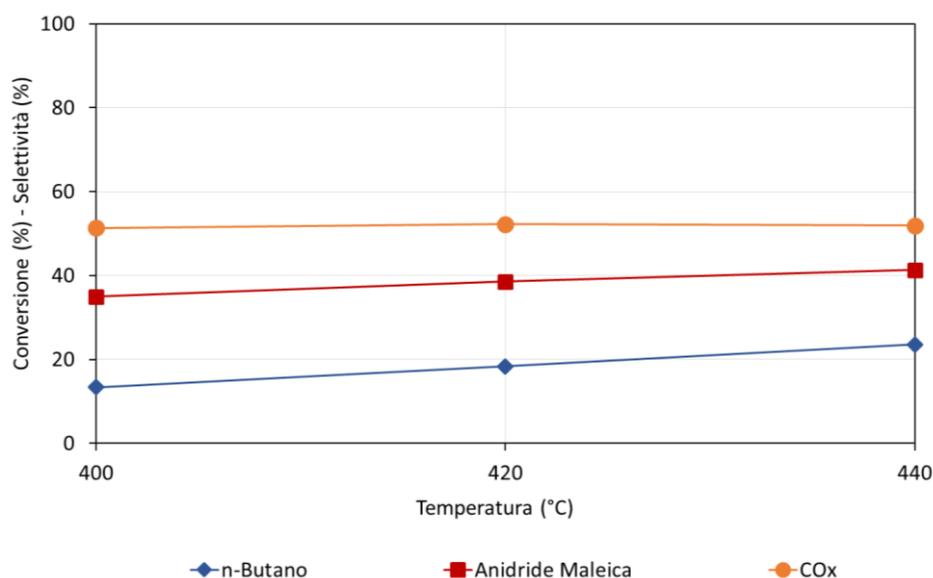


Fig. 42 Andamenti di selettività in AM e CO_x e conversione di *n*-butano in funzione della temperatura per il catalizzatore C2. Condizioni operative *n*-butano:ossigeno:inerte 1,7:17:rimanente % mol/mol; W/F 1,33 g s ml⁻¹.

La Fig. 43 mostra la conversione e la selettività del catalizzatore C3, formato trattando il precursore in atmosfera con il 70% di vapore. Le selettività di AM e CO_x presentano lo stesso andamento, in entrambi i casi hanno un massimo a 420°C, mentre la conversione di *n*-butano aumenta all'aumentare della temperatura passando da 400 a 440°C fino a raggiungere il 46%. Le prestazioni catalitiche del campione C3 sono nettamente migliori rispetto a C1 e C2, sia in termini di attività che di selettività. La conversione a 400°C è pari a 23%, all'incirca la stessa che viene raggiunta dai campioni sopra citati a 440°C, inoltre l'incremento di conversione con la temperatura è nettamente più elevato, passando da 400 a 440°C la conversione raddoppia. In questo caso, la selettività in CO_x è minore rispetto ai catalizzatori precedenti, raggiungendo al massimo il 45% a 420°C, mentre la selettività in AM è notevolmente più elevata e raggiunge circa il 60%. Le migliori performance riscontrate possono essere legate sia alla maggiore area superficiale (Tabella 3) del catalizzatore sia alla presenza di una fase più attiva e più selettiva, ovvero VPP. Per quanto riguarda la diminuzione di selettività in AM e CO_x che si osserva a 440°C, il catalizzatore probabilmente a questa temperatura desorbe intermedi di reazione prima che si formino anidride maleica e/o CO_x, questo effetto può essere legato alle fasi che possono formarsi nelle condizioni operative di reazione, che non necessariamente vengono rilevate una volta raffreddato il catalizzatore a temperatura ambiente

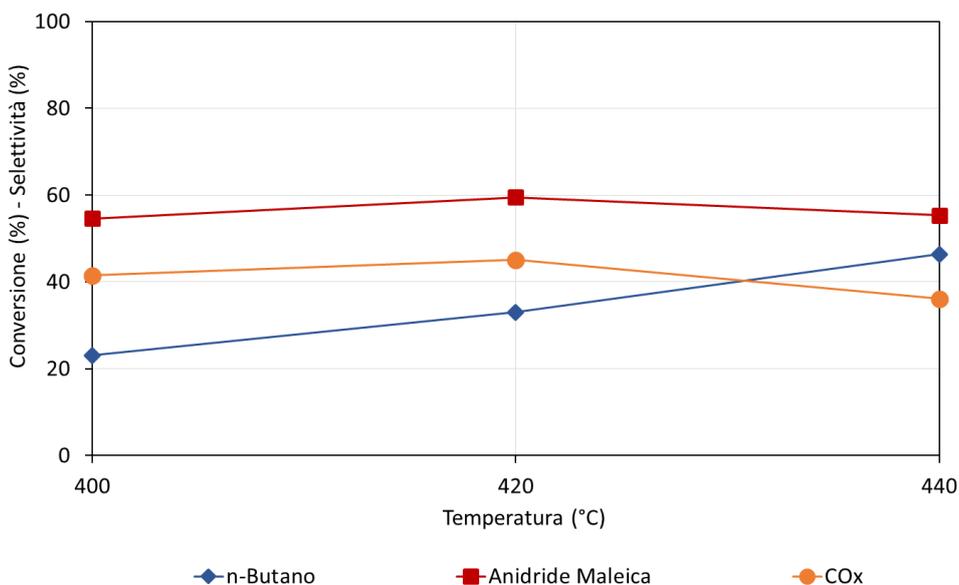


Fig. 43 Andamenti di selettività in AM e CO_x e conversione di n-butano in funzione della temperatura per il catalizzatore C3. Condizioni operative n-butano:ossigeno:inerte 1,7:17:rimanente % mol/mol; W/F 1,33 g s ml⁻¹.

Il catalizzatore C4, generato alimentando in atmosfera il 30% di aria e il 70% di azoto, è quello che mostra la maggiore attività tra i quattro catalizzatori prodotti in laboratorio (Fig. 44). A 400°C raggiunge una conversione pari al 40% fino ad arrivare al 70% a 440°C. La selettività in CO_x subisce un leggero incremento passando da 400 a 420 °C per poi mantenere lo stesso valore a 440°C pari a 40%. La selettività in AM è inizialmente elevata, poco più del 60%, per poi diminuire fino a 55% a 440°C. L'elevata attività catalitica rispetto agli altri catalizzatori analizzati può essere associata alla maggior presenza di VPP nel campione, la quale permette di raggiungere valori più elevati di conversione di idrocarburo rispetto ai catalizzatori contenenti fasi ossidate $VOPO_4$.

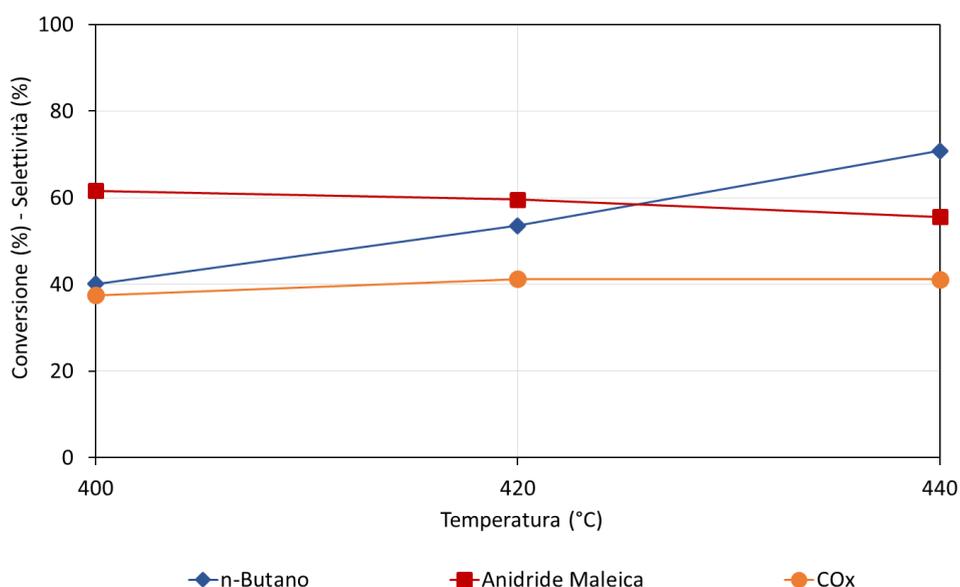


Fig. 44 Andamenti di selettività in AM e CO_x e conversione di n-butano in funzione della temperatura per il catalizzatore C4. Condizioni operative n-butano:ossigeno:inerte 1,7:17:rimanente % mol/mol; W/F 1,33 g s ml⁻¹.

Il catalizzatore industriale A, come riportato in Fig. 45, mostra un'attività più elevata rispetto ai catalizzatori prodotti in laboratorio: la conversione a 400°C è 49% e raggiunge il 79% a 440°C. Il catalizzatore è principalmente costituito da VPP, sia in fase *bulk* che negli strati superficiale, inoltre è il campione a maggiore area superficiale specifica, questi due fattori possono essere il motivo per il quale il catalizzatore A risulta essere il più attivo. In termini di selettività in AM e CO_x a 400°C, sono rispettivamente pari a 57% e 26%; all'aumentare della temperatura la selettività in anidride maleica diminuisce leggermente, mentre aumentano le reazioni di combustione, per cui a 440°C la selettività in AM raggiunge il 55% e la selettività in CO_x raggiunge il 40%.

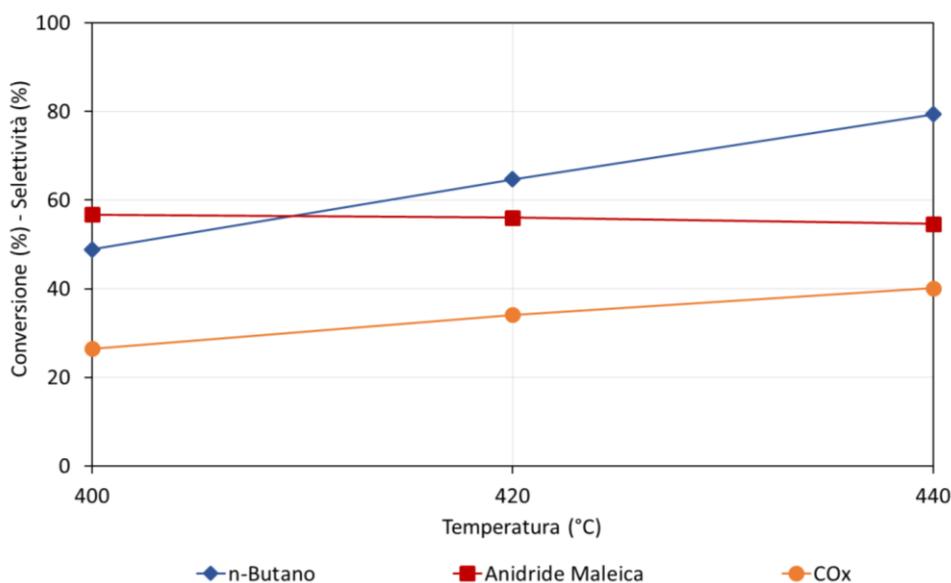


Fig. 45 Andamenti di selettività in AM e CO_x e conversione di n-butano in funzione della temperatura per il catalizzatore A. Condizioni operative n-butano:ossigeno:inerte 1,7:17:rimanente % mol/mol; W/F 1,33 g s ml⁻¹.

I dati di caratterizzazione e di test catalitici mostrano quanto è importante il trattamento termico nella formazione dei catalizzatori. I catalizzatori ottenuti impiegando un'atmosfera con una pressione parziale di O₂ più bassa, ovvero C3 e C4, mostrano prestazione migliori rispetto a quelli ottenuti con pressione parziale di O₂ più elevata, C1 e C2. In generale, i campioni soggetti ad un ambiente meno ossidante sono migliori sia in termini di conversione che di selettività. Questa diversità è plausibilmente legata non solo alle differenti fasi di cui sono costituiti i catalizzatori, ma anche alle potenziali fasi che possono formarsi in condizioni di reazione, le quali non sono state monitorate. I catalizzatori C3, C4 e A sono principalmente costituiti da VPP sia nella struttura interna che negli strati superficiali, mentre i catalizzatori C1 e C2 sono caratterizzati da fasi ossidate di V⁵⁺ VOPO₄, questo suggerisce che un elevato stato di ossidazione del vanadio sia deleterio per le prestazioni catalitiche, per cui risulta determinante nella formazione del catalizzatore la composizione dell'atmosfera del trattamento.

4.4 Caratterizzazione catalizzatori dopo reazione

4.4.1 Analisi XRD

Le analisi XRD eseguite sui catalizzatori dopo reazione sono state effettuate per valutare se durante la reazione il catalizzatore abbia subito variazioni strutturali.

In Fig. 46 sono riportati i diffrattogrammi dei catalizzatori recuperati dopo reazione. I catalizzatori sintetizzati in laboratorio hanno subito delle trasformazioni strutturali, mentre il catalizzatore industriale non ha riportato variazioni nella struttura. Nei catalizzatori C1 e C2, preparati rispettivamente senza alimentare acqua e alimentando il 10% di vapore in miscela con aria, si può apprezzare la riduzione della fase ossidata ottenuta nel trattamento di calcinazione in favore della formazione di una nuova fase ossidata e un incremento nella cristallinità della fase VPP già presente, che viene riscontrata con l'aumento di intensità dei riflessi caratteristici dello stesso. Nel caso del catalizzatore C3, preparato alimentando in miscela il 70% di vapore, oltre all'aumento della cristallinità della fase VPP si osserva la diminuzione della fase ossidata di V^{5+} . Per quanto riguarda il catalizzatore C4, ottenuto alimentando il 70% di azoto, si ha un piccolo incremento della intensità dei riflessi caratteristici del VPP, a indicare l'aumento della cristallinità della fase. Infine, il catalizzatore industriale A non ha subito variazioni evidenti.

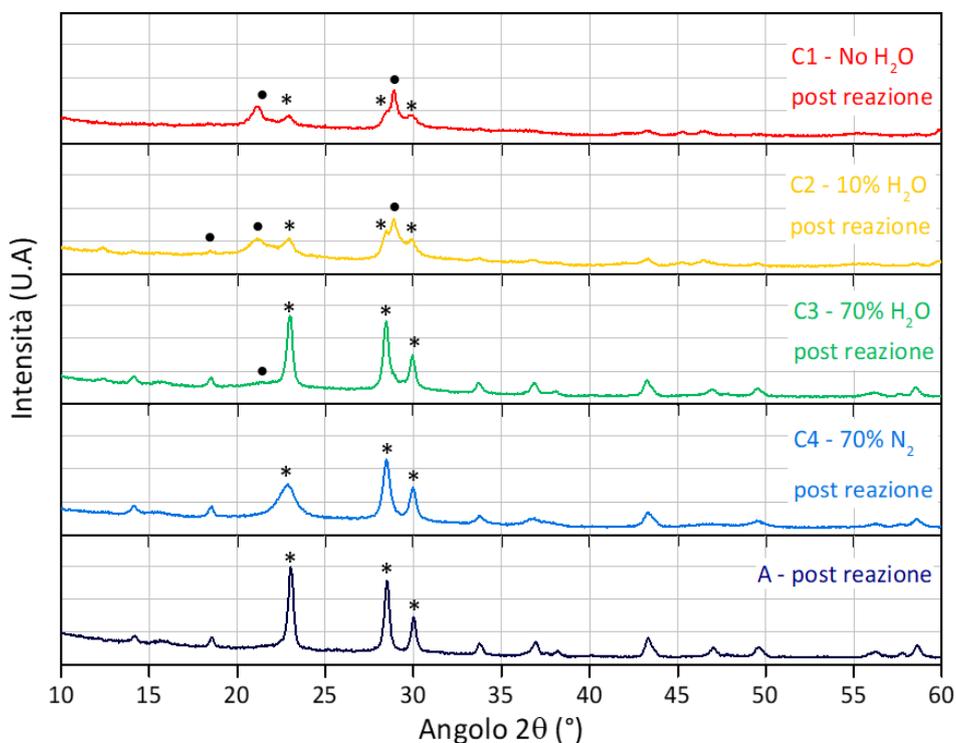


Fig. 46 Diffrattogrammi dei catalizzatori C1, C2, C3, C4 e A dopo reazione. Fasi identificate * = VPP; • = $VOPO_4$

I catalizzatori C1 e C2 sono quelli che presentano le peggiori prestazioni catalitiche e hanno performance simili. I diffrattogrammi eseguiti sui catalizzatori recuperati dopo la reazione

confermano che i due campioni presentano le stesse fasi VOPO₄ e VPP, ma differiscono nella quantità relativa delle due. I riflessi relativi al VPP del catalizzatore C2 sono relativamente più intensi rispetto a quelli presenti sul catalizzatore C1. La maggior cristallinità di VPP presente nel catalizzatore C2 probabilmente condiziona le prestazioni catalitiche del campione, permettendo di raggiungere selettività più elevate in AM. Per quanto riguarda il catalizzatore C3, nonostante presenti le stesse fasi e, entro l'errore sperimentale, la stessa selettività in AM dei catalizzatori C4 e A, raggiunge un'attività notevolmente inferiore di questi ultimi. Si può ipotizzare che la frazione di fase ossidata di V⁵⁺ ancora presente nella struttura interna del catalizzatore infici l'attività dello stesso, rendendo le performance catalitiche meno efficienti. I catalizzatori C4 e A, oltre ad avere prestazioni catalitiche simili, presentano una struttura assimilabile, la differenza di attività può essere legata alla minore area superficiale specifica del campione preparato in laboratorio. Infine è importante considerare che il catalizzatore A è stato trattato in un calcinatore in scala industriale e in condizioni che difficilmente possono essere replicate in scala di laboratorio, questo è un fattore che contribuisce a differenziare le prestazioni del catalizzatore industriale da quelli di laboratorio.

4.4.2 Analisi Raman

Nelle immagini Fig. 47 e Fig. 48 sono raccolti gli spettri Raman effettuati rispettivamente sui catalizzatori C1 e C2. Si può osservare come i catalizzatori a temperatura ambiente, alla quale sono state effettuate le analisi, mostrino le stesse bande caratteristiche (1038, 928, 578, 540 cm⁻¹) relative alla fase ossidata di V⁵⁺, α_I-VOPO₄. Nei campioni scaricati non si osserva la presenza di fase idrata VOPO₄·2H₂O, né vi sono evidenti tracce di VPP, presenti nei campioni calcinati (vedi Fig. 36 e Fig. 37). Si può supporre che la fase idrata, durante la permanenza in condizioni di reazione, si sia convertita in fase α_I e che le bande di quest'ultima vadano a coprire la banda tipica del VPP a circa 920 cm⁻¹, la quale può essere presente in tracce. I due catalizzatori hanno la stessa attività, ma differenti selettività, eseguendo analisi *ex-situ* dopo reazione, l'unica differenza apprezzabile è nel diffrattogramma XRD dei due campioni (Fig. 46) in cui si nota una maggiore intensità dei riflessi tipici del VPP, per cui una cristallinità maggiore di questa fase. Non è da escludere che in condizione di reazione si verificano delle trasformazioni strutturali superficiali condizionate dalla fase *bulk* del catalizzatore, che porta alla formazione di una fase più selettiva e meno attiva nel caso del catalizzatore C2, mentre nel caso del catalizzatore C1 la minor area superficiale specifica è compensata da una fase più attiva ma meno selettiva⁸³.

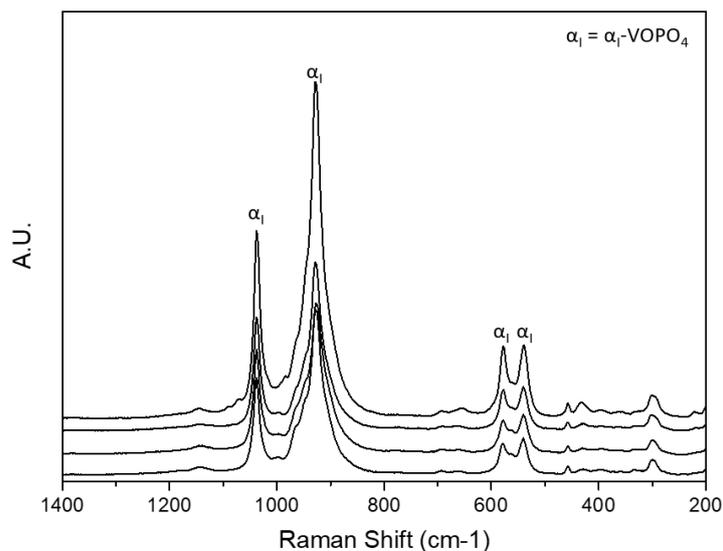


Fig. 47 Spettri Raman del catalizzatore C1 dopo reazione

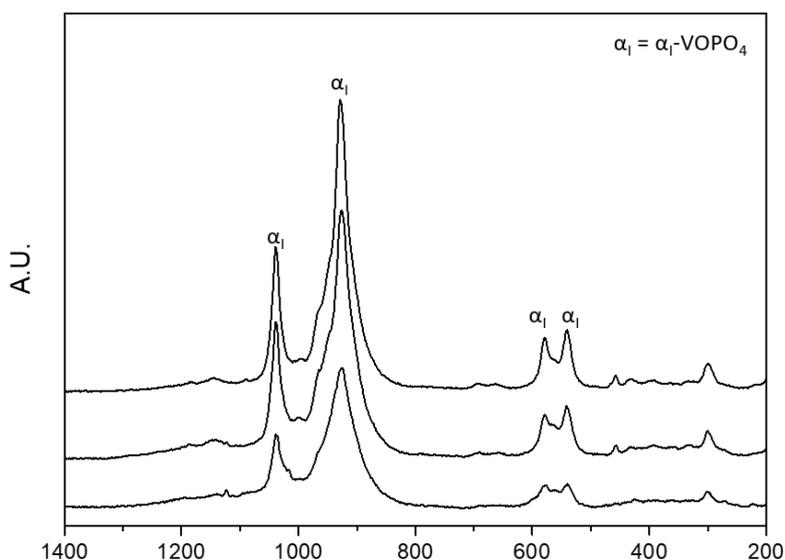


Fig. 48 Spettri Raman del catalizzatore C2 dopo reazione

In Fig. 49 sono presenti gli spettri relativi al catalizzatore C3 dopo reazione. Gli stati superficiali sono prevalentemente costituiti da fasi ossidate quali δ -VOPO₄ (1200, 1086, 1017, 590 cm⁻¹) e α_1 -VOPO₄ (1038, 928, 578, 540 cm⁻¹), inoltre si può notare una banda poco intensa a 1185 tipica del VPP. Come detto in precedenza, può essere che il VPP sia presente in tracce e che la banda tipica a 920 cm⁻¹ sia sovrapposta alla intensa banda della fase α_1 . Nuovamente si può notare la scomparsa della fase idrata superficiale VOPO₄·2H₂O (Fig. 38) e comparsa di bande intense di fase α_1 (Fig. 38). In questo caso è ipotizzabile che le migliori prestazioni catalitiche del catalizzatore C3, ottenuto alimentando il 70% di vapore in atmosfera, siano legate a diversi fattori: dopo reazione mostra una fase *bulk* prevalentemente costituita da VPP (Fig. 46) e come fase superficiale oltre alla fase α_1 è presente anche δ -VOPO₄, fase più selettiva, inoltre tra i catalizzatori prodotti in laboratorio è quello che possiede

l'area superficiale maggiore. Tutte queste caratteristiche contribuiscono a migliorare le prestazioni catalitiche del campione, sia in termini di attività che di selettività.

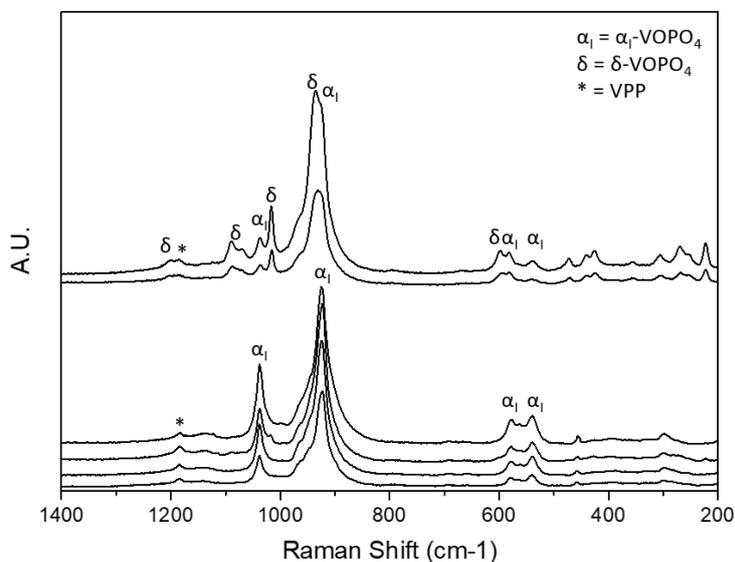


Fig. 49 Spettri Raman del catalizzatore C3 dopo reazione

Per quanto riguarda il catalizzatore C4, ottenuto alimentando il 70% di azoto, gli spettri Raman sono riassunti in Fig. 50. La fase maggiormente rilevata è la fase ossidata di V^{5+} , α_1 -VOPO₄ (1038, 928, 578, 540 cm⁻¹), ma si può notare la presenza di una banda a 1187 cm⁻¹ relativa alla fase VPP. Di nuovo, l'intensa banda caratteristica della fase α_1 può andare a coprire la banda tipica del VPP a 920 cm⁻¹. Seguendo il ragionamento precedentemente esposto, la fase α_1 sembra andare a sostituire la fase idratata VOPO₄·2H₂O negli strati superficiali del catalizzatore. La maggior attività mostrata dal catalizzatore C4 rispetto al C3, nonostante quest'ultimo sia dotato di una maggiore area superficiale, può essere legata alla una presenza relativamente maggiore di VPP sulla superficie del catalizzatore. Un altro fattore, che può influire sulla minore attività del catalizzatore C3 rispetto al C4, è la presenza di fase ossidata V^{5+} nella fase *bulk*, che ne può peggiorare le prestazioni catalitiche.

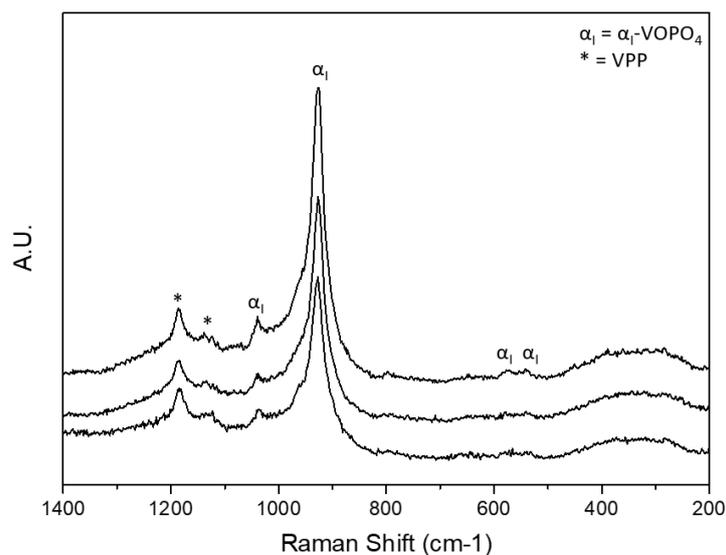


Fig. 50 Spettri Raman del catalizzatore C4 dopo reazione

In Fig. 51 sono riportati gli spettri del catalizzatore industriale A. Si può osservare la presenza maggioritaria di fase VPP (1187, 1135, 920 cm^{-1}) e tracce di fase α_1 -VOPO₄ (1038, 578, 540 cm^{-1}). Il campione industriale prima della reazione presenta VPP e fase ossidata δ -VOPO₄ (Fig. 40), mentre dopo la reazione VPP risulta essere la fase predominante. Il catalizzatore A è quello che ha mostrato le migliori prestazioni catalitiche, oltre alla maggiore area superficiale specifica, è quello che possiede la maggiore cristallinità di VPP nella struttura interna, così come, da analisi *ex-situ*, mostra quasi esclusivamente VPP negli strati superficiali.

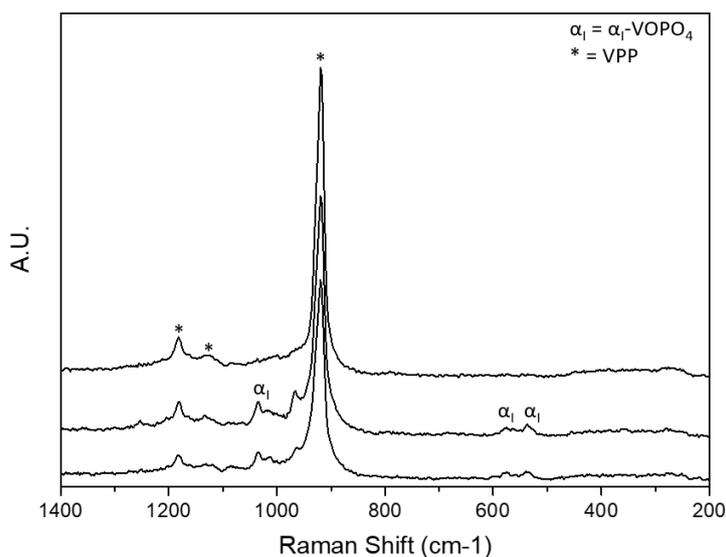


Fig. 51 Spettri Raman del catalizzatore A dopo reazione

5 Conclusioni

Il lavoro di tesi si è principalmente focalizzato nell'approfondire il ruolo che ha l'atmosfera di calcinazione nel trattamento termico che porta il precursore $(VO)HPO_4 \cdot 0,5H_2O$ a trasformarsi in $(VO)_2P_2O_7$, e valutare le prestazioni catalitiche dei catalizzatori ottenuti.

Il precursore industriale, fornito da POLYNT SpA, è stato sottoposto a differenti trattamenti termici e i catalizzatori così ottenuti sono stati caratterizzati e testati in un impianto di laboratorio operante in fase gas per la sintesi di anidride maleica a partire da *n*-butano.

Durante la calcinazione avvengono due fenomeni paralleli: la rimozione dei residui carboniosi, rimasti intrappolati nella struttura del precursore, sotto forma di CO_2 e H_2O , che determina lo stato di ossidazione finale del catalizzatore e la trasformazione dello stesso precursore in VPP, attraverso fenomeni di disidratazione.

Osservando i diffrattogrammi e gli spettri Raman, si può apprezzare come la diversa composizione dell'atmosfera di calcinazione porti ad avere catalizzatori caratterizzati da diverse strutture. In particolare, l'acqua agisce come promotore della cristallinità: è ipotizzabile che la liberazione di H_2O sia tamponata dal vapore presente in ambiente di calcinazione favorendo una ricristallizzazione del campione più lenta e efficace. Inoltre, l'acqua ha una azione diluente, andando a limitare la capacità ossidante della miscela impiegata nella calcinazione, influenzando in questo modo lo stato di ossidazione che assume il catalizzatore alla fine del trattamento.

I dati ottenuti sia di caratterizzazione che di test catalitici mostrano quanto è importante il trattamento termico nella formazione dei catalizzatori. Si può apprezzare come i catalizzatori ottenuti impiegando un'atmosfera con una pressione parziale di O_2 più bassa, ovvero C3 e C4, mostrino prestazioni migliori rispetto a quelli ottenuti con pressione parziale di O_2 più elevata, C1 e C2. In generale, i campioni ottenuti in ambiente meno ossidante sono migliori sia in termini di conversione che di selettività. Questa diversità è plausibilmente legata non solo alle differenti fasi di cui sono costituiti i catalizzatori, ma anche alle potenziali fasi che possono formarsi in condizioni di reazione. I catalizzatori C3, C4 e A sono principalmente costituiti da VPP sia nella struttura interna che negli strati superficiali, mentre i catalizzatori C1 e C2 sono caratterizzati da fasi ossidate di $V^{5+} VOPO_4$, questo suggerisce che un elevato stato di ossidazione del vanadio sia deleterio per le prestazioni catalitiche, per cui risulta essere determinante nella formazione del catalizzatore la composizione dell'atmosfera del trattamento.

6 Bibliografia

- 1 <https://echa.europa.eu/it/substance-information/-/substanceinfo/100.003.247>).
- 2 maleic-anyhydride-chemical-economics-handbook @ ihsmarket.com.
- 3 M. Acid, M. Abhydride, K. Carr and M. Veracruz, 2017, 1–13.
- 4 A. R. Gokul, R. V Savanur and P. K. Ghosh, 2011, 17.
- 5 E. E. Agency, *Air quality in Europe - 2018 report*, 2019.
- 6 . F. Trifirò, G. Centi, F. Cavani, *Sel. Oxid. by Heterog. Catal. Springer US, Boston, MA*.
- 7 N. Ballarini, F. Cavania, C. Cortelli, S. Ligi, F. Pierelli, F. Trifirò, C. Fumagalli, G. Mazzoni and T. Monti, *Top. Catal.*, 2006, **38**, 147–156.
- 8 G. Pavarelli, V. Ochoa, A. Caldarelli and F. Puzzo, 2015, 2250–2259.
- 9 G. Pavarelli, *‘THE SYNTHESIS OF MALEIC ANHYDRIDE: STUDY OF A NEW PROCESS AND IMPROVEMENT OF THE INDUSTRIAL CATALYST’ Tesi di Dottorato in Chimica Industriale, Ciclo XXVII, Università degli Studi di Bologna*, 2015.
- 10 F. Cavani and F. Trifirò, *Appl. Catal. A, Gen.*, 1992, **88**, 115–135.
- 11 G. Centi, *Catal. Today*, 1993, **16**, 5–26.
- 12 N. F. Dummer, J. K. Bartley and G. J. Hutchings, *Vanadium Phosphate Materials as Selective Oxidation Catalysts*, Elsevier Inc., 1st edn., 2011, vol. 54.
- 13 F. Trifirò and R. K. Grasselli, *Top. Catal.*, 2014, **57**, 1188–1195.
- 14 F. Cavani, A. Colombo, E. Giuntoli, F. Trifiro, P. Vazquez and P. V. T, *Adv. Catal. Nanostructured Mater.*, 1996, 43–61.
- 15 E. A. Lombardo, C. A. Sánchez and L. M. Cornaglia, *Catal. Today*, 1992, **15**, 407–418.
- 16 L. Griesel, J. K. Bartley, R. P. K. Wells and G. J. Hutchings, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2004, **220**, 113–119.
- 17 J. W. Johnson, D. C. Johnston, A. J. Jacobson and J. F. Brody, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 8123–8128.
- 18 L. M. Cornaglia, C. Caspani and E. A. Lombardo, *Appl. Catal.*, 1991, **74**, 15–27.
- 19 S. Albonetti, F. Budi, G. Mazzoni, F. Cavani, S. Ligi, F. Pierelli and F. Trifirò, *Stud. Surf. Sci.*

- Catal.*, 2001, 141–146.
- 20 C. C. Torardi and J. C. Calabrese, *Inorg. Chem.*, 1984, **23**, 1308–1310.
- 21 C. C. Torardi and Z. G. Li, 1995, **358**, 349–358.
- 22 . G. Mazzoni, G. Stefani, F. Cavani, *US Pat. 5,847,163*.
- 23 E. Bordes and P. Courtine, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1985, 294–296.
- 24 E. Bordes and P. Courtine, *J. Catal.*, 1979, **57**, 236–252.
- 25 . I. Matsuura, M. Yamazaki, *Centi F. Trifiro' (Editors),), New Dev. Sel. Oxid.*, 1990, **55**, 563–572.
- 26 . Jerry R. Ebner, Michael R. Thompson, R.K. Grasselli A.W. Sleight (Editors), *Struct. Sel. Relationships Heterog. Catal.*, 1991, 31–42.
- 27 F. Cavani, G. Centi, I. Manenti and F. Trifiro, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1985, **24**, 221–226.
- 28 . F. Garbassi, J.C.J. Bart, F. Montino, G. Petrini, *Appl. Catal.*, 1985, **16**, 271–287.
- 29 P. Ruiz, P. Bastians, L. Caussin, R. Reuse, L. Daza, D. Acosta and B. Delmon, *Catal. Today*, 1993, **16**, 99–111.
- 30 F. Cavani, F. Trifiro, *Chemtech*, 1994, **24:4**, 18–25.
- 31 . H. Morishige, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe, *Chem. Lett.*, 1990, 1513–1516.
- 32 G. J. Hutchings, A. Desmartin-Chomel, R. Olier and J.-C. Volta, *Nature*, 1994, **368**, 41–45.
- 33 U. Rodemerck, B. Kubias, H. W. Zanthoff and M. Baerns, *Appl. Catal. A Gen.*, 1997, **153**, 203–216.
- 34 U. Rodemerck, B. Kubias, H. W. Zanthoff, G. U. Wolf and M. Baerns, *Appl. Catal. A Gen.*, 1997, **153**, 217–231.
- 35 G. J. Hutchings, C. J. Kiely, M. T. Sananes-Schulz, A. Burrows and J. C. Volta, *Catal. Today*, 1998, **40**, 273–286.
- 36 E. S. P. B. V, 1993, **16**, 27–38.
- 37 G. W. Coulston, S. R. Bare, H. Kung, K. Birkeland, G. K. Bethke, R. Harlow, N. Herron and P. L. Lee, *Science (80-.)*, 1997, **275**, 191–193.

- 38 P. L. Gai, K. Kourtakis, D. R. Coulson and G. C. Sonnichsen, *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**, 9916–9925.
- 39 R. Mallada, S. Sajip, C. J. Kiely, M. Menéndez and J. Santamaría, *J. Catal.*, 2000, **196**, 1–7.
- 40 S. Mota, M. Abon, J. C. Volta and J. A. Dalmon, *J. Catal.*, 2000, **193**, 308–318.
- 41 V. V. Guliants, *Catal. Today*, 1999, **51**, 255–268.
- 42 R. A. OVERBEEK, P. A. WARRINGA, M. J. D. CROMBAG, L. M. VISSER, A. J. VAN DILLEN and J. W. GEUS, *Appl. Catal. A Gen.*, 1996, **27**, 209–230.
- 43 R. A. Overbeek, A. R. C. J. Pekelharing, A. J. Van Dillen and J. W. Geus, *Appl. Catal. A Gen.*, 1996, **135**, 231–248.
- 44 M. Ruitenbeek, R. A. Overbeek, A. J. van Dillen, D. C. Koningsberger and J. W. Geus, *Recl. des Trav. Chim. des Pays-Bas*, 1996, **115**, 519–524.
- 45 M. Nakamura, K. Kawai and Y. Fujiwara, *J. Catal.*, 1974, **34**, 345–355.
- 46 M. J. Ledoux, C. Crouzet, C. Pham-Huu, V. Turines, K. Kourtakis, P. L. Mills and J. J. Lerou, *J. Catal.*, 2001, **203**, 495–508.
- 47 M. J. LEDOUX, S. HANTZER, C. P. H. CUONG PHAM HUU, J. GUILLE and M.-P. DESANEAUX, *J. Catal.*, 1988, **114**, 176–185.
- 48 G. J. Hutchings, *Catal. Today*, 1993, **16**, 139–146.
- 49 D. Ye, A. Satsuma, T. Hattori and Y. Murakami, *Appl. Catal.*, 1991, **69**, 5–9.
- 50 D. Ye, M. Fu, L. Tian, H. Liang, T. Rong, S. Cheng and X. Pang, *Res. Chem. Intermed.*, 2003, **29**, 271–284.
- 51 梁红(Hong Liang), 叶代启(Dai-Qi Ye) and 林维明(Wei-Ming Lin), 雲南大學學報 (自然科學版) , 2006, **28**, 68–72.
- 52 S. Sajip, J. K. Bartley, A. Burrows, C. Rhodes, J. C. Volta, C. J. Kiely and G. J. Hutchings, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, **3**, 2143–2147.
- 53 S. Shen, J. Zhou, F. Zhang, L. Zhou and R. Li, *Catal. Today*, 2002, **74**, 37–43.
- 54 Y. Kamiya, Y. Kijima, T. Ohkura, A. Satsuma and T. Hattori, *Appl. Catal. A Gen.*, 2003, **253**, 1–13.

- 55 L. Sartoni, J. K. Bartley, R. P. K. Wells, C. J. Kiely, J. C. Volta and G. J. Hutchings, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2004, **220**, 85–92.
- 56 A. Caldarelli, M. A. Bañares, C. Cortelli, S. Luciani and F. Cavani, *Catal. Sci. Technol.*, 2014, **4**, 419–427.
- 57 V. V. Guliants, J. B. Benziger, S. Sundaresan and I. E. Wachs, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2000, **130**, 1721–1726.
- 58 A. M. Duarte de Farias, W. A. De Gonzalez, P. G. Pries de Oliveira, J. G. Eon, J. M. Herrmann, M. Aouine, S. Loridant and J. C. Volta, *J. Catal.*, 2002, **208**, 238–246.
- 59 . F. Cavani, C. Fumagalli, F. Ghelfi, C. Mazzoni, F. Pierelli, to Lonza, *EP1663482 B1 Patent*, 2005.
- 60 . M. S. Haddad, R. A. Gustaferrero, to Ineos, *US20130102455 A1*, 2013.
- 61 I. Mastuura, T. Ishimura, S. Hayakawa and N. Kimura, *Catal. Today*, 1996, **28**, 133–138.
- 62 V. V Guliants, J. B. Benziger, S. Sundaresan, I. E. Wachs and A. M. Hirt, *Catal. Letters*, 1999, **62**, 87–91.
- 63 P. A. Agaskar, R. K. Grasselli, D. J. Buttrey and B. White, *3rd World Congr. Oxid. Catal.*, 1997, 219–226.
- 64 M. Eichelbaum, R. Stößer, A. Karpov, C. K. Dobner, F. Rosowski, A. Trunschke and R. Schlögl, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 1302–1312.
- 65 P. . Pries de Oliveira, J. . Eon, M. Chavant, A. . Riché, V. Martin, S. Caldarelli and J. . Volta, *Catal. Today*, 2000, **57**, 177–186.
- 66 P. Mars and D. W. van Krevelen, *Chem. Eng. Sci.*, 1954, **3**, 41–59.
- 67 F. Trifirò, *Catal. Today*, 1993, **16**, 91–98.
- 68 B. K. Hodnett, B. Delmon, *Appl. Catal.*, 1985, **15**, 141–150.
- 69 G. Centi, G. Fornasari and F. Trifirò, *J. Catal.*, 1984, **89**, 44–51.
- 70 S. Albonetti, F. Cavani and F. Trifirò, *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, 1996, **38**, 413–438.
- 71 A. Chierogato, J. M. López Nieto and F. Cavani, *Coord. Chem. Rev.*, 2015, **301–302**, 3–23.
- 72 D. J. Thompson, I. M. Ciobîca, B. K. Hodnett, R. A. Van Santen and M. O. Fanning, *Surf. Sci.*,

- 2003, **547**, 438–451.
- 73 D. J. Thompson, I. M. Ciobîcă, B. K. Hodnett, R. A. Van Santen and M. O. Fanning, *Catal. Today*, 2004, **91–92**, 177–180.
- 74 H. S. Horowitz, C. M. Blackstone, A. W. Sleight and G. Teufer, *Appl. Catal.*, 1988, **38**, 193–210.
- 75 . F. Cavani, F. Trifirò, *Appl. Catal.*, 1997, **157**, 195–221.
- 76 V. A. Zazhigalov, J. Haber, J. Stoch, A. I. Pyatnitskaya, G. A. Komashko and V. M. Belousov, *Appl. Catal. A, Gen.*, 1993, **96**, 135–150.
- 77 P. L. Gai and K. Kourtakis, *Science (80-.)*, 1995, **267**, 661–663.
- 78 Pratibha L. Gai, *Top. Catal.*, 1999, **8**, 97–113.
- 79 M. R. Thompson and J. R. Ebner, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1992, **72**, 353–362.
- 80 . M. Abon, K. E. Bere, A. Tuel, P. Delichre, *J. Catal.*, 1995, **156**, 28–36.
- 81 K. Aït-Lachgar, A. Tuel, M. Brun, J. M. Herrmann, J. M. Krafft, J. R. Martin, J. C. Volta and M. Abon, *J. Catal.*, 1998, **177**, 224–230.
- 82 P. A. Agaskar, L. De Caul and R. K. Grasselli, *Catal. Letters*, 1994, **23**, 339–351.
- 83 F. Cavani, D. De Santi, S. Luciani, A. Löfberg, E. Bordes-Richard, C. Cortelli and R. Leanza, *Appl. Catal. A Gen.*, 2010, **376**, 66–75.
- 84 Y. Zhanglin, M. Forissier, R. P. Sneed, J. C. Vedrine and J. C. Volta, *J. Catal.*, 1994, **145**, 256–266.